

# МЕХАНИЗМ УСКОРЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ

*Наведено спосіб підвищення швидкості вирощування бездислокаційних монокристалів кремнію методом БЗП. Запропоновано механізм прискореної кристалізації кремнію, що враховує кристалохімічні аспекти кристалізації*

*Ключові слова: кремній, структура, механізм прискореної кристалізації*

*Представлен способ повышения скорости выращивания бездислокационных монокристаллов кремния методом БЗП. Предложен механизм ускоренной кристаллизации кремния, учитывающий кристаллохимические аспекты кристаллизации*

*Ключевые слова: кремний, структура, механизм ускоренной кристаллизации*

*The way of speed increase of dislocation-free silicon monocrystals growth by FZ-method is submitted. Accelerated crystallization mechanism of silicon, taking into account crystal-chemical aspects of crystallization is offered*

*Key words: silicon, structure, accelerated crystallization mechanism*

**И.Ф. Червоний**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой  
Кафедра металлургии цветных металлов\*  
Контактный тел.: (061) 223-82-61, 050-637-01-21  
E-mail: rot44@yandex.ru

**Е.Я. Швец**

Кандидат технических наук, профессор, первый проректор\*  
Контактный тел. (061) 223-82-33  
E-mail: fbme@zdia.zp.ua

**Ю.В. Головко**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра физической и биомедицинской электроники\*  
Контактный тел. (0612) 521469, 067-584-47-02  
E-mail: derek-50@bk.ru

**С.Г. Егоров**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра металлургии цветных металлов  
\*Запорожская государственная инженерная академия  
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006  
Контактный тел.: (061) 223-82-82  
E-mail: egrv@rambler.ru

## 1. Введение

Исследования, о которых идет речь в статье, относятся к областям материаловедения и технологии полупроводниковых материалов, к разделу высокотемпературной кристаллизации элементарных полупроводников (например, кремния, германия) из расплава.

Повышение производительности процесса выращивания монокристаллов кремния, предназначенных для электроники, является одной из актуальных задач их производства.

## 2. Повышение скорости выращивания монокристалла кремния методом бестигельной зонной плавки

Метод вертикальной бестигельной зонной плавки (БЗП) является одним из основных методов получения особоличистых монокристаллов кремния, пред-

назначенных для изготовления силовых полупроводниковых приборов и детекторов ядерного излучения [1]. В таком методе вертикально закрепляют поликристаллический кремниевый стержень, на нижнем конце которого с помощью индукционного нагревателя создают зону расплава, в которую вводят затравочный кристалл, на котором начинается рост монокристалла. Далее путем постепенного перемещения нагревателя вверх осуществляется перемещение вверх по стержню и зоны расплава. В нижней ее части возникает переохлаждение, обуславливающее кристаллизацию на затравке, а в верхней части зоны – небольшой перегрев, приводящий к плавлению новой порции поликристаллического стержня. Процесс продолжается, пока большая часть массы исходного стержня превратится в монокристалл.

Скорость перемещения зоны расплава должна совпадать со скоростью кристаллизации, чтобы обеспечить постоянство диаметра растущего монокристалла и отсутствие в нем протяженных структурных дефек-

тов, таких как дислокации, дефекты упаковки и двойники. В промышленных условиях скорость выращивания бездислокационных монокристаллов кремния методом БЗП обычно составляет  $(5...8) \cdot 10^{-5}$  м/с (3...5 миллиметров в минуту) [2].

От увеличения скорости кристаллизации в значительной мере зависит решение задачи повышения производительности процесса выращивания.

Цель настоящей работы – разработка способа повышения скорости выращивания бездислокационных монокристаллов кремния методом БЗП и анализ возможного физического механизма кристаллизации, обеспечивающего формирование при ускоренной кристаллизации монокристалла, не содержащего протяженных структурных дефектов.

Для реализации поставленной цели стандартная установка БЗП типа “Кристалл” была дополнительно оснащена соплом для обдува области монокристалла под зоной расплава защитным газом аргоном (рис. 1). Газовая струя из сопла была направлена в сторону затравочного кристалла.

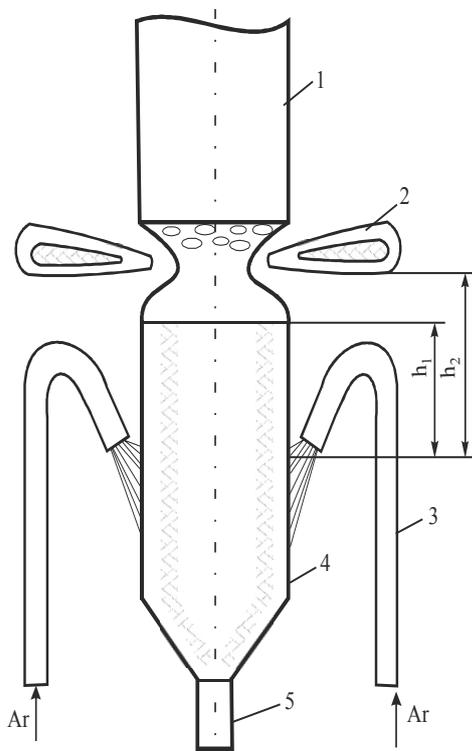


Рис. 1. Выращивание монокристалла кремния методом БЗП с обдувкой нисходящим потоком аргона: 1 – исходный поликристалл; 2 – индуктор; 3 – газоподающее сопло; 4 – выращиваемый монокристалл; 5 – затравочный кристалл

В модифицированной таким образом установке были выращены бездислокационные монокристаллы кремния диаметром  $32 \pm 2$  мм. Скорость выращивания составила  $15 \cdot 10^{-5}$  м/с (9 мм/мин), что превышает наибольшую базовую скорость 5 мм/мин и, соответственно, производительность процесса в 1,8 раза.

Оптимальная область монокристалла, на которую следует направлять поток аргона, была выбрана эмпирическим путем. Решающим фактором оказалась ее температура, которой, составила  $1000 \pm 50$  °С. Измерения температуры осуществлялись оптическим пирометром ЛОП-72 непосредственно в течение процесса выращивания. Обдув области растущего монокристалла с температурой  $1150...1200$  °С приводил к развитию спонтанной кристаллизации расплава на фронте кристаллизации и прекращению бездислокационного роста монокристалла, то есть к аварийному прекращению процесса.

При обдуве области с температурой  $830...850$  °С максимально достигаемая скорость выращивания, обеспечивающая воспроизводимость процесса, оказалась составила  $12,7 \cdot 10^{-5}$  м/с (7,6 мм/мин). То есть в последнем случае производительность процесса выращивания снижается на 18 % по сравнению с первым.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности повышения скорости выращивания монокристалла кремния, не содержащего протяженных структурных дефектов. Однако возможность экспериментирования в условиях дорогостоящего промышленного производства ограничена по причинам экономического и организационного характера. Тем более, что выращивание бездислокационных монокристаллов кремния – сложный процесс, в котором многие технологические факторы взаимосвязаны и взаимозависимы. Поэтому целесообразно с разных сторон проанализировать механизмы кристаллизации, обеспечивающие повышенную скорость выращивания монокристалла кремния с сохранением его высокого структурного совершенства.

### 3. Анализ кристаллохимических аспектов фазового перехода жидкость – твердое тело в кремнии

Исследования структуры расплавов германия и кремния показало, что вблизи температуры плавления она характеризуется иной координацией атомов, чем в кристалле [3]. Хорошо известно, что кристаллы германия и кремния относятся к структурному типу алмаза (решетка Бравэ – гранцентрированная, пространственная группа симметрии  $Fd\bar{3}m$ ), в котором каждый атом имеет четыре ближайших соседа (координационное число К.ч. = 4), располагающихся по вершинам тетраэдра (координационный многогранник – тетраэдр) [4]. Согласно Р-Т- диаграмме (Р – давление, Т – температура) для кремния [5] кристаллическая фаза с решеткой алмаза находится в равновесии с расплавом при давлении  $P < 200$  атм., а при  $P > 200$  атм. – кристаллическая фаза с координационным числом К.ч. = 6, которое отвечает структурному типу белого олова (решетка Бравэ – примитивная, пространственная группа симметрии  $Pm\bar{3}m$ , координационный многогранник – октаэдр). По результатам многочисленных рентгенодифракционных исследований расплавов германия и кремния [3] установлено, что при плавлении кремния и германия плотность упаковки атомов растет до величины  $\approx 6$  (табл. 1).

Таблица 1

Параметры германия и кремния в твердом и жидком состояниях

Параметр	Германий		Кремний		Библиография
	кристалл при T=300 К	расплав при Tпл	кристалл при T=300 К	расплав при Tпл	
Параметр решетки, нм	0,56574	-	0,54308	-	[1, 3, 6]
Расстояние до ближайших соседей, нм	0,244	0,275	0,235	0,270	[1, 3]
К.ч.	4	5,9 ± 0,2	4	6,9 ± 0,3	[3, 4]
Координационный многогранник	тетраэдр	октаэдр	тетраэдр	октаэдр	[3, 4]
Тип решетки Бравэ	гранцентрированная	«примитивная»	гранцентрированная	«примитивная»	[4]
Плотность упаковки атомов	теор.	0,34	теор.	0,52	[4]
	экспер.	0,34	экспер.	0,507	
Плотность материала, кг/м <sup>3</sup>	теор.	0,34	теор.	0,34	[3, 6]
	экспер.	0,34	экспер.	0,32	
Плотность материала, кг/м <sup>3</sup>	5260	5510	2328	2530	[1, 6]

но на расстояниях 0,245..0,269 нм. Этот результат согласуется с приведенной выше средней величиной расстояния между ближайшими соседями в расплаве германия, оцененной по данным, полученным рентгенодифракционными методами [3]. Вместе с тем, авторы работы [7] заключили, что при температуре плавления 940°С атомы германия образуют, среди возможных, цепочечный мотив со связью ковалентного типа, причем общее число атомов, образующих в расплаве германия подобные фрагменты, составляет около 45 %. Согласно результатам моделирования, атомы германия, находящиеся один от другого на расстояниях меньших чем 0,245 нм, образуют ломаные линии, которые пересекаются между собой, а количество атомов в цепочке может достигать пяти. К сожалению, авторами [7] не указываются углы между отрезками в цепочке, что не дает возможности судить о координации ближайших соседей; в частности, угол 109,5° свидетельствовал бы о тетраэдрической координации, свой-

ственной ковалентной связи. Тем не менее, существование ковалентных связей между атомами в расплавах чистых германия, кремния и олова подтверждается и другими исследователями [8, 9].

На основании данных, приведенных в табл. 1, можно заключить, что при кристаллизации германия и кремния разуплотнение атомной упаковки преобладает над уменьшением расстояния между ближайшими соседними атомами, в результате чего макроскопическая плотность твердой фазы уменьшается по сравнению с жидкой.

Тетраэдрический координационный многогранник в решетке алмаза обусловлен тетраэдрическим расположением ковалентных межатомных связей, образованных путем sp<sup>3</sup>-гибридизации валентных электронов атомов германия или кремния. Изменение ближней координационной сферы в расплаве по сравнению с твердой фазой свидетельствует об изменении характера межатомных связей германия и кремния при плавлении. Предполагается [3], что в расплавленном состоянии в атоме германия происходит отделение его четырех валентных электронов; обнажается 3d<sup>10</sup>-электронная оболочка, в которых химически активные 3d<sup>6</sup>-орбитали направлены ортогонально. Из такого предположения вытекает, по нашему мнению, стремление жидкого германия к координационному числу 6 и прямым углам между химическими связями, характерным для октаэдрического координационного многогранника (рис. 2).

В работе [7] путем использования моделей, реконструированных из экспериментальных кривых структурного фактора с помощью методов обратного Монте-Карло и Вороного-Делоне, показано, что в жидком германии атомы находятся преимуществен-

но на расстояниях 0,245..0,269 нм. Этот результат согласуется с приведенной выше средней величиной расстояния между ближайшими соседями в расплаве германия, оцененной по данным, полученным рентгенодифракционными методами [3]. Вместе с тем, авторы работы [7] заключили, что при температуре плавления 940°С атомы германия образуют, среди возможных, цепочечный мотив со связью ковалентного типа, причем общее число атомов, образующих в расплаве германия подобные фрагменты, составляет около 45 %. Согласно результатам моделирования, атомы германия, находящиеся один от другого на расстояниях меньших чем 0,245 нм, образуют ломаные линии, которые пересекаются между собой, а количество атомов в цепочке может достигать пяти. К сожалению, авторами [7] не указываются углы между отрезками в цепочке, что не дает возможности судить о координации ближайших соседей; в частности, угол 109,5° свидетельствовал бы о тетраэдрической координации, свой-

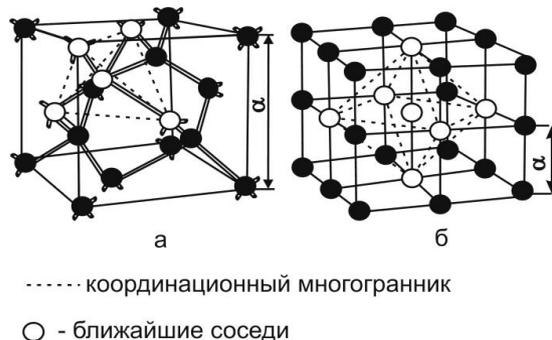


Рис. 2. Координация атомов в двух типах кубических кристаллических решетках: а – решетка алмаза; б – примитивная кубическая решетка

но на расстояниях 0,245..0,269 нм. Этот результат согласуется с приведенной выше средней величиной расстояния между ближайшими соседями в расплаве германия, оцененной по данным, полученным рентгенодифракционными методами [3]. Вместе с тем, авторы работы [7] заключили, что при температуре плавления 940°С атомы германия образуют, среди возможных, цепочечный мотив со связью ковалентного типа, причем общее число атомов, образующих в расплаве германия подобные фрагменты, составляет около 45 %. Согласно результатам моделирования, атомы германия, находящиеся один от другого на расстояниях меньших чем 0,245 нм, образуют ломаные линии, которые пересекаются между собой, а количество атомов в цепочке может достигать пяти. К сожалению, авторами [7] не указываются углы между отрезками в цепочке, что не дает возможности судить о координации ближайших соседей; в частности, угол 109,5° свидетельствовал бы о тетраэдрической координации, свой-

ственной ковалентной связи. Тем не менее, существование ковалентных связей между атомами в расплавах чистых германия, кремния и олова подтверждается и другими исследователями [8, 9].

валентностей на поверхности атомных ступенек с кристаллографической ориентировкой {111} в решетке алмаза (рис.3) приводит к созданию поверхностного потенциала. Величина этого потенциала достаточна для изменения взаимного пространственного расположения соседних атомов в жидкой фазе вблизи границы раздела её с твёрдой и способствует установлению между ними ковалентной связи.

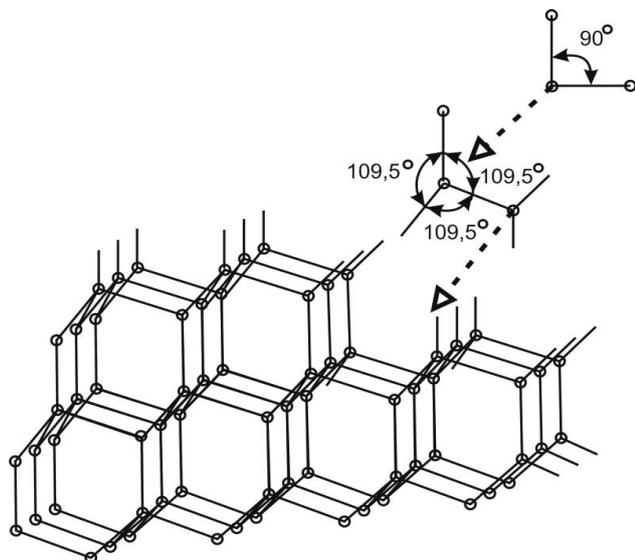


Рис. 3. Схема присоединения к краю ступеньки роста с поверхностью {111} атомной группировки с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей

На рис. 3 схематично показан переход от октаэдрической (с прямыми углами между связями в «размытой» примитивной кубической решетке) к тетраэдрической (с углами  $109,5^\circ$ ) координации связей между соседними атомами в жидкой фазе. Переход происходит скачком при приближении атомных

цепочек на короткое расстояние к поверхности кристалла, где достаточно велико ориентирующее влияние поверхностного потенциала. Такой переход осуществляется без разрушения связей в цепочке путём их переориентации под действием симметрии поверхностного потенциала растущего кристалла и стремления к  $sp^3$ -гибридации валентных электронов поверхностных и присоединяющихся атомов.

Присоединение атомной ступеньки на поверхности растущего кристалла не только отдельных атомов, но и их группировок с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей способствует ускоренному росту кристалла без образования таких протяженных структурных дефектов, как дислокации, дефекты упаковки и двойники. Однако при таком механизме роста возможно образование микродефектов вакансионного типа (D-микродефектов).

### Выводы

Технологическими приемами удалось существенно (в 1,8 раза) повысить производительность процесса выращивания бездислокационных монокристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки путем увеличения скорости выращивания.

Возможный механизм ускоренной кристаллизации кремния без образования протяженных структурных дефектов связан с присоединением атомной ступеньки на поверхности растущего кристалла группировок атомов с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей. Переход от ортогональной ориентации атомных связей в расплаве к тетраэдрической происходит скачком вблизи поверхности кристалла под действием ориентирующего влияния его поверхностного потенциала и стремления к  $sp^3$ -гибридации валентных электронов поверхностных и присоединяющихся атомов.

### Литература

1. Червоний І.Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва / І.Ф. Червоний, В.З. Куцова, В.І. Пожуйев, Є.Я. Швець, О.А. Носко, С.Г. Єгоров, Р.М. Воляр. – Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. – 488 с.
2. Воронков В.В. Влияние скорости роста и температурного градиента на тип микродефектов в бездислокационном кремнии / В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, Н.В. Веселовская, М.Г. Веселовская, И.Ф. Червоний // Кристаллография. – 1984.- Вып.6 – С. 1176-1181.
3. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов / Ю.Г. Полтавцев. – М.: Металлургия, 1984. – 178 с.
4. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. Школа, 1976. – 391 с.
5. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х.С. Багдасаров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.
6. Глазов В.М. Жидкие полупроводники / В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 244 с.
7. Казимиров В.П. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства простых эвтектических систем / В.П. Казимиров, А.С. Роик, В.М. Перевертайло, О.Б. Логинова, С.А. Лисовенко // Сверхтвердые материалы. – 2008. - №4. – С. 35.- 52. www.ism.kiev.ua
8. Tsuji K. Pressure dependence of the structure of liquid group 14 elements / K. Tsuji., T. Hattori, T. Mori et al // J. Phys.: Condens. Matter.- 2004. - № 16.- P. 989-996.
9. Goto R. Structural and electronic properties of liquid Ge–Sn alloys: ab initio molecular-dynamic simulation / R. Goto, F. Shimojo, S. Nunejiri, K. Hoshino // J. Phys. Soc. Japan. - 2004. - 73, № 10.- P. 2746-2752.