

УДК 548.55

## РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА РАСПЛАВ

© 2019 г. Е. Н. Коробейникова<sup>1,\*</sup>, И. А. Прохоров<sup>1</sup>, В. И. Стрелов<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: enkorob@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2018 г.

После доработки 24.04.2018 г.

Принята к публикации 24.04.2018 г.

Исследовано влияние низкоэнергетических тепловых воздействий на структурные и концентрационные неоднородности монокристаллов германия, легированного галлием, выращенных методом направленной кристаллизации. Установлена корреляция тепловых воздействий с характером распределения примеси и изменением формы границы раздела фаз в выращиваемых кристаллах.

DOI: 10.1134/S0023476119030160

### ВВЕДЕНИЕ

Колебания температуры на фронте кристаллизации, обусловленные нестационарным характером конвекции в расплаве, нестабильностями работы тепловых и механических узлов ростовых установок, приводят к локальному изменению микроскопической скорости роста и, как следствие, к неоднородности состава и свойств выращиваемых кристаллов [1]. Температурные флуктуации на границе кристалл–расплав приводят к вариациям микроскопической скорости роста, которые в свою очередь оказывают влияние на вхождение примеси и впоследствии отображаются в концентрационных полосах роста [2]. При этом в экспериментах по росту кристаллов в условиях невесомости при практически полном отсутствии термогравитационной конвекции, как правило, не удается избежать формирования микронеоднородностей (полос роста) в кристаллах из-за не зависящих от уровня остаточных микроускорений негравитационных (капиллярных) видов конвекции. Это свидетельствует о необходимости управления конвективными течениями в расплаве при росте кристаллов, особенно в условиях орбитального полета [3]. Для этого используют различные воздействия на расплав (постоянные и слабые переменные магнитные поля [4, 5], ультразвук [6], низкочастотные вибрации [7]), требующие специального, иногда достаточно сложного, аппаратного оформления.

В [8, 9] сообщалось о повышении микрооднородности кристаллов арсенида галлия при использовании низкоэнергетических периодических тепловых воздействий (тепловой волны) при выращивании кристаллов GaAs(Те) методом Чохральского.

В настоящей работе рассматриваются возможности использования аналогичного подхода для изучения влияния таких возмущений на распределение примеси в кристаллах Ge(Ga), выращенных методом Бриджмена, с целью расширения возможностей управления процессом кристаллизации. Тепловое управление осуществляли периодическими воздействиями температуры нагревателей при росте кристалла. Предполагалось, что возникающие в этом случае периодические изменения температуры расплава могут оказывать влияние на конвекцию, изменять на микроуровне характер распределения легирующей примеси, а также приводить при определенных условиях к улучшению структурных характеристик материала.

Ниже приведены предварительные результаты исследований монокристаллов Ge(Ga), выращенных методом Бриджмена в условиях периодических тепловых воздействий на расплав.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рост кристаллов проводили вертикальным методом Бриджмена на установке “Константа-02В1” при расположении затравки внизу, что позволяет в наземных экспериментах минимизировать влияние термогравитационной конвекции [10, 11].

Для перекристаллизации использовали монокристаллы Ge(Ga) диаметром  $d \sim 35$  мм, выращенные методом Чохральского в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Концентрация галлия составляла  $C_{\text{Ga}} \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

Эксперимент проводили по циклограмме, включающей в себя регулируемый разогрев печи до рабочей температуры, выдержку при этой тем-

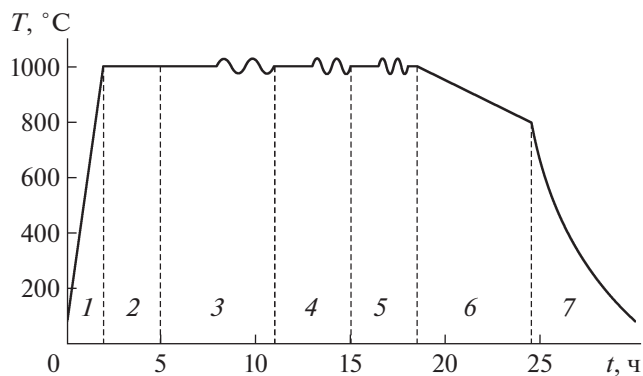


Рис. 1. Циклограмма процесса направленной кристаллизации.

пературе в течение 3 ч для установления теплового равновесия и гомогенизации расплава. Направленную кристаллизацию проводили при трех различных скоростях перемещения ампулы ( $v_a = 3, 5$  и  $8.5$  мм/ч) как без наложения, так и с наложением тепловой волны (ТВ). Предварительно на имитаторе были отработаны режимы управления работой нагревателей, обеспечивающие изменения температуры на поверхности ампулы с периодом 10 мин и амплитудой  $\sim 5^\circ\text{C}$ . Экспериментальный образец представлял собой кристалл с затравочной частью длиной  $\sim 40$  мм. Длина перекристаллизованной части (ПЧ) составила 90 мм. На рис. 1 представлена циклограмма процесса роста, состоящего из следующих этапов: 1 – нагрев, 2 – выдержка, 3 – скорость перемещения ампулы 3 мм/ч (с наложением ТВ во второй половине этапа), 4 – скорость перемещения ампулы 5 мм/ч (с наложением ТВ во второй половине этапа), 5 – скорость перемещения ампулы 8.5 мм/ч (с наложением ТВ во второй половине этапа), 6 – регулируемое охлаждение, 7 – пассивное охлаждение.

Для проведения исследований слиток был разрезан вдоль оси роста на пластины с ориентацией  $\{110\}$  и толщиной 1000 мкм. Для удаления нарушенного слоя образцы прошли полный цикл обработки с финишной химико-механической полировкой. Определение величины удельного сопротивления проводили по стандартной методике четырехзондовым методом. Особенности микро- и макрораспределения концентрации легирующей примеси (носителей заряда) исследовали методом сопротивления растекания. Для изучения слоистой примесной неоднородности (полос роста) в выращенных кристаллах, определения формы фронта кристаллизации, а также плотности и распределения структурных дефектов использовали методы металлографии. Исследования проводили на металлографическом исследователем микроскопе МИМ-10, оснащенный сканирующим столиком для преци-

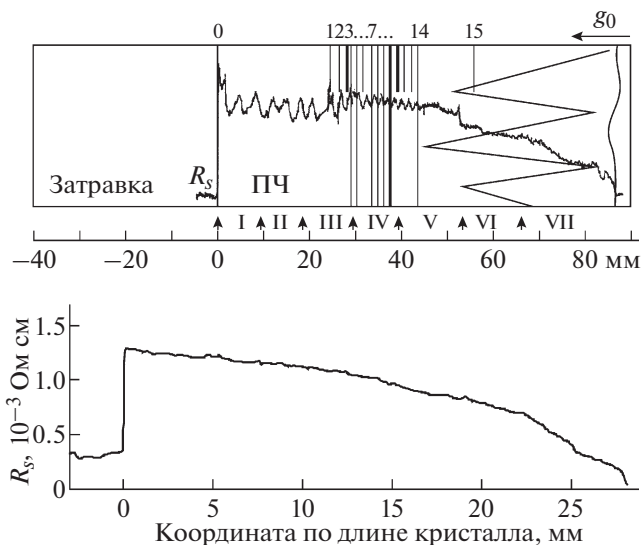


Рис. 2. Особенности распределения примеси в кристаллах Ge(Ga). Кристалл выращен с наложением ТВ в соответствии с циклограммой процесса (а); без наложения ТВ (б).

зионного перемещения объекта в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Численное моделирование гидродинамики и тепломассопереноса в расплаве прямыми расчетами уравнений Обербека–Буссинеска в пакете программ COMGA [12] при граничных условиях, соответствующих росту эксперименту, показало, что в условиях ослабленной термогравитационной конвекции течения, инициируемые конвекцией Марангони, распространяются на глубину не более 45 мм. Поэтому наблюдаемые особенности в распределении примеси обусловлены главным образом тепловыми эффектами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 приведено схематическое изображение структурных особенностей образца Ge(Ga), выявленных химическим травлением, в сопоставлении с результатами измерения сопротивления растекания  $R_s$ , отражающими характер распределения примеси по длине кристалла. Цифрами вверху пронумерованы полосы роста, выявляемые химическим травлением. Позиция “0” соответствует границе затравливания,  $g_0$  – ускорение силы тяжести. Представленные особенности построены по координатам точек, полученных с использованием микроскопа МИМ-10.

На рис. 2а стрелками отмечены моменты смены режимов роста кристалла: I этап – скорость движения ампулы  $v = 3$  мм/ч, II –  $v = 3$  мм/ч с наложением ТВ, III –  $v = 5$  мм/ч, IV –  $v = 5$  мм/ч с наложением ТВ, V –  $v = 8.5$  мм/ч, VI –  $v =$

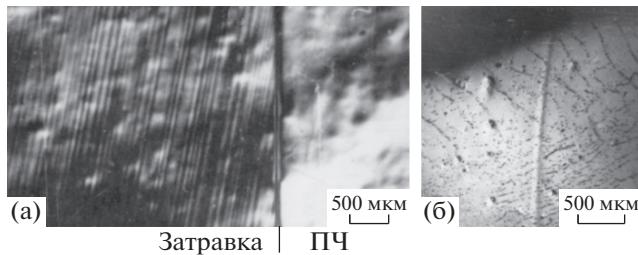


Рис. 3. Особенности структуры образца Ge(Ga) вблизи границы затравливания (а) и изображение полосы роста, сформированной тепловой волной (б).

= 8.5 мм/ч с наложением ТВ, VII – регулируемое охлаждение.

Характерной особенностью распределения примеси в данном кристалле является наличие квазипериодических осцилляций концентрации примеси (сопротивления растекания). В кристаллах, выращенных в условиях ослабленной термогравитационной конвекции без температурных возмущений, подобные осцилляции отсутствуют (рис. 2б).

Основные результаты кратко сводятся к следующему:

– полученный в результате эксперимента слиток является монокристаллическим, за исключением конечной части длиной ~40 мм, характеризующейся развитой крупноблочной структурой. Плотность дислокаций в затравке составляет  $N_D \sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ , плотность дислокаций в ПЧ изменяется в пределах  $N_D \sim 6 \times 10^3 - 2 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ ;

– полосы роста, отчетливо наблюдаемые в затравке (рис. 3а), в ПЧ практически отсутствуют. Наблюдаются лишь единичные, периодически расположенные полосы роста (рис. 3б), сформированные ТВ, пронумерованные на рис. 2а. Контрастность проявления полос неодинакова. Часть из них (короткие вертикальные линии на рис. 2а) выявляется на периферии и не видна в центральной области кристалла. Характер полос роста (их ширина и периодичность), сформированных ТВ, существенно отличается от полос, обусловленных естественной конвекцией (затравка) и конвекцией Марангони [13];

– граница затравливания имеет S-образную форму с максимальным отклонением от плоскостности порядка 180 мкм (рис. 4). Полосы роста выпуклы в расплав, причем максимальные отклонения составляют 90–110 мкм для границ с нечетными номерами и 190–250 мкм для границ с четными номерами. Это свидетельствует о периодическом изменении формы полос (следовательно, и формы фронта кристаллизации) в процессе роста кристалла;

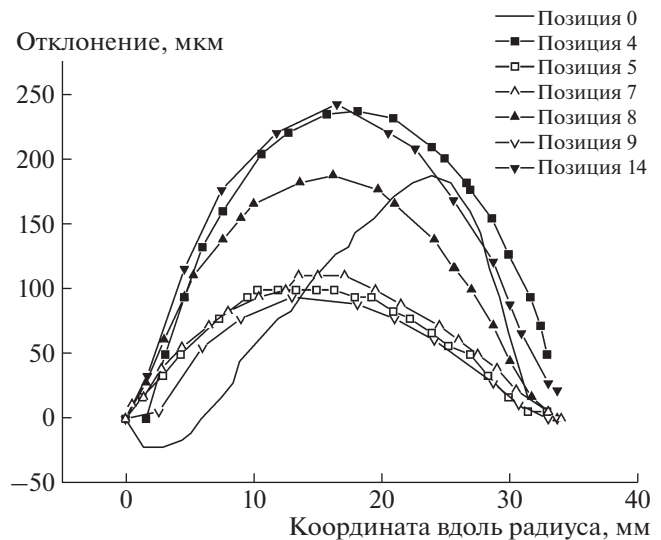


Рис. 4. Изменение формы фронта кристаллизации под воздействием ТВ при росте кристалла. “Позиция 0” – граница затравливания.

– распределение примеси по длине выращенного кристалла согласно данным измерения сопротивления растекания имеет квазипериодический характер. Период вариации состава совпадает с периодом выявляемых химическим травлением полос роста, положение которых соответствует областям с максимальной концентрацией примеси (минимумы на распределении  $R_c$ ).

Отсутствие данных о реальном положении фронта кристаллизации и микроскопической скорости роста в течение процесса роста затрудняет интерпретацию полученных результатов. Однако сопоставление полученных экспериментальных данных с циклограммой процесса, отражающей изменения режимов роста кристалла, показывает следующее.

Первые три этапа процесса:

I – скорость движения ампулы  $v_a = 3 \text{ мм/ч}$ ;

II –  $v_a = 3 \text{ мм/ч}$ , ТВ;

III –  $v_a = 5 \text{ мм/ч}$

характеризуются примерно однотипным распределением примеси с колебаниями концентрации на уровне  $\Delta c/c \sim 16\%$  от среднего значения и временным периодом  $t \sim 1 \text{ ч}$  (рис. 2а). Формирование периодических концентрационных неоднородностей в кристалле практически сразу после первичного фронта кристаллизации, по-видимому, связано с тем, что перемещение ампулы в первой половине этапа I (без наложения ТВ) проходило без роста кристалла из-за значительного перегрева расплава и низкой скорости перемещения. Процесс кристаллизации был инициирован включением теплового возмущения на первом этапе перемещения ампулы в момент времени

~ 3 ч от начала процесса перемещения ростовой ампулы. Наложение ТВ на этапе II заметным образом не проявляется ни в распределении состава, ни в структурном изменении, что, по-видимому, связано с особенностями проявления режима «рост–плавление» при наложении ТВ в условиях низких скоростей перемещения ампулы и соответственно скорости кристаллизации.

Наиболее заметно влияние ТВ на этапе IV при скорости перемещения ампулы  $v_a = 5$  мм/ч. Наблюдается заметное изменение характера распределения примеси (амплитуды и периода вариации состава), формируются полосы роста, соответствующие областям с максимальной концентрацией примеси, наблюдается изменение формы фронта кристаллизации. Изменения концентрации примеси в полосах роста, сформированных ТВ, составляет  $\Delta c/c \sim 6\%$  от среднего значения, что значительно меньше вариаций состава на типичных полосах роста в кристаллах, которые могут достигать порядка величины [14].

На этапах V–VII ( $v_a = 8.5$  мм/ч) произошел срыв монокристаллического роста с формированием развитой крупноблочной структуры, что связано, по-видимому, с существенным увеличением скорости кристаллизации при наложении охлаждающего полупериода ТВ на перенасыщенный и переохлажденный расплав, а также с интенсивной конвекцией Марангони.

## ВЫВОДЫ

Полученные предварительные результаты показывают, что использование в процессе направленной кристаллизации периодических тепловых воздействий на расплав в качестве управляющих оказывает влияние на формирование и характер распределения примесных неоднородностей в кристалле, а также на форму межфазной границы. Однако степень этого влияния весьма сложным образом зависит как от параметров тепловых воздействий, так и от скорости кристаллизации, что требует проведения более детальных исследований для выявления возможностей активного управления процессом роста.

Заметных изменений в распределении структурных дефектов под действием ТВ металлографическими исследованиями не обнаружено. Очевидно, это связано с высокой тепловой инерционностью всей ростовой системы. Практическая реализация этого метода для улучшения струк-

турных характеристик, особенно для материалов с достаточно высокими температурами плавления, весьма проблематична и требует использования прецизионно подобранных параметров тепловой волны, согласованных с другими параметрами процесса.

Тот факт, что тепловая волна при определенных условиях оставляет заметный след в кристалле в виде специфической примесной полосы роста, позволяет использовать такие воздействия для маркировки положения фронта кристаллизации в процессе роста, что важно при проведении сложных экспериментов по росту кристаллов, в частности в условиях микрогравитации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мюллер Т.* Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 143 с.
2. *Hurle D.T.J., Jakeman E., Pike E.R.* // J. Cryst. Growth. 1968. V. 34. P. 633.
3. *Мильвидский М.Г., Везуб Н.А., Картавых А.В. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 913.
4. *Земсков В.С., Полежаев В.И., Раухман М.Р. и др.* Свойства легированных полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1990. 255 с.
5. *Бармин И.В., Гельфгат Ю.М., Сенченков А.С., Смирнова И.Г.* // Магнитная гидромеханика. 1998. № 4. С. 110.
6. *Hayakawa Y., Sone Y., Tatsumi K., Kumagawa M.* // J. Jpn. Appl. Phys. 1982. № 9. P. 1273.
7. *Zharikov E.V., Prikhodko L.V., Storozhev N.R.* // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 910.
8. *Zakharov B.G., Kosushkin V.G., Nikitin S.A., Polezhaev V.I.* // Fluid Dynamics. 1998. V. 33. № 1. P. 110.
9. *Косушкин В.Г.* Дис. “Управление ростом кристаллов арсенидов галлия и индия путем низкоэнергетических воздействий” ... д-ра техн. наук. Калуга, МГТУ им. Н.Э. Баумана (калужский филиал), 2000.
10. *Serebryakov Yu.A., Prokhorov I.A., Vlasov V.N. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. P. 11.
11. *Серебряков Ю.А., Сидоров В.С., Прохоров И.А. и др.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исслед. 2014. № 7. С. 49.
12. *Ermakov M.K., Griaznov V.L., Nikitin S.A. et al.* // Int. J. Numer. Methods Fluids. 1992. V. 15. P. 975.
13. *Croll A., Kaiser Th., Schweizer M. et al.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 191. P. 365.
14. *Carlson D.J., Witt A.F.* // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. P. 508.