

7. **Bishop, S. R.** The defect and transport properties of donor doped single crystal TlBr / S. R. Bishop, W. Higgins, G. Ciampi, A. Churilov, K. S. Shah, H. L. Tuller // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158. – P. J47–J51.
8. **Bishop, S. R.** The defect and transport properties of acceptor doped TlBr: role of dopant exsolution and association / S. R. Bishop, H. L. Tuller, G. Ciampi, W. Higgins, J. Engel, A. Churilov, K. S. Shah // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 10160–10167.
9. **Vaitkus, J.** Influence of electronic and ionic processes on electrical properties of TlBr crystals / J. Vaitkus, J. Banys, V. Gostilo, S. Zatuloka, A. Mekys, J. Storasta, A. Zindulis // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.* – 2005. – V. 546. – P. 188–191.
10. **Kozlov, V.** Degradation effects in TlBr single crystals under prolonged bias voltage / V. Kozlov, M. Kemell, M. Vehkamaki, M. Leskela // *Ibid.* – 2007. – V. 576. – P. 10–14.
11. **Du, M.–H.** First principles study of native defects in TlBr: carrier trapping, compensation and polarization phenomenon / M.–H. Du // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 053506.
12. **Grigorjeva, L.** The model of recombination process in TlBr / L. Grigorjeva, D. Millers // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* – 2002. – V. 191. – P. 131–134.
13. **Kim, H.** Developing larger TlBr detectors—detector performance / H. Kim, L. J. Cirignano, A. V. Churilov, G. Ciampi, W. M. Higgins, F. Olshner, K. S. Shah // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2009. – V. 56. – P. 185.
14. **Du, M.–H.** First principles study of impurities in TlBr / M.–H. Du // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 073519.
15. **Smirnov, N. B.** Electrophysical characteristics of TlBr crystals grown in various ambients / N. B. Smirnov, I. S. Lisitsky, M. S. Kuznetsov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova // *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record.* – 2006. – V. 6. – P. 3700.
16. **Gazizov, I. M.** Kinetika otklika toka detektorov TlBr v pole gamma-izlucheniya vysokoi moshnosti dozy / I. M. Gazizov, V. M. Zaletin, V. M. Kukushkin, M. S. Kuznecov, I. S. Lisickii // *FTP.* – 2012. – V. 46, N 3. – P. 405.
17. **Smith, H. M.** Electronic effects of Se and Pb dopants in TlBr / H. M. Smith, D. J. Phillips, I. D. Sharp, J. W. Beeman, D. C. Chrzan, N. M. Haegel, E. E. Haller, G. Ciampi, H. Kim, K. S. Shah // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 202102.
18. **Smirnov, N. B.** Vliyanie atmosfery vyrashivaniya na harakteristiki kristallov TlBr / N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, K. S. Zaramenskih, I. S. Lisickii // *Cvetnye metally.* – 2011. – N 6. – P. 51–55.
19. **Tapiero, M.** Photoinduced current transient spectroscopy in high-resistivity bulk materials: instrumentation and methodology / M. Tapiero, N. Benjelloun, J. P. Zelinger, S. El Hamdi, C. Noguet // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 64. – P. 4006.
20. **Lisickii, I. S.** Elektricheskie svoistva i detektornye harakteristiki kristallov TlBr, poluchennyh v razlichnykh usloviyah / I. S. Lisickii, N. B. Smirnov, M. S. Kuznecov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhuhova, V. M. Zaletin. // *V sb. «Trudy «Giredmet».* – M. : ZAO «Print», 2007. – P. 130–139.
21. **Martin, G. M.** Detailed electrical characterization of the deep Cr acceptor in GaAs / G. M. Martin, A. Mitonneau, D. Pons, A. Mircea, D. W. Woodward // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1980. – N 13. – P. 3855.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.513.12.0007).*

УДК 621.315.592:548.4

## К ВОЗМОЖНОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ Si–Ge МЕТОДОМ ОСЕВОГО ТЕПЛООВОГО ПОТОКА ВБЛИЗИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2012 г. М. А. Гоник<sup>1,2</sup>, А. Cröll<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Центр теплофизических исследований «Термо»,

<sup>2</sup> Центр материаловедения «Фотон»,

<sup>3</sup> Institute of Geosciences of Albert–Ludwig–Universität, Freiburg, Germany

Разработан метод бестигельного выращивания монокристаллов кремния и его соединений с германием — метод осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ). Для его реализации использована установка получения кристаллов методом плавающей зоны, в которой дополнительно используется так называемый ОТФ–нагреватель. Нагреватель формирует вокруг себя зону расплава, который удерживается силами поверхностного натяжения между растущим кристаллом, питающим стержнем и нижней и верхней поверхностями ОТФ–нагревателя соответственно. Для защиты графитового корпуса нагревателя от агрессивного действия расплавленного кремния его поверхность покрыта слоем SiC, имеющим специальную нанокристал-

лическую структуру. Описана система автоматического управления процессом ОТФ–кристаллизации, обеспечивающая поддержание температурного поля вблизи растущего кристалла с точностью 0,05—0,1 К. Проведено численное моделирование теплопереноса при росте соединения Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>, содержащего 2 % Si, а также моделирование формообразования свободной поверхности расплава Si–Ge при вытягивании кристалла. Показана возможность получения однородных по сечению и длине объемных монокристаллов, найден диапазон максимально достижимой высоты слоя расплава, составляющий 10—20 мм, при котором еще сохраняется устойчивость процесса капиллярного формообразования. Выращены легированные сурьмой монокристаллы крем-

ния, характеризующиеся сильным двойникованием, которое непосредственно связано с обнаруженными включениями частиц SiC в кристаллическом кремнии. Подтверждена возможность формирования с помощью ОТФ–нагревателя выпуклой и близкой к плоской формы фронта кристаллизации. Установлено, что при выращивании на затравку в направлении [111] реализуется послойный механизм роста кремния, причем область гранного роста при определенных условиях занимает почти все сечение кристалла.

**Ключевые слова:** установка и метод плавающей зоны, погруженный в расплав нагреватель, кремний, гранный рост, линейные и точечные дефекты.

## Введение

Твердые растворы  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  располагают набором многообещающих свойств, поскольку зонная структура и, следовательно, эффективная масса электронов и дырок и их подвижность существенно зависят от состава, температуры и приложенной нагрузки. Например, введение небольшого количества германия в кремний значительно увеличивает подвижность носителей заряда, т. е. ведет к возможности создания приборов с повышенными частотными характеристиками, определяющими скорость вычислений. И, что более важно, состав материала полностью определяет его желаемые оптические и электрические свойства, необходимые для обеспечения целевых характеристик при их использовании в конечных приборах. Причем структуры на базе твердых растворов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  способны обеспечить вполне реальную интеграцию в хорошо разработанные и давно налаженные кремниевые технологии.

Такие особенности системы  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  делают ее чрезвычайно перспективной в плане применения в приборах микро- и оптоэлектроники. Эти приложения, в частности, включают использование  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в качестве подложек для изготовления биполярных транзисторов на базе гетеропереходов  $\text{Si}/\text{SiGe}$  [1] и солнечных элементов [2] на гетероструктурах  $\text{GaAs}/\text{SiGe}$ , обеспечивая их более высокую эффективность.

Во всех этих приложениях необходимы монокристаллические подложки на основе  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  заданной концентрации  $x$ . Однако вырастить монокристалл  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , однородный по своему составу и с малой плотностью дислокаций, чрезвычайно трудно, так как соединение характеризуется широкой зоной растворимости, а его компоненты ( $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$ ) имеют значительную разницу по своим физическим свойствам (плотность, температура плавления, параметры решетки). Из-за большой ширины области растворимости даже небольшие изменения в скорости затвердевания ведут к значительным изменениям в составе и полосам роста [3, 4].

Реализовать с помощью наиболее распространенных методов необходимые для роста условия не так просто, поскольку для предотвращения концентрационного переохлаждения требуется создание больших по величине градиентов температуры по оси кристалла в сочетании с малыми радиальными градиентами температуры, позволяющими уменьшить термоупругие напряжения в растущем кристалле.

Поставленная задача может быть успешно решена с помощью погруженного в расплав нагревателя [5]. Реализуемая в виде метода осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ–метод) [6] такая техника позволяет менять характер конвекции в жидкости, а также обеспечивать поддержание в заданном диапазоне основных параметров, опреде-

ляющих рост во время всего цикла кристаллизации. При этом улучшение макрооднородности сочетается с существенным снижением микронеоднородности монокристалла. Непосредственно проведенные для  $\text{Ge}-2\% \text{Si}$  эксперименты [7] показали возможность получения монокристаллов без полос роста даже в наземных условиях.

В последние годы интенсивно развиваются методы роста, в том числе для сплавов  $\text{Ge}-\text{Si}$  [8], в условиях отсутствия контакта растущего кристалла со стенкой тигля. Реализуемые с помощью так называемого «*detached Bridgman*»–метода, они позволяют существенно улучшить качество материала. Однако неустойчивость процесса, приводящая к срыву условий бесконтактного роста в наземных условиях, препятствует получению совершенных кристаллов большого размера. Предложенный авторами ранее бестигельный вариант ОТФ–метода [9] позволяет преодолеть указанные трудности и исключить недостатки кристаллизации в тигле. Такой подход выглядит особенно актуальным для роста соединений  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , обогащенных со стороны  $\text{Si}$  ( $x > 70-80\%$ ), так как такие монокристаллы в тигле получить невозможно.

Ниже описана конструкция кристаллизатора для реализации бестигельного варианта ОТФ–метода и результаты ее испытания при выращивании монокристаллов кремния. Этот материал выбран как тестовый, поскольку ростом кремния занимаются давно и успешно. С другой стороны, положительные результаты при работе с этим материалом, являющимся наиболее агрессивным и имеющим максимальную температуру плавления (кристаллизации) по сравнению с его соединением с германием, предопределяют успех в техническом плане всей проблемы в целом.

## Ростовая аппаратура и метод

Схема ОТФ–метода представлена на рис. 1. Основной его особенностью является использование дополнительного нагревателя, который вместе с термодарами внутри герметичного корпуса размещается вблизи фронта растущего кристалла. Конфигурацию, в которой этот нагреватель в тигле делит расплав на две зоны (см. рис. 1, а): область перед фронтом кристаллизации (I), ограниченную сверху нагревателем, и область над ним (II), можно рассматривать как модифицированный метод Бриджмена. Область расплава перед фронтом имеет небольшую высоту, как правило, ~ 1 см и меньше. Поэтому естественная тепловая конвекция в ней существенно подавлена. Во второй зоне размещается остальной расплав, и эта область служит фактически резервуаром для питающего расплава. Две зоны расплава соединяются между собой кольцевой щелью малого сечения, которую образует зазор между боковой стенкой корпуса ОТФ–нагревателя и стенкой тигля.

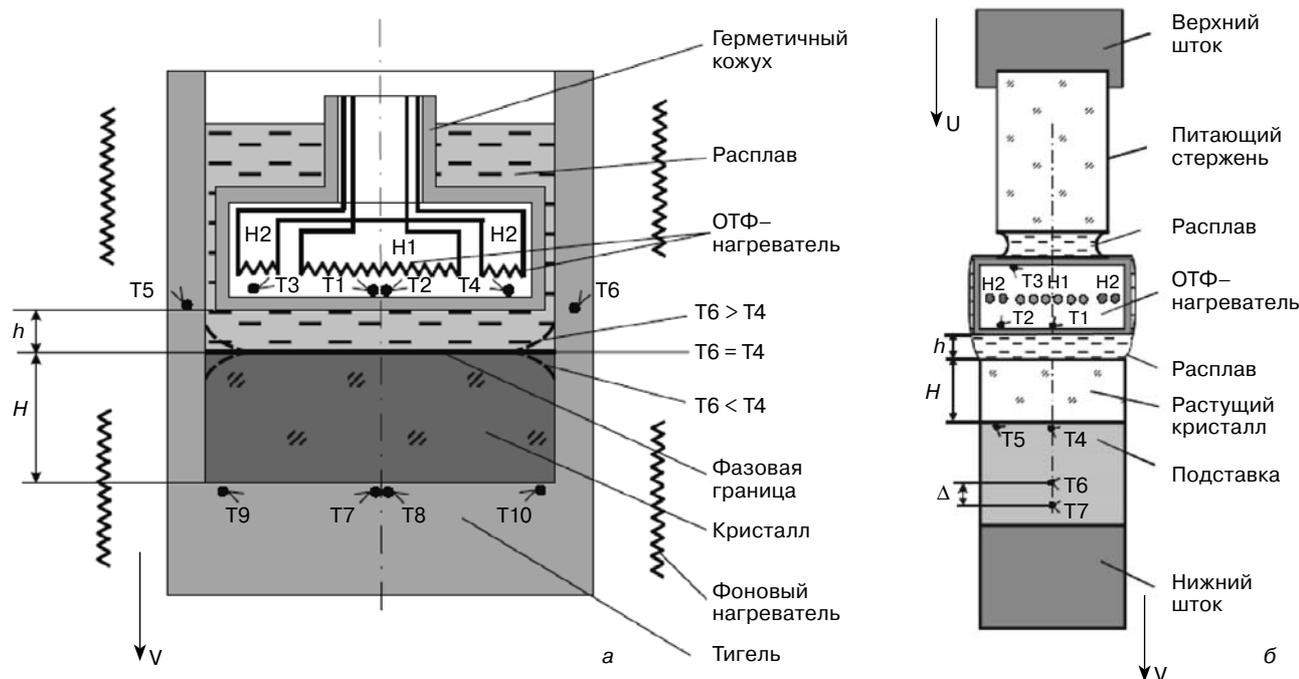


Рис. 1. Схема тигельного (а) и бестигельного (б) вариантов ОТФ-метода:  
T1—T10, H1—H2 — порядковые номера термодпар и нагревателей соответственно

Если тигель убрать, то слой расплава под ОТФ-нагревателем будет удерживаться силами поверхностного натяжения при смачивании поверхности корпуса нагревателя (см. рис. 1, б). В такой конфигурации метод можно назвать модифицированным методом бестигельной зонной плавки, в котором кристаллизуемый материал подается не в виде шихты, а в форме питающего стержня. Недостатком традиционного метода плавающей зоны является то, что управление формой расплавленной зоны осуществляется не в полном объеме. В частности, форма фазовой границы практически не управляема: создать плоский фронт кристаллизации на всем сечении кристалла, как правило, не удается, плохо поддается контролю температурный градиент на фронте кристаллизации, в котором растет кристалл, и величина которого во многом определяет его качество.

При замене дополнительного нагревателя в виде витка погруженным в расплав ОТФ-нагревателем управление формой фронта и величиной градиента температуры в процессе кристаллизации достигается за счет сочетания тепловыделения фоновых нагревателей, размещенных в печи, и ОТФ-нагревателя. Последний при достаточных его размерах также может иметь несколько секций, а именно: центральную и на периферии.

Для выращивания кристаллов этим методом ОТФ-нагреватель закрепляют по оси ростовой камеры, а кристалл на подставке с помощью нижнего штока опускают в холодную зону ростовой камеры в процессе выращивания. В подставке находятся термодпары в точках, температуру которых изменяют по определенному закону с помощью секций фонового нагревателя.

ОТФ-нагреватель одновременно является формообразующим элементом. Поэтому расплавленная зона наследует форму его поперечного сечения за счет капиллярных эффектов, а растущий кристалл наследует (воспроизводит) форму поперечного сечения расплавленной зоны за счет тех же эффектов.

Рост кристаллов осуществляли в лабораторной установке (рис. 2, а), в которой для создания расплавленной зоны используют биэллипсоидный концентратор света, фокусирующий пучок инфракрасного излучения (ширина пучка составляет ~10 мм) на боковой поверхности ОТФ-нагревателя (рис. 2, б) высотой 8 мм. Благодаря высокой поглощающей способности графита, из которого сделан корпус нагревателя, последний разогревался до температуры, обеспечивающей плавление затравочного кристалла и питающего стержня. Сам корпус ОТФ-нагревателя (диаметром 12 мм) имел сквозные отверстия диаметром 0,8 мм и канавки размером 0,5 мм на боковой поверхности, которые служили для улучшения подачи расплава к поверхности растущего кристалла.

В камере предусмотрены вакуумные входы под электроды и термодпары. Для наблюдения за процессом использовали фотообъектив, который позволяет спроектировать изображение на экране в увеличенном примерно в 8 раз масштабе.

Успех реализации бестигельного варианта ОТФ-метода определен возможностью использования в качестве защитного слоя графитового корпуса ОТФ-нагревателя наноструктурированного карбидокремниевое покрытия, разработанного в ИФТТ РАН [10]. Этот способ покрытия позволяет в широких пределах менять размер зерна покрытия (от микрокристаллического до наномасштаб-

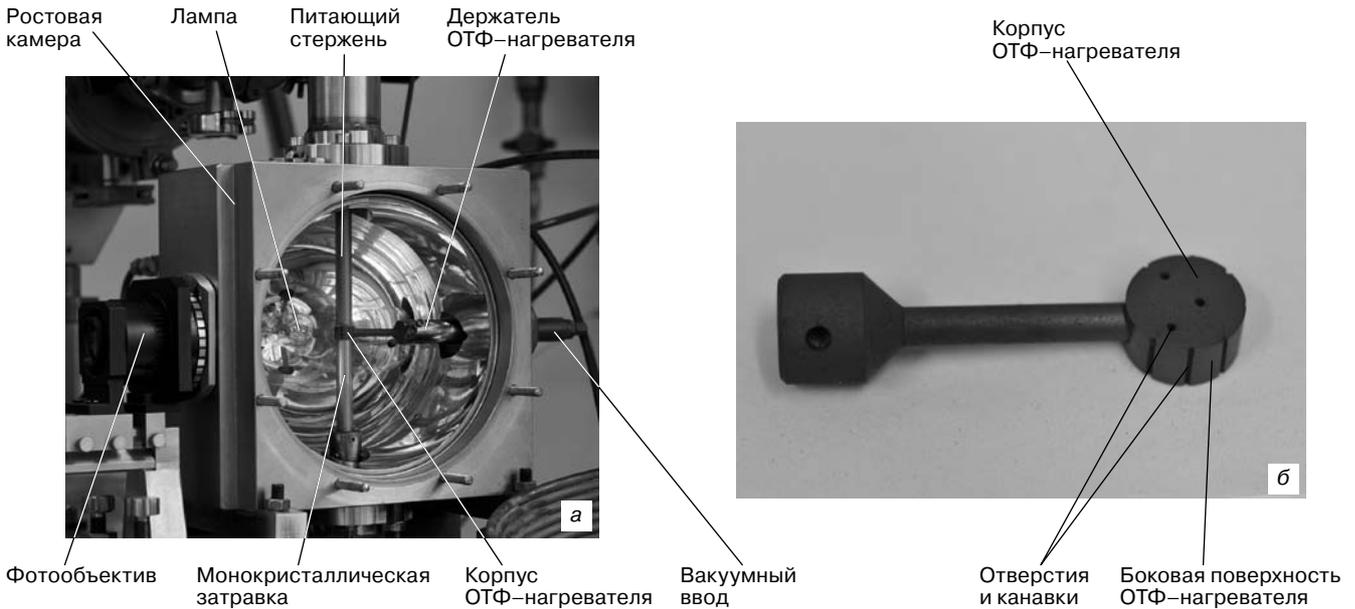


Рис. 2. Внешний вид установки (а) и ОТФ-нагревателя (б)

ного), степень пористости, атомарную структуру межзеренных границ, а также управлять составом политипов и морфологией SiC. Покрытие обеспечивает полную защиту графита от взаимодействия с агрессивным расплавом кремния, а также хорошую смачиваемость поверхности ОТФ-нагревателя расплавом.

В ростовых экспериментах в качестве питающего и затравочного материала использовали монокристаллический кремний диаметром 10 мм, выращенный методом Чохральского в направлении [111] и содержащий в качестве примеси мышьяк. Перед началом процесса стержни из кремния (рис. 3, а) устанавливали вблизи ОТФ-нагревателя. После разогрева ОТФ-нагревателя до температуры, превышающей температуру плавления материала, питающий стержень вводили в контакт с верхней поверхностью нагревателя, после чего часть стержня плавилась и образовывала столб расплава высотой ~5 мм (рис. 3, б). После касания нижней поверхности ОТФ-нагревателя затравочным кристаллом и рас-

плавания его небольшой части расплав перераспределяется между верхней и нижней расплавленными зонами, быстро перетекая в его нижнюю часть (рис. 3, в). Поэтому перед началом роста требуется дополнительно настроить тепловой режим в печи, обеспечивая слой питающего расплава ~3 мм по высоте. Высоту слоя расплава между кристаллом и ОТФ-нагревателем варьировали от 2 до 10 мм.

Рост вели в токе аргона при избыточном давлении 0,25 атм после достижения в камере вакуума не хуже  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. В первом эксперименте кристалл сначала вытягивали вниз и опускали питающий стержень с одинаковой скоростью, равной 2 мм/мин. Через 15 мин с целью увеличить диаметр выращиваемого кристалла (рис. 3, д) скорость вытягивания снизили вдвое. Второй кристалл выращивали со скоростью 2 мм/мин. В третьем ростовом эксперименте (рис. 3, г) проверяли возможность уменьшения диаметра кристалла до 3—4 мм (как это делается при выращивании методом Чохральского) для формирования шейки с целью снижения числа

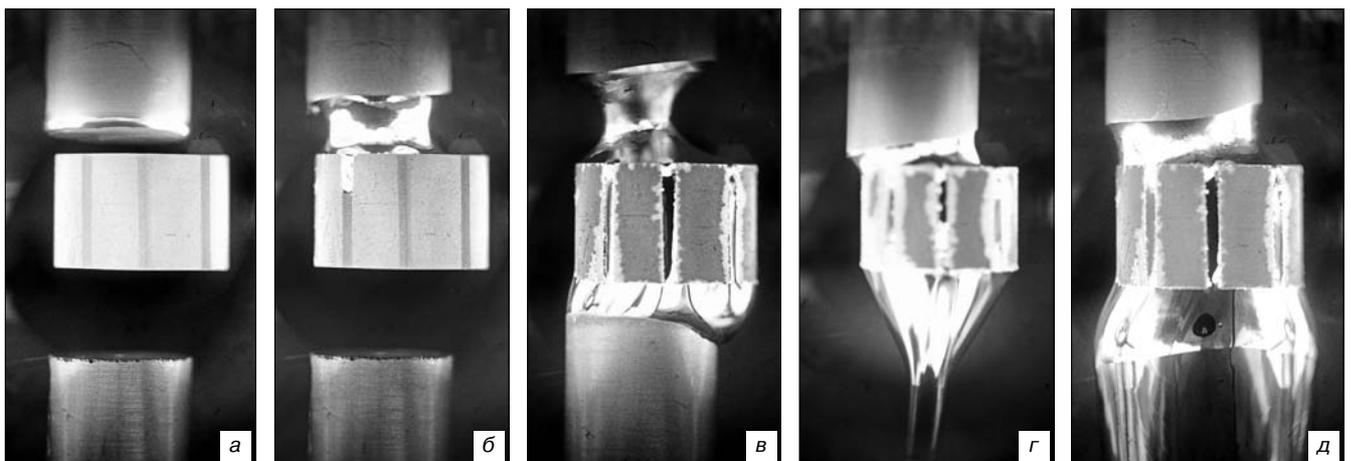


Рис. 3. Стадии ростового эксперимента:  
а — исходное положение; б, в — затравливание; г — формирование шейки; д — разращивание кристалла

дислокаций в растущем кристалле. Для этого при скорости вытягивания кристалла, равной 4 мм/мин, питающий стержень опускали сначала со скоростью 1 мм/мин, а затем 0,4 мм/мин.

Выращенные кристаллы разрезали вдоль оси и шлифовали. Структуру материала изучали по изображению кристалла в микроскопе, полученному методом Nomarski Differential Interference Contrast (NDIC) в отраженном свете.

### Управление процессом роста

Реализация режима ОТФ–кристаллизации достигается с помощью разработанного авторами аппаратного и программного комплексов на базе оборудования и программного обеспечения компаний Agilent и National Instruments, работающего в среде LabView [11].

Прецизионные измерения обеспечивали с помощью устройства сбора данных и коммутации HP34970A. Автоматическая система (рис. 4, см. вторую стр. обложки) позволяет измерять до 40 значений температур в разных точках установки с помощью термпар четырех видов с точностью относительных измерений 0,01 °С, и до 20 значений переменных напряжений с точностью 0,005—0,01 В. Минимальный период сканирования всех каналов составляет 10 с. Полученная информация передается в компьютер по шине GPIB или RS–232 с применением устройств преобразования в стандартные для компьютеров PCI, USB, RS–232 интерфейсы. Выделяемая мощность на нагревателях формируется с помощью тиристорных блоков. Напряжение открытия блоков подается от компьютера через плату аналогового выхода PCI 6703. Перемещение подвижных частей обеспечивается с помощью управляемых приводов. В качестве приводов для рабочих установок используют асинхронный двигатель и частотный преобразователь (инвертор) КЕВ СОМБИВЕРТ. Для макетной установки применяют шаговый двигатель ДШИ–200 с контроллером MD1–VL. Инвертор КЕВ и контроллер MD1 обмениваются с компьютером данными по протоколам RS–232 и RS–485 с применением конвертера интерфейсов в USB и RS–232. Для контроля за перемещением используют датчик оптических перемещений ЛИР7 с индикатором, соединяющийся с компьютером по RS–232. Для сбора визуальной информации используют видео– или фотокамеры разных производителей, передающие данные в компьютер по шинам USB или IEEE1394.

Разработанный с использованием локальной тепловой модели роста, работающей в режиме реального времени, многомерный цифровой пропорционально–интегрально–дифференциальный (ПИД) регулятор [12] обеспечивает управление температурным полем вблизи растущего кристалла с точностью 0,05—0,1 К на всех его стадиях.

Для контроля диаметра растущего кристалла введена обратная связь в контуре подачи питающего стержня по изменению формы мениска [13]. Измерение его геометрических параметров осуществляется с использованием инженерной библиотеки пакета LabView.

### Моделирование тепломассопереноса и устойчивости формообразования

Качество кристалла зависит от многих физических явлений, таких как теплоперенос, гидродинамика, перенос компонент, а также термомеханических напряжений. Одним из факторов, определяющих протекание этих процессов и, в свою очередь, зависящих от них, является форма фронта кристаллизации. В настоящее время практически для всех методов роста разработаны и успешно применяются численные модели, которые позволяют найти свойства кристаллов, выращенных в известных условиях кристаллизации для априори заданной конструкции ростовой установки. Однако решению обратной задачи, когда, в зависимости от требуемого качества кристалла, необходимо оптимизировать ростовую аппаратуру и найти параметры кристаллизации, посвящено небольшое количество работ. При этом авторам приходится жертвовать точностью при описании модели роста или существенно упрощать алгоритмы самой системы управления процессом выращивания. И то и другое приводит к невозможности на практике применить полученные при моделировании результаты.

С использованием погруженного в расплав нагревателя, когда рост кристалла осуществляется из тонкого слоя и тепловая гравитационная конвекция подавлена, описание теплопереноса при росте ОТФ–методом может быть значительно упрощено. Это позволяет не только резко сократить объем вычислений при глобальном моделировании, но и предложить 2D–модель, обеспечивающую выполнение численных расчетов в режиме реального времени [14].

Численное моделирование процесса роста сплава  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , содержащего 2 % Si, показало [15], что ОТФ–метод позволяет создать тепловые условия, обеспечивающие положительный радиальный градиент температуры. Как следствие, формируется близкий к плоскому выпуклый фронт кристаллизации (рис. 5, а, см. вторую стр. обложки), который поддерживается на всем протяжении цикла кристаллизации. Возможность влияния на характер конвекции в слое расплава вблизи фазовой границы (рис. 5, б, см. вторую стр. обложки) позволяет сформировать конвективный поток, направленный от центра кристалла к его периферии, и тем самым обеспечить однородное распределение второй компоненты вдоль фронта кристаллизации для случая положительного градиента температу-

ры  $\text{Grad}_z T$  (представлено на нижних эпюрах на рис. 5, см. вторую стр. обложки).

Чем больше капиллярная постоянная расплава, тем большей высоты можно создать зону расплава под ОТФ-нагревателем, тем более интенсивной может быть создана конвекция в таком слое. Это имеет особое значение, если речь идет о росте кристаллов, например полупроводников, легируемых примесью, или твердых растворов. В этом случае более интенсивная конвекция обеспечивает более равномерное распределение второй компоненты в расплаве и, следовательно, получение более однородных по сечению кристаллов.

Однако в предложенном авторами методе, в отличие от методов Степанова и EFG (EFG — element-free Galerkin), мениск расплава непосредственно не цепляется за формообразователь (ОТФ-нагреватель), а отделен от него стекающей пленкой, что может существенно изменить условия формообразования. Необходимо указать еще на одну особенность ОТФ-метода. В отличие от упомянутых выше методов, в нем имеется два управляющих параметра: скорость вытягивания кристалла и величина расхода расплава в пленке или, другими словами, скорость подачи расплава в мениск. В этом смысле ОТФ-метод близок к методу плавающей зоны.

Разработке модели капиллярного формообразования кристалла в ОТФ-методе, исследованию зависимости радиуса кристалла и толщины пленки расплава от параметров процесса, а также анализу капиллярной устойчивости процесса вытягивания была специально посвящена работа [15]. Ее результаты использованы для анализа кристаллизации сплава Si—Ge.

Схема процесса вытягивания рассмотрена выше (см. рис. 1, а). В модели формообразования на верхнюю поверхность ОТФ-нагревателя подается шихта, которая там плавится и стекает вниз по его боковой поверхности, заполняя зазор между нагревателем и кристаллом, который, в свою очередь, тянется вниз. Расчетная схема этого процесса представлена на рис. 6, а. Предполагается, что тепловые условия в процессе роста остаются неизменными, а межфазная граница «кристалл — расплав» является плоской и перпендикулярной направлению вытягивания.

В нижней части области, занятой расплавом, между кристаллом и ОТФ-нагревателем ( $x < d$ ) движением жидкости пренебрегали, поскольку оно не оказывает заметного влияния на распределение давления. На другой стороне, в верхней части области при  $x > d$ , там, где расплав стекает по боковой поверхности нагревателя, для определения толщины пленки расплава достаточно воспользоваться уравнениями теории смазки.

Численное исследование формы свободной поверхности расплава, результаты которого представлены на рис. 6, б и в для различных случаев толщины  $d$  слоя расплава и радиусов кристалла, равных или

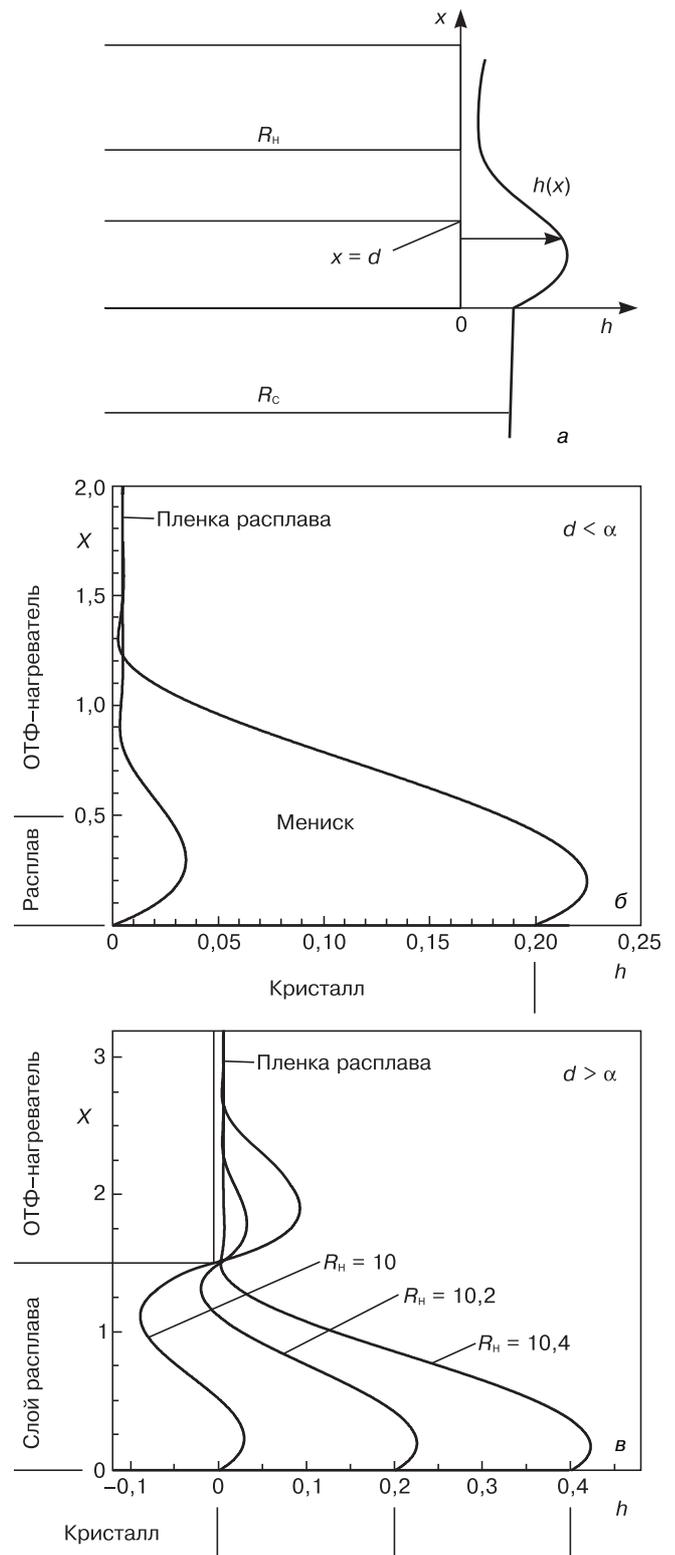


Рис. 6. Расчетная область (а) и изменение профиля свободной поверхности расплава в процессе вытягивания кристалла для случаев, когда слой расплава  $d$  меньше или больше (б, в) капиллярной постоянной  $\alpha$ .  $R_n$  — радиус ОТФ-нагревателя

превышающих радиус ОТФ-нагревателя  $R_n$ , позволило на основе рассмотренной модели сделать следующие выводы. Во-первых, в отличие от методов Степанова и EFG, радиус ОТФ-нагревателя и толщина слоя расплава не определяют однозначно

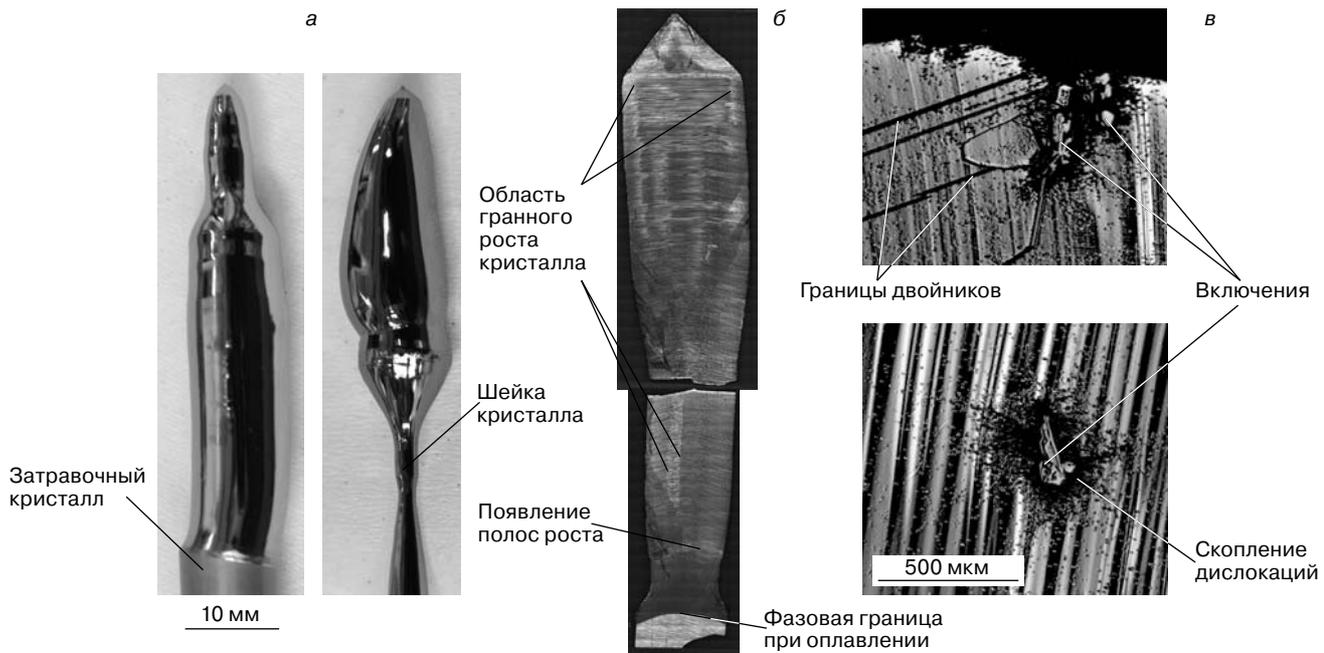


Рис. 7. Внешний вид выращенных кристаллов (а), изображение NDIC продольного разреза одного из кристаллов (б) и наблюдаемые в микроскопе линейные и точечные дефекты (в)

радиус кристалла, который зависит еще от величины расхода расплава в пленке и скорости вытягивания кристалла. Капиллярная устойчивость процесса вытягивания может сохраняться при больших толщинах слоя расплава между кристаллом и нагревателем, существенно превышающих капиллярную постоянную  $\alpha$ , и для Si—Ge может достигать 10—20 мм. Таким образом, процесс вытягивания целесообразно вести так, чтобы радиус кристалла слегка превышал радиус ОТФ-нагревателя. В этом случае можно одновременно обеспечить равномерную толщину пленки и большую толщину расплава между кристаллом и нагревателем.

### Результаты и их обсуждение

В отличие от кристаллов кремния, полученных традиционным методом бестигельной зонной плавки [16], которые характеризуются существенно вогнутым фронтом кристаллизации, выращенные авторами кристаллы (рис. 7, а) имели выпуклую форму фронта. Это хорошо видно на рис. 7, б по форме границы, разделяющей твердую и жидкую фазы кремния при подплавлении затравочного кристалла. Проследить в дальнейшем форму фронта кристаллизации, которая остается выпуклой до самого завершения процесса выращивания, позволяющие появляющиеся с определенного момента полосы роста. По мере уменьшения толщины слоя расплава кривизна фронта уменьшается, и граница между расплавом и кристаллом уплощается. Сказанное можно проследить на рис. 7, б. Используя данные о высоте слоя расплава, приведенные в таблице, можно, начиная примерно с середины кристалла, увидеть падение толщины слоя расплава с 9—10 до 3—4 мм. Малый

прогиб кривой фронта кристаллизации способствует формированию послойного механизма роста кристалла кремния. Появление таких областей (рис. 7, б) можно наблюдать уже в начальной трети кристалла. А к его концу область гранного роста охватывает практически все сечение кристалла.

Интенсивность свободной конвекции в слое расплава существенно зависит от его толщины  $h$  и определяется радиальным числом Грасгофа, являющимся кубической функцией отношения  $h/2R_H$ , которое для ОТФ-метода существенно меньше 1. Также при уменьшении толщины слоя расплава значительно меньше сказывается влияние термокапиллярной конвекции на тепло- и массоперенос в нем, так как в этом случае уменьшается глубина проникновения вихревого течения Марангони, возникающего на свободной боковой поверхности расплавленной зоны. Сказанное объясняет отсутствие полос роста в начале выращивания кристалла, что является, как уже отмечалось выше, типичным для ОТФ-метода, появление их по мере увеличения толщины слоя и последующего снижения их интенсивности при

### Изменение высоты слоя расплава $h$ между ОТФ-нагревателем и растущим кристаллом по мере его роста

Время вытягивания, мин	Длина выросшего кристалла, мм	Наблюдаемая высота слоя расплава, мм
0	0	3,1
5	10	7,3
9	18	9,4
13	26	8,3
29	46	4,5

постепенном его уменьшении. При этом, объясняя характер формирования полос роста, следует учитывать и нарастание концентрации As в процессе сегрегации этой примеси в расплаве кремния, которая минимальна в начале роста.

Во время выращивания кристалла во втором эксперименте (см. кристалл слева на рис. 7, а) наблюдали ростовую полосу, характерную для роста монокристалла кремния в направлении [111]. Через 4 мин роста, что соответствует длине кристалла в 8 мм, она пропала. Предположение о нарушении монокристаллической структуры кристалла подтвердилось при изучении уже выросших кристаллов, которые характеризуются большим количеством двойников. Увеличение разрешения показало (см. рис. 7, в), что в кристалле присутствуют крупные включения, по-видимому, частиц SiC, захваченных расплавом кремния с поверхности ОТФ-нагревателя, которые, в свою очередь, являются источниками линейных и точечных дефектов. В первую очередь видны значительные скопления дислокаций вокруг этих включений, которые порождают затем появление двойников.

### Заключение

Показана возможность выращивания кристаллов кремния модифицированным методом плавающей зоны, в котором используется погруженный в расплав ОТФ-нагреватель. В отличие от традиционного, метод позволяет сформировать выпуклый и близкий к плоскому фронт кристаллизации.

Выращенные кристаллы представляют собой монокристаллические образования, о чем свидетельствуют присутствие в их объеме значительных по размеру областей с гранным ростом. В дальнейшем можно ожидать исключения дефектных областей, в том числе поликристаллических, наблюдаемых на периферии кристаллов, по мере совершенствования тепловых условий роста и поддержания их неизменными в течение всего ростового цикла.

На следующем этапе работы предполагается разместить активные нагревательные элементы вблизи верхней и нижней поверхностей герметичного корпуса, что позволит независимо поддерживать заданную на них температуру. Последнее необходимо для выращивания кристаллов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , поскольку вблизи нижней и верхней поверхностей ОТФ-нагревателя требуется поддерживать температуру, близкую к значениям солидуса и ликвидуса, соответственно, на фазовой диаграмме этого соединения для заданной концентрации второй компоненты.

### Библиографический список

1. Paul, D. J. Silicon-germanium strained layer materials in microelectronics // D. J. Paul / Adv. Mater. – 1999. – V. 11, N 3. – P. 191–204.
2. Nakajima, K. Growth of Ge-rich  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  single crystal with uniform composition ( $x = 0.02$ ) on a compositionally graded crystal for use as GaAs solar cells // K. Nakajima, S. Kodama, S. Miyashita, G. Sazaki, S. Hiyamizu / J. Crystal Growth. – 1999. – V. 205 – P. 270.
3. Abrosimov, N. V. Czochralski growth of Si- and Ge-rich SiGe single crystals / N. V. Abrosimov, S. N. Rossolenko, W. Thieme, A. Gerhardt, W. Schröder // J. Crystal Growth – 1997. – V. 174. – P. 182–186.
4. Dold, P. Growth and characterization of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x < 10$  at %) single crystals // P. Dold, A. Barz, S. Recha, K. Pressel, M. Franz, K. W. Benz / J. Crystal Growth. – 1998. – V. 192. – P. 125–135.
5. Ostrogorsky, A. G. Numerical simulation of single crystal growth by submerged heater method / A. G. Ostrogorsky // J. Crystal Growth. – 1990. – V. 104, Iss. 2. – P. 233–238.
6. 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. 623–630.
7. Marin, C. Growth of Ga-doped  $\text{Ge}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$  by vertical Bridgman with a baffle / C. Marin, A. G. Ostrogorsky // J. Crystal Growth – 2000. – V. 211, Iss. 1–4. – P. 378–383.
8. Croell, A. Detached Bridgman Growth of Germanium-Silicon crystals under microgravity / A. Croell, A. Mitric, A. Senchenkov / Abstracts in ICASP-2. – Seggau (Austria), 2008.
9. Golyshev, V. D. Problems of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal growth by crucibleless variant of AHP method / V. D. Golyshev, M. A. Gonik, V. B. Tsvetovskiy // J. Cryst. Growth. – 1999. – V. 198/199. – P. 501–506.
10. Filonov, K. N. Osobennosti svoistv nanostrukturirovannykh karbidokremnievnykh plenok i pokrytii, poluchennykh novym sposobom / K. N. Filonov, V. N. Kurlov, N. V. Klassen, E. A. Kudrenko, E. A. Shteinman // Izv. RAN. ser. fiz. – 2009. – T. 73, N 10. – P. 1457–1459.
11. Gonik, M. M. Avtomaticheskaya sistema upravleniya ustanovkoi rosta kristallov na baze tehnologii National Instruments / M. M. Gonik, M. A. Gonik, V. B. Cvetovskii, V. V. Lobachev // Tr. konf. «Obrazovatel'nye, nauchnye i inzhenernye prilozheniya v srede Lab-View i tehnologii National Instruments». – M., 2005. – P. 287–290.
12. Gonik, M. M. Design of control system for growing crystals with desired properties / M. M. Gonik, V. I. Boevkin, A. V. Lomokhova, M. A. Gonik // 3rd International Conference on Physics and Control (PhysCon 2007). – Potsdam, (Germany), 2007. – <http://lib.physcon.ru/?item=1176>
13. Gonik, M. A. Kontrol' za formoi meniska rasplava pri upravlenii rostom kristallov bestigel'nym OTF metodom / M. A. Gonik, M. M. Gonik, T. V. Nizkaya // XVIII Peterburgskie chteniya po probleme prochnosti i rosta kristallov (metodom Stepanova). – S.-Pb., 2008. – P. 83–86.
14. Gonik, M. A. Development of a model for on-line control of crystal growth by the AHP method / M. A. Gonik, A. V. Lomokhova, M. M. Gonik, A. T. Kuliev, A. D. Smirnov // J. Cryst. Growth. – 2007. – V. 303, Iss. 1. – P. 180–186.
15. Gonik, M. A. Upravlenie formoi fronta kristallizatsii po modeli / M. A. Gonik, M. M. Gonik, D. Tsiulyanu // Tez. dokl. XIV Nacional'noi konferencii po rostu kristallov. – M., 2010. – P. 98.
16. Yuferev, V. S. Kapillyarnoe formoobrazovanie kristallov, vytyagivaemykh iz rasplava bestigel'nym OTF metodom / V. S. Yuferev / Kristallografiya. – 2008. – T. 53. – P. 1214–1220.
17. von Ammon, W. Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals / W. von Ammon, Yu. Gelfgat, L. Gorbunov, A. Mühlbauer, A. Muiznieks, Y. Makarov, J. Virbulis, G. Müller // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD. – Riga, 2005. – P. 41–54.

Авторы выражают благодарность доктору Й. Фридриху (Институт Фраунгофера, г. Эрланген) и доктору физ.-мат. наук В. С. Юфереву (ФТИ РАН и.м. Иоффе) за возможность использования в расчетах программного кода CrystMAS и Capillar 6 соответственно.