

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ**  
**MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2024. Т. 27, № 4. С. 295—305.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202407.606

УДК 621.315:66.065.5

## Направленная кристаллизация твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

© 2024 г. В. Г. Косушкин✉, С. И. Супельняк, Е. Н. Коробейникова✉, В. И. Стрелов

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Российская Федерация*

✉ Авторы для переписки: vic\_kos@mail.ru; enkorob@mail.ru

**Аннотация.** Технологические достижения за последние два–три десятилетия дают возможность получить монокристаллы Ge—Si как с переменным, так и постоянным аксиальным составом во всем непрерывном ряду твердых растворов, и тем самым обеспечить потребности в этом материале для научных исследований. Однако для рентабельности получения слитков твердых растворов в промышленных масштабах требуется полная автоматизация технологии выращивания монокристаллов Ge—Si на базе методов бестигельной зонной плавки и Чохральского. В случае применения этих методов, возможность достижения высоких градиентов температуры у фронта кристаллизации позволяет обеспечить рост совершенных монокристаллов при существенно более высоких скоростях кристаллизации расплава.

В результате анализа опубликованных результатов исследований по получению твердых растворов германий—кремний оценены возможности развития технологии получения однородных кристаллов методами направленной кристаллизации расплавов.

Установлено, что твердые растворы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , обогащенные Ge, изучены недостаточно и требуют проведения фундаментальных исследований в связи с перспективным практическим применением. Предложена конструкция модифицированной установки для синтеза материалов с заданным составом и однородным распределением второго компонента по длине слитка при уровнях легирования менее 1 %.

Разработанные в ходе выполнения исследования тепловые узлы позволили обеспечить тепловые режимы, благоприятные для образования твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Результаты энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа свидетельствуют о вхождении кремния в поликристаллическую матрицу германия и распределении по всей длине кристалла.

**Ключевые слова:** монокристаллы, германий, кремний, направленная кристаллизация

**Благодарности:** Работа произведена в рамках выполнения Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

**Для цитирования:** Косушкин В.Г., Супельняк С.И., Коробейникова Е.Н., Стрелов В.И. Направленная кристаллизация твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2024; 27(4): 295—305. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202407.606>

# Directional crystallization of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ solid solutions

V. G. Kosushkin✉, S. I. Supelnyak, E. N. Korobeinikova✉, V. I. Strelov

*National Research Centre "Kurchatov Institute",  
1 Kurchatov Sq., Moscow 123182, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: vic\_kos@mail.ru; enkorob@mail.ru*

**Abstract.** As a result of the analysis of the published results of studies on obtaining solid solutions of germanium – silicon, the possibilities of developing the technology of obtaining homogeneous crystals by methods of directional crystallization of melts are estimated.

Technological capabilities achieved in the last two or three decades make it possible to obtain Ge–Si single crystals with both variable and constant axial composition in the entire continuous series of solid solutions, and thereby meet the needs of scientific research. However, for the profitability of obtaining ingots of solid solutions on an industrial scale, complete automation of the technology of growing Ge–Si single crystals based on the methods of crucibleless zone melting and Czochralski is required. In the case of using these methods, the possibility of achieving high temperature gradients at the crystallization front allows for the growth of perfect single crystals at significantly higher rates of melt crystallization.

It was established that  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  solid solutions enriched with Ge have not been sufficiently studied and require fundamental research in connection with promising practical application. A design of a modified setup is proposed that allows for the synthesis of materials with a given composition and uniform distribution of the second component along the length of the ingot at alloying levels of less than 1%. The thermal units developed during the study allowed for thermal conditions favorable for the formation of the  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  solid solution. The results of energy dispersive X-ray microanalysis indicate the incorporation of silicon into the polycrystalline germanium matrix and its distribution along the entire length of the crystal.

**Keywords:** single crystals, germanium, silicon, directional crystallization

**Acknowledgments:** The work was carried out within the framework of the State assignment of the National Research Centre “Kurchatov Institute”.

**For citation:** Kosushkin V.G., Supelnyak S.I., Korobeinikova E.N., Strelov V.I. Directional crystallization of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  solid solutions. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(4): 295–305. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202407.606>

## Введение

Интерес к монокристаллам германий—кремний в середине XX в. был связан с потребностями развивающимися в то время направлениями электроники, —производством фотоприемников и элементов солнечных батарей, СВЧ–электроники [1—15]. В обзоре [1] отмечается, что в результате исследования системы кремний—германий и технологических разработок ведущих мировых компаний были заложены основы развития беспроводных систем для устройств глобальной системы позиционирования (GPS), мобильного телевидения, беспроводного широкополосного интернета и мобильной телефонной связи. Лидировавшая в этой области в 90–е годы XX в. компания IBM достигла высоких производственных результатов на основе созданных технических решений, защищенных патентами. В это время были подготовлены тех-

нические решения в области термоэлектричества на основе сплавов кремний—германий, которые оказались экономически более выгодными для производства, экологичны и безвредны при использовании, по сравнению с токсичным теллуридом висмута, используемым для аналогичных целей. Однако существенно более низкая величина запрещенной зоны у твердых растворов германий—кремний по сравнению с кристаллами полупроводниковых соединений (арсенида галлия, нитрида галлия, карбида кремния) и относительно невысокая подвижность носителей заряда снизили конкурентную привлекательность твердых растворов германий—кремний для массового применения в производстве СВЧ–изделий и оптоэлектронных приборов. Однако материал оказался удобным в качестве модельного в исследованиях формирования кристаллов твердых растворов полупроводников, результаты которых позволяют не только вери-

фицировать предлагаемые модели, но и прогнозировать особенности кристаллизации в различных вариантах аппаратурной реализации.

В 1939 г. Штерном и Клеммом [цит.: по 1] описано образование непрерывного ряда твердых растворов замещения в системе кремний—германий. Термонд определил, что равновесный коэффициент распределения для кремния при кристаллизации германия из его расплава с небольшими добавками кремния равен 5,5. Величина этого параметра для германия при кристаллизации расплавов кремния составляет 0,33 [цит.: по 15]. Было также определено, что взаимная диффузия атомов Si и Ge в их твердых растворах происходит очень медленно и коэффициенты диффузии этих элементов близки к коэффициентам самодиффузии Si и Ge. Следует отметить, что коэффициенты самодиффузии Si и Ge почти на два порядка ниже коэффициентов диффузии наиболее медленно диффундирующих атомов примесей в этих материалах. В то же время, диффузия атомов Si и Ge в жидкой фазе при температурах близких к расплавлению их растворов происходила достаточно быстро, со скоростью более характерной для жидкостей. В приближении модели виртуальной среды для бинарных систем коэффициенты диффузии кремния и германия в их расплавах принимают линейно изменяющиеся с составом расплава между их значениями в кремнии ( $6 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) и германии ( $3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с) [14]. Кристаллы германий—кремний, являясь растворами замещения, имели такую же структуру, как и их составные компоненты. В свободных атомах германия и кремния наиболее устойчивыми конфигурациями внешних оболочек являются  $(4s)^2(4p)^2$  и  $(3s)^2(3p)^2$  соответственно. Спины  $p$ -электронов в обоих атомах параллельны, поэтому их основное состояние является триплетным. При сближении атомов, приводящем к образованию твердого тела, имеет место перераспределение валентных электронов и гибридизация  $s$ - и  $p$ -оболочек в  $sp^3$ -состояние. В этом состоянии атомы имеют четыре неспаренных электрона и могут принять участие в четырех гомеоплярных связях подобно ковалентным связям углерода. Электроны размещаются на связях парами, при этом суммарный спин каждой пары электронов равен нулю.

Как видно из данных, представленных в разных источниках, свойства твердых растворов германий—кремний изучены достаточно подробно и нашли подтверждение в независимых исследованиях. Однако существуют расхождения в полученных экспериментальных результатах по зависимости свойств твердых растворов германий—кремний от методов их получения. Это позволяет определить цели данной работы — оценка современного состояния технологии получения кристаллов твердых растворов германий—крем-

ний методами направленной кристаллизации и исследование особенностей кристаллизации расплавов германия с кремнием при малых градиентах температуры у фронта кристаллизации в расплавах, содержащих менее 1 % кремния. Эта область формирования твердых растворов изучена недостаточно, а актуальность исследования определяется перспективностью применения таких кристаллов в СВЧ-приборах.

### Состояние технологии выращивания монокристаллов твердых растворов Ge—Si из расплава

Большинство полупроводниковых кристаллов выращивают из расплава в качестве исходного материала для производства подложек, на которых формируют различные приборные структуры. Основными задачами технологии выращивания полупроводниковых твердых растворов из расплава являются обеспечение монокристалличности материала с заданными электрофизическими параметрами при относительно низкой стоимости их производства.

Согласно принятой в настоящее время классификации, методы выращивания кристаллов из расплава разделены на два класса — консервативные и неконсервативные. В основу такого разделения положен критерий постоянства суммарного количества материала в жидкой и закристаллизовавшейся фазе. Если суммарное количество материала в этих двух фазах при кристаллизации постоянно, то такой метод относится к классу консервативных, если непостоянно — неконсервативных методов. К числу консервативных методов кристаллизации относятся классические методы: Чохральского, Бриджмена и медленного охлаждения в градиенте температуры. К неконсервативным относятся: метод зонной плавки и методы, в которых используются операции, связанные с дополнительным подпитыванием расплава в процессе его кристаллизации. Следует отметить, что в конце XX — начале XXI в. достигнуты значимые результаты в выращивании и легировании монокристаллов Ge—Si как консервативными, так и неконсервативными методами. Сравнение параметров полученных образцов показало преимущество традиционного метода Чохральского, использованного различными авторами (см., например, [15—28]). В работе [17] изложены результаты экспериментов по выращиванию кристаллов германий—кремний на кремниевую затравку ориентации [001] во всем непрерывном ряду твердых растворов.

В работе [3] представлены результаты экспериментального исследования концентрационного распределения компонентов в кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$ , выращенных традиционным методом Чохральско-

го. Показано, что кристаллы, выращенные из расплавов с различным стартовым составом, имели переменный аксиальный состав с убывающей концентрацией кремния вдоль оси кристаллизации. Такой характер концентрационного распределения кремния в кристаллах объясняется на основе диаграммы фазового состояния системы Ge—Si [9], согласно которой коэффициент сегрегации Si больше единицы во всем ряду твердых растворов. Показано, что аксиальное концентрационное распределение компонентов в слитках удовлетворительно описывается теорией в рамках приближения полностью гомогенного расплава при скоростях роста кристалла до 4 мм/ч.

Авторами работы [3] методом Бриджмена с использованием затравки из германия были выращены монокристаллы германий—кремний с концентрацией кремния до 10 % (ат.), диаметром и длиной соответственно 10 и 40 мм. Скорость роста кристаллов составляла 1,3 мм/ч. Анализ полученных образцов (рис. 1) показал резкий рост концентрации кремния в начальной части слитков, который авторы объяснили концентрационным переохлаждением расплава. В дальнейшем, после прохождения максимума, наблюдался спад концентрации кремния по длине слитка, характерный для кристаллов твердых растворов, выращенных из полностью размешанного расплава.

Авторами статьи [27] были получены аналогичные результаты распределения кремния по длине кристаллов, выращенных на затравку из кремния. Характерное распределение кремния в полученных слитках представлено на рис. 2 в сравнении с расчетной кривой, полученной с учетом приближения Пфанна (сплошная линия). Как видно, результаты расчетов по модели Пфанна достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Приведенные результаты исследований подтверждены и другими авторами [28—34]. Модификация методов Бриджмена и Чохральского, включающая организацию подпитки одним из компонентов твердого раствора, позволила получить слитки с однородным распределением компонентов по всей длине.

В настоящей работе для исследований использовали метод Бриджмена в вертикальной модификации. Метод успешно применялся авторами [34—38].

Обобщая данные, можно отметить наличие проблем получения однородных твердых растворов в сечении слитков. Объективной причиной формирования неоднородного распределения компонентов твердого раствора в радиальном направлении является радиальный подвод тепла к расплаву, приводящий к необходимости поддержания достаточно высокого радиального градиента

температуры, который определяет неоднородное распределение компонентов в сечении слитка.

Второй причиной формирования неоднородного распределения компонентов является морфологическая нестабильность фронта кристаллизации, связанная с такими факторами процесса, как скорость роста кристалла, теплоперенос, конвекция расплава, поверхностная энергия, ориентация кристалла на границе раздела кристалл—расплав и т. д. Поиск путей решения задачи морфологической стабильности фронта кристаллизации происходит длительное время.

Теория этого явления была предложена Раттером и Чалмерсом [цит.: по 20] и развита в совместных исследованиях с Тиллером и Джексоном [цит.: по 21]. Перед фронтом кристаллизации может возникнуть концентрационное переохлаждение. Это означает, что фактическая температура рас-

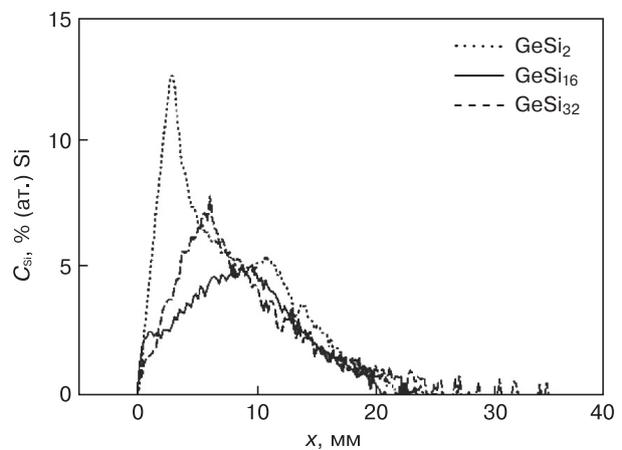


Рис. 1. Аксиальный концентрационный профиль трех слитков Ge—Si, выращенных методом Бриджмена, с использованием Ge затравки

Fig. 1. Axial concentration profile of three Ge—Si ingots grown by the Bridgman method using Ge seed

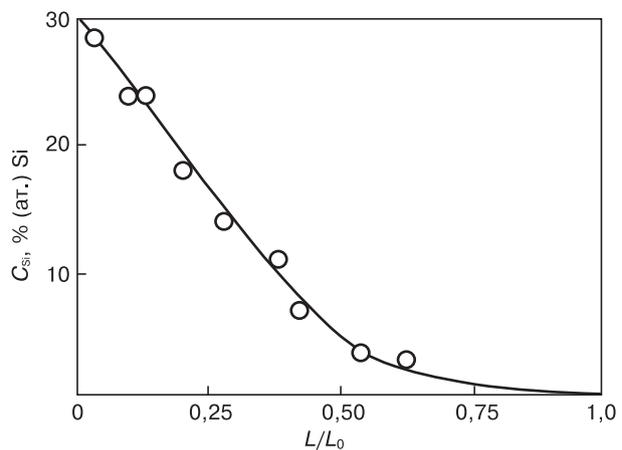


Рис. 2. Концентрационное распределение кремния вдоль длины ( $L$ ) слитка Ge—Si. Кружки — экспериментальные данные, линия — результаты расчета в пфанновском приближении

Fig. 2. Concentration distribution of silicon along the length ( $L$ ) of a Ge—Si ingot. Circles are experimental data, line is the results of calculation in the Pfan approximation

плава будет меньше, чем равновесная температура ликвидуса в зависимости от концентрации растворенного вещества. Таким образом, случайное переохлаждение расплава может привести к выпуклости границы раздела кристалл—расплав, а затем к межфазной неустойчивости. Вместе с Тиллером и Джексоном Раттер и Чалмерс [цит.: по 39] разработали количественный одномерный критерий сохранения устойчивости плоского фронта в бинарном сплаве в установленном режиме, известный как критерий концентрационного переохлаждения. Критерий концентрационного переохлаждения гласит, что отношение градиента температуры в расплаве к скорости роста кристалла определяет, возможна ли морфологическая стабильность в установленном режиме. А именно, чем выше градиент температуры в печи и ниже скорость вытягивания кристалла, тем устойчивее рост кристалла.

Маллинс и Секерка [цит.: по 40] позже использовали другой подход к решению проблемы концентрационного переохлаждения расплава в условиях нормальной направленной кристаллизации. Они применили теорию возмущения для рассмотрения одномерного направленного затвердевания, а также предложили термин «морфологическая стабильность» для описания состояния устойчивого плоского фронта кристаллизации. В исследованиях были введены некоторые дополнительные допущения в критерии концентрационного переохлаждения, что сделало решение более углубленным. Они включили в рассмотрение длину волны и амплитуду неустойчивого возмущения, градиенты температуры как в твердом, так и в жидком состоянии, а также влияние поверхностной энергии и скрытую теплоту плавления, зависящую от температуры ликвидуса. Теория Маллинса и Секерки предсказывает плоский, стабильный фронт кристаллизации в случае, когда бесконечно малые амплитуды всех возможных длин волн возмущения затухают во время начального выбора условий роста. Для материалов, имеющих меньшую теплопроводность в твердом состоянии, чем в жидком, критерий Маллинса и Секерки предсказывает более стабильный фронт кристаллизации в сравнении с критерием концентрационного переохлаждения при тех же условиях роста. Некоторые из экспериментальных работ по определению условий стабильности фронта кристаллизации говорят в пользу теории Маллинса—Секерки, другие в пользу критерия концентрационного переохлаждения. Теория Маллинса и Секерки предполагает, что в расплаве не происходит конвекции и перераспределение растворенных веществ осуществляется исключительно путем диффузии.

Однако было сделано много попыток включить конвекционные эффекты в теорию возмущений Маллинса и Секерки [40, 41]. Авторы

статьи [42] предсказывают, что конвекция может как уменьшать, так и увеличивать стабильность границы раздела растущий кристалл—расплав. Авторы [43] предполагают, что конвекция всегда будет стабилизировать фронт кристаллизации, а степень стабильности увеличивается с ростом конвекции.

Теоретические исследования, выполненные Раттером, Чалмерсом, Маллинсом и Секеркой могут служить основой для выбора тепловых условий получения твердых растворов системы германий—кремний в условиях метода Бриджмена с учетом конфигурации теплового узла установок в сочетании с оптимизацией скорости роста кристаллов. Критерием оптимизации может быть отсутствие концентрационного переохлаждения расплава, что обеспечивает морфологическую устойчивость фронта кристаллизации. Подтверждением этому могут служить результаты, опубликованные в работах [41—43], когда авторам удалось за счет управления формой фронта кристаллизации избежать неоднородностей, характерных для концентрационного переохлаждения расплава.

Научный интерес представляют космические исследования по выращиванию монокристаллов твердых растворов Ge—Si в нулевых условиях гравитации. Конечная цель этих экспериментов — развитие космических технологий, способных обеспечить подготовку материалов, обладающих новыми свойствами или лучшими характеристиками по сравнению с полученными на земле. В работах [42—45] авторы исследовали свойства, состав и микроструктуру кристаллов твердых растворов Ge—<Sb>, полученных методом Бриджмена за одинаковое время и при одинаковом температурном режиме в космосе и на земле. Плавление и кристаллизация материалов проводили в специальной многоцелевой печи, сконструированной для испытательного проекта «Аполлон—Союз» в США. Согласно программе эксперимента ампулу с монокристаллом твердого раствора Ge<Sb> помещали в градиентную зону печи, где соблюдались следующие условия: температура на горячем конце 1050 °С, на холодном конце 700 °С, градиент температуры в зоне печи 10—12 град/см. Температурный профиль в градиентной зоне должен был обеспечить расплавление части слитка, нерасплавленная часть служила затравкой для последующего роста монокристалла. Были получены монокристаллы твердых растворов Ge—Si<Sb>, содержащие 1 % (ат.) Si и 0,01 % (ат.) Sb из расплава, в который непрерывно подавался Si. Отклонение концентрации Si и Sb от среднего не превышало 10 %. Для определения концентрации Si использовали метод оптической спектроскопии, исследующий фотолуминесцентные спектры. Концентрационный профиль сурьмы вдоль слитков расчи-

тывали по результатам измерения концентрации носителей заряда методом Холла. Для изучения распределения Sb в сечениях использовали метод сопротивления растеканию. Для исследования микроструктуры кристаллов применяли методы рентгеновской дифракционной топографии и химического травления.

Исследования показали, что концентрационные профили кремния вдоль оси кристаллов, выращенных в условиях гравитации близкой к нулевой, отличаются от полученных в земных условиях. В кристаллах, выращенных на борту космического корабля, помимо аномального распределения кремния по длине слитка были выявлены и композиционные неоднородности в поперечном сечении. Наблюдалось систематическое перемещение растворенных веществ к противоположным сторонам слитков. Такое необычное распределение происходило по всей длине слитка, за исключением того, где область максимального содержания сурьмы соответствовала области минимального содержания кремния.

Исследования в космосе показали, что существующие теории сегрегации во время направленной кристаллизации, которые учитывают перенос массы в расплаве только за счет диффузии или конвекционного перемешивания (или того, и другого вместе) не могут объяснить картину сегрегации растворенных веществ, наблюдаемую в кристаллах твердых растворов, которые были получены в условиях микрогравитации. Для этого требуются новые модели.

Резюмируя вышеизложенное, по краткому обзору современного состояния технологии выращивания кристаллов твердых растворов системы Ge—Si из расплава можно сделать следующее заключение: успехи, достигнутые за два–три последние десятилетия, дают возможность получить монокристаллы Ge—Si как с переменным, так и постоянным аксиальным составом во всем непрерывном ряду твердых растворов. Эти возможности технологии могут полностью обеспечить потребности в этом материале для научных исследований. Однако необходимость применения малых скоростей роста материала для обеспечения его монокристалличности и гомогенности приводит к нерентабельности получения слитков твердых растворов методом направленной кристаллизации по Бриджмену в промышленных масштабах. Решение проблемы, как указано в одной из обзорных работ [2], возможно произвести путем полной автоматизации технологии выращивания монокристаллов Ge—Si на базе методов бестигельной зонной плавки и Чохральского. В случае применения этих методов, возможность достижения высоких градиентов температуры у фронта кристаллизации позволяет обеспечить рост совершенных монокри-

сталлов при существенно более высоких скоростях кристаллизации расплава.

Целью экспериментальной части настоящей работы являлось получение и анализ свойств монокристаллов германий—кремний направленной кристаллизацией при малых осевых градиентах температуры и легировании кремнием до 1 %.

### Выращивание кристаллов и методы исследования

Для выращивания однородных монокристаллов твердых растворов германий—кремний заданного состава, необходимо знать значения коэффициентов распределения компонентов. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о коэффициентах распределения кремния и германия для области твердых растворов с концентрацией до 1 % (ат.) Si [44]. В этой связи предварительный расчет равновесного коэффициента распределения кремния для вышеуказанной области твердых растворов был проведен исходя из фазовой диаграммы Ge—Si (рис. 3), представленной в работе [45].

Для расчета равновесного коэффициента распределения кремния  $K$  из фазовой диаграммы для области с концентрацией кремния в твердой фазе до 1 % (ат.) были взяты концентрационные значения ликвидуса и солидуса:

$$K = \frac{C_S}{C_L}, \quad (1)$$

где  $C_S$ ,  $C_L$  — концентрация компонента в твердой и жидкой фазе соответственно.

Расчет по формуле (1) показал возрастание равновесного коэффициента распределения Si до  $K = 3$  при увеличении его концентрации до 1 % (ат.). Как правило, для расчета загрузки при выращивании кристаллов используют эффективный коэффициент распределения  $K_{\text{эф}}$ , но его определить невозможно из-за отсутствия данных по толщине диффузионного слоя и коэффициента диффузии Si в Ge. Кроме того, более точное значение коэффициента распределения Si из фазовой диаграммы невозможно определить в связи с отсутствием экспериментальных данных для области твердых растворов с концентрацией Si до 1 % (ат.). В этой связи для экспериментального уточнения коэффициента распределения Si были использованы данные, полученные в работе [46] и результаты проведенных авторами статьи исследований по сплавлению Ge с Si.

Предварительные экспериментальные исследования синтеза Ge с Si с использованием вакуумированных кварцевых ампул в муфельных электропечах не обеспечивали получение материала требуемого качества. При кристаллизации расплава Ge (при температурах в печах выше 1000 °C)

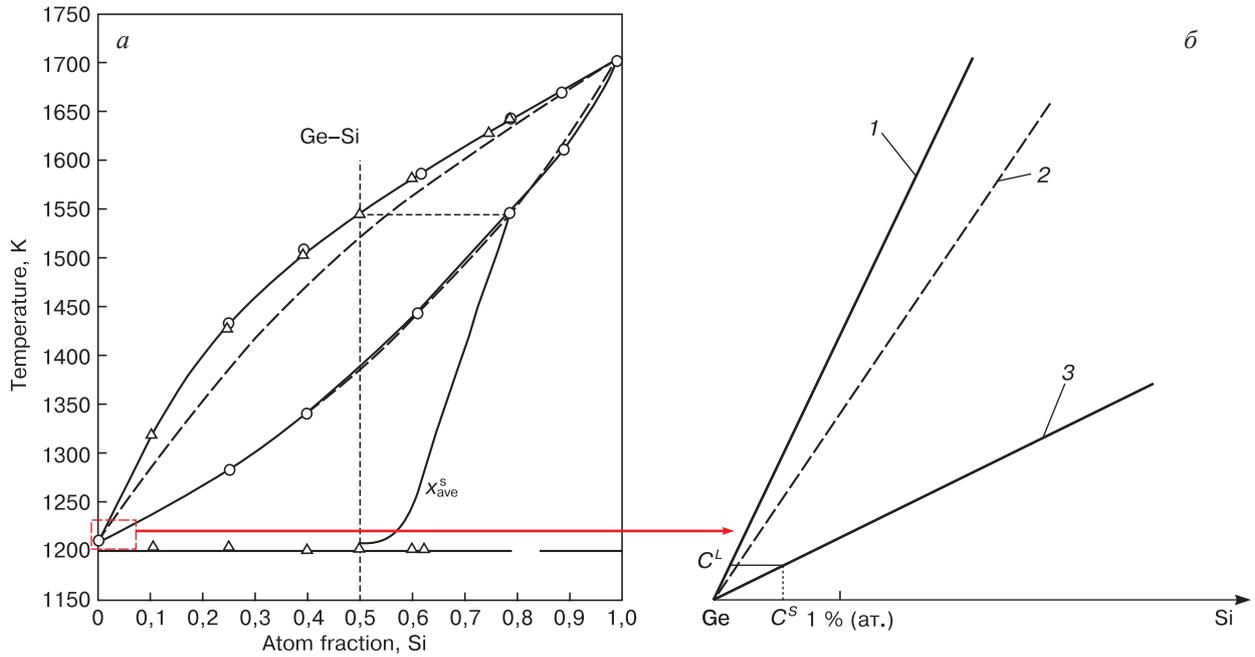


Рис. 3. Фазовая диаграмма Ge—Si (а) схематическое изображение области диаграммы, обогащенной Ge, которая используется для расчета равновесного коэффициента распределения Si (б)

Fig. 3. Ge—Si phase diagram (а) schematic representation of the Ge-enriched region of the diagram, which is used to calculate the equilibrium distribution coefficient of Si (б)

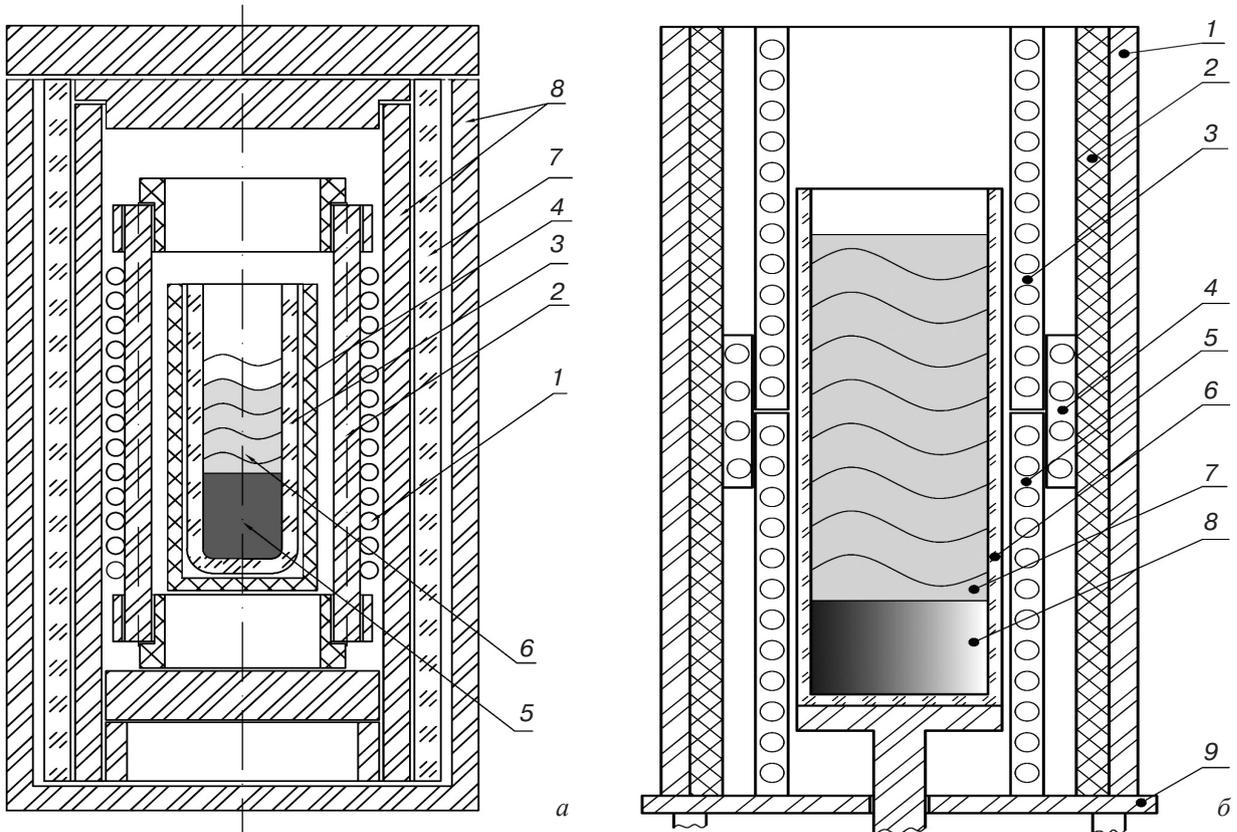


Рис. 4. Схема установки «Зона-3»: а — резистивный нагреватель для высокотемпературного сплавления: 1 — вольфрамовая проволока; 2 — керамический каркас; 3 — кварцевая ампула; 4 — графитовый контейнер; 5 — кристаллический слиток; 6 — расплав; 7 — кварцевая теплоизоляция; 8 — керамическая теплоизоляция; б — трехсекционный резистивный нагреватель с регулируемым градиентом температуры: 1 — верхний нагреватель; 2 — нижний нагреватель; 3 — средний нагреватель; 4 — кварцевая ампула; 5 — затравочный монокристалл; 6 — расплав; 7 — шток; 8 — керамическая труба; 9 — подставка

Fig. 4. Schematic diagram of the "Zone-3" setup: а: resistive heater for high-temperature fusion: (1) tungsten wire, (2) ceramic frame, (3) quartz ampoule, (4) graphite container, (5) crystalline ingot, (6) melt, (7) quartz thermal insulation, (8) ceramic thermal insulation; б: three-section resistive heater with an adjustable temperature gradient: (1) upper heater, (2) lower heater, (3) middle heater, (4) quartz ampoule, (5) seed single crystal, (6) melt, (7) rod, (8) ceramic tube, (9) stand

происходило увеличение его объема, что приводило к появлению трещин на поверхности ампулы и окислению синтезируемого расплава.

Для достижения однородного сплавления твердого раствора Ge с Si заданного состава (1 % (ат.) Si) с использованием метода вертикальной направленной кристаллизации [46] был разработан компактный высокотемпературный (рис. 4, а) и специальный трехсекционный резистивный нагреватель (рис. 4, б). Трехсекционный нагреватель, описанный в [47], имел оригинальную конструкцию с управлением осевым градиентом температуры, в котором средний нагреватель обеспечивал выравнивание градиента температуры на стыке двух основных нагревателей: нижнего и верхнего. Сплавление твердых растворов осуществлялось в два этапа. На первом этапе с помощью высокотемпературного нагревателя (см. рис. 4, а) при температуре ~1450 °С сплавляли смесь, состоящую из 49,848 г Ge и 0,152 г Si. На втором этапе к расплаву полученного материала добавили 25 г Ge и переплавили с помощью трехсекционного резистивного нагревателя при температурах 955, 985 и 795 °С соответственно на нижнем, среднем и верхнем нагревателе (рис. 3, б). Расчетный градиент температуры в печи составил 6 К/см.

Пластины для исследований вырезали вдоль оси роста кристалла и подвергали полному циклу механической обработки с финишной химико-механической полировкой в целях удаления нарушенного слоя. Подготовку поверхности пластин для исследования на РЭМ осуществляли с использованием селективного травления в составе  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 5 : 3 : 3$  при комнатной температуре [48].

На подготовленных образцах изучили распределение Si с использованием энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа на FEI Scios с приставкой EDAX Octane Super Elect.

### Результаты и их обсуждение

Макрофотография кристалла, полученного в разработанных резистивных нагревателях приведена на рис. 5.

Концентрация Si по длине кристалла длиной 50 мм измеряли в восьми точках по длине слитка. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Измерения, проведенные в произвольных точках, расположенных по оси выращенного кри-

сталла при температурах, значительно ниже температуры плавления Si, показали, что этот элемент вошел в германиевую матрицу во всем объеме, что подтвердило возможность получения твердого раствора германий—кремний разработанным и описанным выше методом.

### Заключение

В результате анализа опубликованных результатов исследований по получению твердых растворов германий—кремний оценены возможности развития технологии получения однородных кристаллов методами направленной кристаллизации расплавов.

Обобщение опубликованных результатов, полученных в последние годы, позволило подчеркнуть важность твердых растворов германий—кремний как модельного материала с перспективами применения в таких растущих областях электроники, как СВЧ-техника, оптоэлектроника и термоэлектрические преобразователи. Очевидно, что накопленные научные результаты позволили расширить фундаментальное представление о формировании кристаллов твердых растворов полупроводников и прогнозировать особенности кристаллизации в различных вариантах аппаратной реализации.

Разработанные в ходе выполнения настоящего исследования тепловые узлы позволили обеспечить тепловые режимы, благоприятные для образования твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Результаты энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа свидетельствуют о вхождении Si в поликристаллическую матрицу Ge и распределении по всей длине кристалла. Планируются дальнейшие исследования твердых растворов германий—кремний, полученных методом направленной кристаллизации при малых осевых



Рис. 5. Общий вид кристалла твердого раствора Ge—Si  
Fig. 5. General view of the crystal of the Ge—Si solid solution

Таблица 1 / Table 1

**Концентрация кремния по длине экспериментального кристалла**  
Silicon concentration along the length of the experimental crystal

Расстояние по оси реза, мм	3	8	23	30	38	40	45	49
Концентрация Si, % (ат.)	0,42	0,32	0,35	0,81	0,37	0,44	0,35	0,40

градиентах температуры и легировании кремнием до 1 %, которые позволят уточнить значения ко-

эффициентов распределения Si в интересующей области фазовой диаграммы.

### Библиографический список / References

- Basu R. A review on single crystals and thin films Si-Ge alloy: growth and applications. *Materials Advances*. 2022; 3(6): 4489—4513. <https://doi.org/10.1039/d2ma00104g>
- Schilz J., Romanenko V.N. Review bulk growth of silicon-germanium solid solutions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1995; 6: 265—279. <https://doi.org/10.1007/BF00125881>
- Аждаров Г.Х. Выращивание кристаллов твердых растворов германий—кремний модернизированным методом Бриджмена. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2004; (2): 69—71.
- Ajdarov G.Kh. Growing crystals of germanium-silicon solid solutions using a modernized Bridgman method. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2004; (2): 69—71. (In Russ.)
- Margalit N., Xiang C., Bowers S.M., Bjorlin A., Blum R., Bowers J.E. Perspective on the future of silicon photonics and electronics. *Applied Physics Letters*. 2021; 118(22): 220501. <https://doi.org/10.1063/5.0050117>
- Кульчицкий Н.А., Наумов А.В., Старцев В.В. Фотонные и терагерцовые приложения как следующий драйвер рынка арсенида галлия. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2020; 23(3): 167—176. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-3-167-176>
- Kulchitskiy N.A., Naumov A.V., Startsev V.V. Photonic and terahertz applications as a next driver of gallium arsenide market. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2020; 23(3): 167—176. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-3-167-176>
- Erko A., Abrosimov N.V., Alex V. Laterally-graded SiGe Crystals for high resolution synchrotron optics. *Crystal Research and Technology*. 2002; 37(7): 685—704. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200207\)37:7<685::AID-CRAT685>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200207)37:7<685::AID-CRAT685>3.0.CO;2-Z)
- Haller E. Germanium: from its discovery to sige devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2006; 9(4-5): 408—422. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.08.063>
- Harame D.L., Meyerson B.S. The early history of IBM's SiGe mixed signal technology. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2001; 48(11): 2555—2567. <https://doi.org/10.1109/16.960383>
- Basu R., Singh A. High temperature Si-Ge alloy toward thermoelectric applications: A comprehensive review. *Materials Today Physics*. 2021; 21(32): 100468. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100468>
- Szweda R., O'Connell T., Racanelli M. Experts see SiGe holding its own. *III-Vs Review*. 2004; 17(6): 32—35. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(04\)00658-1](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(04)00658-1)
- Single Crystal Semiconductor Silicon-Germanium (SiGe) (LAR-TOPS-320). A suite of methods for efficient manufacturing of SiGe and other semiconductors. URL: <https://technology.nasa.gov/patent/LAR-TOPS-320>
- Caño P., Hinojosa M., Nguyen H., Morgan A., Marrón D.F., Garcia I., Johnson A., Rey-Stolle I. Hybrid III-V/SiGe solar cells grown on Si substrates through reverse graded buffers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2020; 205(3): 110246. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110246>
- Kissinger G., Pizzini S. (eds.). Silicon, germanium, and their alloys: growth, defects, impurities, and nanocrystals. Boca Raton: CRC Press; 2014. 431 p. <https://doi.org/10.1201/b17868>
- Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука; 1967. 371 с.
- Glazov V.M., Zemskov V.S. Physicochemical principles of doping semiconductors. Moscow: Nauka; 1967. 371 p. (In Russ.)
- Yonenaga I. Growth and fundamental properties of Si-Ge bulk crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2005; 275: 91—98. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.071>
- Usami N. Types of silicon-germanium (SiGe) bulk crystal growth methods and their applications silicon-germanium (SiGe) nanostructures production, properties and applications in electronics. In: *Woodhead publishing series in electronic and optical materials*; 2011. P. 72—82. <https://doi.org/10.1533/9780857091420.2.72>
- Yonenaga I., Murakami Y. Segregation during the seeding process in the Czochralski growth of GeSi alloys. *Journal of Crystal Growth*. 1998; 191(3): 399—404. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00166-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00166-3)
- Yonenaga I., Nonaka M. Czochralski growth of bulk crystals of Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys: II. Si-rich alloys. *Journal of Crystal Growth*. 1998; 191(3): 393—398. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00133-X)
- Seevakan K., Bharanidharan S. Different types of crystal growth methods. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*. 2018; 119(12): 5743—5758.
- Tatau N. (ed.). Handbook of crystal growth, fundamentals. 2nd ed. In 3 vol. Vol. IA. Thermodynamics and kinetics. Elsevier; 2015.
- Tatau N. (ed.). Handbook of crystal growth, fundamentals. 2nd ed. In 3 vol. Vol. IB. Transport and stability. Elsevier; 2015.
- McGinty J., Yazdanpanah N., Price Ch., ter Horst J.H., Sefcik J. Ch. 1. Nucleation and crystal growth in continuous crystallization. In: *The handbook of continuous crystallization*; 2020. P. 1—50. <https://doi.org/10.1039/9781788013581-00>
- May A.F., Yan J., McGuire M.A.-J. A practical guide for crystal growth of van der Waals layered materials. *Journal of Applied Physics*. 2020; 128(5): 051101. <https://doi.org/10.1063/5.0015971>
- Tachibana M. Beginner's guide to flux crystal growth. Springer; 2017. 139 p. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-56587-1>
- Muehlberg M. General aspects of crystal growth technology. In: Scheel H.J., Capper P. (eds.). *Crystal growth technology: from fundamentals and simulation to large scale production*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. Ch. 1. P. 2—26. <https://doi.org/10.1002/9783527623440>
- Kanatzidis M.G., Pöttgen R., Jeitschko W. The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *Angewandte Chemie*. 2005; 44(43): 6996—7023. <https://doi.org/10.1002/anie.200462170>

27. Dold P., Barz A., Recha S., Pressel K., Franz M., Benz K.W Growth and characterization of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x \leq 10$  at. %) single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 1998; 192(1–2): 25—135. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00410-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00410-2)
28. Azhdarov P., Agaev N. Component distribution in Ge–Si crystals growth from the melt. *Inorganic Materials*. 1999; 35(8): 763—765.
29. Kyazimova V.K., Zeynalov Z.M., Zakhrabekova 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; 51(1): S192—S195. <https://doi.org/10.1134/S1063774506070273>
30. Зейналов З.М., Алекперов А.И., Аждаров Г.Х. Выращивание монокристаллов Ge–Si методом Бриджмена с использованием кремниевой затравки. *Известия НАН Азербайджана, серия физико-математических и технических наук*. 2006; 26(2): 51—54.  
Zeynalov Z.M., Alekperov A.I., Azhdarov G.Kh. Bridgman growth of GeSi mixed single crystals using a silicon seed crystal. *AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ XƏBƏRLƏRİ Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya = Izvestiya NAN Azerbaidzhana, seriya fiziko-matematicheskikh i tekhnicheskikh nauk*. 2006; 26(2): 51—54. (In Russ.)
31. Armour N., Dost S., Lent B. Effect of free surface and gravity on silicon dissolution in germanium melt. *Journal of Crystal Growth*. 2007; 299(1): 227—233. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.240>
32. Azhdarov G., Kyazimzade R. Growth of homogeneous single crystals of Ge–Si solid solutions using a Ge seed by the modified Bridgman method. *Crystallography Reports*. 2005; 50(s1): 149—115. <https://doi.org/10.1134/1.2133992>
33. Dold P., Szofran F.R., Benz K.–W. Thermoelectromagnetic convection in vertical Bridgman grown germanium–silicon. *Journal of Crystal Growth*. 2006; 291(1): 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.02.055>
34. Usami N., Kitamura M., Kitamura M., Obara K., Nose Y., Shishido T., Nakajima K. Floating zone growth of Sirich Si–Ge bulk crystal using pre-synthesized SiGe feed rod with uniform composition. *Journal of Crystal Growth*. 2005; 284(1–2): 57—64. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.060>
35. Ostrogorsky A. Growth of Ga-doped  $\text{Ge}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$  by vertical Bridgman method with a baffle. *Journal of Crystal Growth*. 2000; 211(1–4): 378—383. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00825-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00825-8)
36. Fisher I.R., Shapiro M.C., Analytis J.G. Principles of crystal growth of intermetallic and oxide compounds from molten solutions. *The Philosophical Magazine A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 2012; 92(19–21): 2401—2435. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.685192>
37. Fornari R. (ed.). Electronic materials and crystal growth single crystals of electronic materials growth and properties. In: *Woodhead publishing series in electronic and optical materials*; 2019. P. 1—3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102096-8.00001-X>
38. Dario A., Sicim H.O., Balikci E. A comparative study on the growth of germanium–silicon single crystals grown by the vertical Bridgman and axial heat processing techniques. *Journal of Crystal Growth*. 2012; 351(1): 1—8. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.04.008>
39. Friedrich J., Stockmeier L., Müller G. Constitutional supercooling in czochralski growth of heavily doped silicon crystals. *Acta Physica Polonica Series A*. 2013; 124(2): 219—226. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.219>
40. Scheel H.J. Historical aspects of crystal growth technology. *Journal of Crystal Growth*. 2000; 211(1): 1—12. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00780-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00780-0)
41. Deal A., Balikci E., Abbaschian R. Enhanced morphological stability in Sb-doped Ge. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007; 38(1): 100—115. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-9013-5>
42. Zemskov V.S., Belokurova I.N., Titkov A.N., Shul'pina I.L. Solidification of Ge–Si solid solution in near-zero-G conditions. *Advances in Space Research*. 1981; 1: 129—132.
43. Иванов Л.И., Земсков В.С., Кубасов В.Н., Пименов В.Н., Белокурова И.Н., Гуров К.П., Демина Е.В., Титков А.Н., Шульпина И.Л. Плавление, кристаллизация и фазообразование в невесомости. М.: Наука; 1979. 199 с.  
Ivanov L.I., Zemskov V.S., Kubasov V.N., Pimenov V.N., Belokurova I.N., Gurov K.P., Demina E.V., Titkov A.N., Shul'pina I.L. Melting, crystallization and phase formation in zero gravity. Moscow: Nauka; 1979. 199 p. (In Russ.)
44. Helmers J., Schilz G., Bahr W.A. Kaysser macrosegregation during Bridgman growth of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  mixed crystals. *Journal of Crystal Growth*. 1995; 154(1–2): 60—67.
45. Thurmond C.D. Equilibrium thermo chemistry of solid and liquid alloys of Ge and of Si. solubility of Ge and Si in elements of groups III, IV and V. *The Journal of Physical Chemistry*. 1953; 57(8): 827—830. <https://doi.org/10.1021/j150509a019>
46. Sidorov V.S., Zakharov B.G., Serebryakov Yu.A., Pereverzev A.V., Nagaev E.M., Strelov V.I. An updated facility for crystal growth with modeling of the conditions of crystallization in microgravity. *Instruments and Experimental Techniques*. 1999; 42(2): 279—283.
47. Пат. (РФ) № 2698830 С1. Кожемякин Г.Н., Супельняк С.И. Устройство для выращивания кристаллов вертикальным методом Бриджмена. Заявл.: 20.03.2019; опубл.: 30.08.2019.  
Pat. (RU) No 2698830 C1. Kozhemyakin G.N., Supelnyak S.I. Device for crystal growth by vertical Bridgman method. Appl.: 20.03.2019; publ.: 30.08.2019.
48. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение. Пер. с англ. М.: Мир; 1990. 492 с.  
Sangval K. Travlenie kristallov. Teoriya, eksperiment, primenenie. Moscow: Mir; 1990. 492 p. (Russ. transl. from: Sangwal K. Etching of crystals: theory, experiment and application. Elsevier; 1987. 497 p).

### Информация об авторах / Information about the authors

**Косушкин Виктор Григорьевич** — доктор техн. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6071-4132>; e-mail: vic\_kos@mail.ru

**Victor G. Kosushkin** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher, National Research Centre "Kurchatov Institute", 1 Kurchatov Sq., Moscow 123182, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6071-4132>; e-mail: vic\_kos@mail.ru

---

**Супельняк Станислав Игоревич** — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник, отделение «Лаборатория космического материаловедения – Калуга» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Академическая ул., д. 8, Калуга, 248033, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-1207-5214>; e-mail: [supelnyak@gmail.com](mailto:supelnyak@gmail.com)

**Коробейникова Елена Николаевна** — научный сотрудник, отделение «Лаборатория космического материаловедения – Калуга» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Академическая ул., д. 8, Калуга, 248033, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8410-9844>; e-mail: [enkorob@mail.ru](mailto:enkorob@mail.ru)

**Стрелов Владимир Иванович** — доктор физ.–мат. наук, главный научный сотрудник, отделение «Лаборатория космического материаловедения – Калуга» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Академическая ул., д. 8, Калуга, 248033, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1737-6966>; e-mail: [strelowvi@mail.ru](mailto:strelowvi@mail.ru)

**Stanislav I. Supelnyak** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher, Department "Laboratory of Space Materials Science – Kaluga", Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", 8 Akademicheskaya Str., Kaluga 248033, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-1207-5214>; e-mail: [supelnyak@gmail.com](mailto:supelnyak@gmail.com)

**Elena N. Korobeinikova** — Researcher, Department "Laboratory of Space Materials Science – Kaluga", Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", 8 Akademicheskaya Str., Kaluga 248033, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8410-9844>; e-mail: [enkorob@mail.ru](mailto:enkorob@mail.ru)

**Vladimir I. Strelov** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Department "Laboratory of Space Materials Science – Kaluga", Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", 8 Akademicheskaya Str., Kaluga 248033, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1737-6966>; e-mail: [strelowvi@mail.ru](mailto:strelowvi@mail.ru)

*Поступила в редакцию 27.07.2024; поступила после доработки 22.11.2024; принята к публикации 25.11.2024  
Received 27 July 2024; Revised 22 November 2024; Accepted 25 November 2024*

\* \* \*