

Червоный И. Ф.

ЭФФЕКТ УСКОРЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Представлены результаты исследований кристаллизации кремния и германия из расплава при повышенной скорости. Установлено, что при кристаллизации одноатомных веществ в качестве лимитирующих факторов необходимо учитывать не только физические факторы — кинетика на фронте кристаллизации и тепломассоперенос, но и кристаллохимические — координация атомов и тип межатомных связей.

Ключевые слова: кремний, германий, кристаллизация, скорость, кинетика, тепломассоперенос, координация, межатомная связь.

1. Введение

Развитие технологии выращивания монокристаллов кремния и германия тесно связано с условиями их кристаллизации из расплава. Принято считать, что при выращивании монокристаллов одноатомных веществ лимитирующие факторы имеют физическую природу. К этому относится кинетика на фронте кристаллизации и тепломассоперенос [1]. Типичные значения скорости выращивания таких монокристаллов составляют ≈ 100 мм/час ($\approx 1,7$ мм/мин). Промышленное выращивание монокристаллов кремния по методу Чохральского осуществляется со скоростями 1,0...1,6 мм/мин, а по методу бестигельной зонной плавки ≈ 3 ...5 мм/мин [2–4]. Повышение скорости выращивания монокристалла обычно приводит к образованию дислокаций и в дальнейшем — к спонтанной кристаллизации и как результат — к росту поликристалла [4]. На основании изложенного следует вывод, что для повышения производительности процесса необходим анализ условий кристаллизации и поиск новых направлений выращивания монокристаллов. Этим обосновывается актуальность проведения таких исследований.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Ряд полученных экспериментальных результатов свидетельствуют о возможности существенного повышения скорости выращивания монокристалла кремния, не содержащего протяженных структурных дефектов (дислокаций, дефектов упаковки, границ блоков, двойниковых ламелей) [5]. Эффект достигается путем создания оптимального соотношения между градиентом температуры и величиной переохлаждения расплава на фронте кристаллизации. Было установлено, что монокристаллы кремния, выращенные методом бестигельной зонной плавки (БЗП) со скоростью 9 мм/мин не содержат дислокаций и других протяженных структурных дефектов, а образующиеся при этом микродефекты состоят из вакансий.

Целью выполнения исследований была разработка научных основ условий кристаллизации одноатомных веществ при повышенной скорости кристаллизации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи: 1) установить

влияние на условия кристаллизации при выращивании монокристаллов одноатомных веществ физических факторов, а именно кинетики и тепломассоперенос на фронте кристаллизации; 2) установить влияние на условия кристаллизации при выращивании монокристаллов одноатомных веществ кристаллохимических факторов — координация атомов и тип межатомных связей.

3. Результаты исследований процесса выращивания монокристаллов кремния при ускоренной кристаллизации расплава

Объектом исследований выбран процесс выращивания монокристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки.

Установленную в процессе исследований возможность увеличения скорости кристаллизации можно объяснить эффектом «туннельной» кристаллизации кремния, заключающееся в том, что при высоких градиентах температуры в области фазового перехода первого рода происходит скачкообразный («туннельный») переход плотности кремния в жидкой фазе от $2,53$ г/см³ до $2,33$ г/см³ — в его переохлажденной области вблизи фронта кристаллизации, минуя максимальное ее значение при температуре, несколько превышающей температуру плавления (рис. 1).

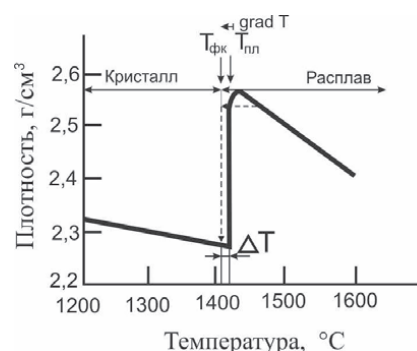


Рис. 1. «Туннельный» переход плотности кремния в жидкой фазе от $2,53$ г/см³ в расплаве до $2,33$ г/см³ в его переохлажденной области вблизи фронта кристаллизации

Переход осуществляется путем скачкообразного изменения кристаллохимических характеристик группировок

атомов (составных частей расплава) от октаэдрической координации (координационное число — 6, тип связи — металлический) к тетраэдрической (координационное число — 4, тип связи — ковалентный). Затем перестроившиеся группировки присоединяются к атомной ступеньке на поверхности растущего монокристалла (кристаллическая решетка алмаза, координационное число — 4, тип связи — ковалентный), что приводит к ускоренному росту монокристалла (рис. 2).

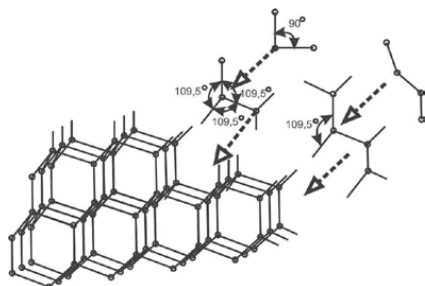


Рис. 2. Схема присоединения к краю ступеньки роста с поверхностью {111} атомных группировок с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей, сформировавшихся путем «туннельного» перехода

Описанный вид кристаллизации назван нами «туннельным» по следующим соображениям:

— переход плотности кремния в жидкой фазе от $2,53 \text{ г/см}^3$ до $2,33 \text{ г/см}^3$ — в его переохлажденной области вблизи фронта кристаллизации происходит минута максимальное ее значение при температуре, несколько превышающей температуру плавления (рис. 1);

— переход кристаллохимических характеристик группировок атомов в расплаве осуществляется без разрушения связей внутри группировки (а, следовательно, без затраты энергии на преодоление потенциального барьера, необходимого для такого разрушения) между входящими в них атомами.

По-существу, «туннельный» переход кристаллохимических характеристик группировок атомов — это способ самоорганизации атомов в расплаве вблизи фронта кристаллизации, осуществляющийся в результате стремления к sp^3 -гибридизации валентных электронов между атомами на поверхности атомной ступеньки растущего кристалла и присоединяющимися к нему атомами.

Хорошо известно, что кристаллы германия и кремния относятся к структурному типу алмаза (решетка Бравэ — гранецентрированная, пространственная группа симметрии $Fd\bar{3}m$), в котором каждый атом имеет четыре ближайших соседа (координационное число КЧ = 4), располагающихся по вершинам координационного многогранника — тетраэдра [6, 7]. Согласно P - T -диаграмме (P — давление, T — температура) для кремния [1] кристаллическая фаза кремния с решеткой алмаза находится в равновесии с расплавом при давлении $P < 200 \text{ атм.}$, а при $P > 200 \text{ атм.}$ — кристаллическая фаза с координационным числом КЧ = 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 [7] установлено, что при плавлении кремния и германия плотность упаковки атомов растет до величины ≈ 6 .

Уменьшение макроскопической плотности твердой фазы по сравнению с жидкой в германии и кремнии установлено экспериментально многими авторами (рис. 3).

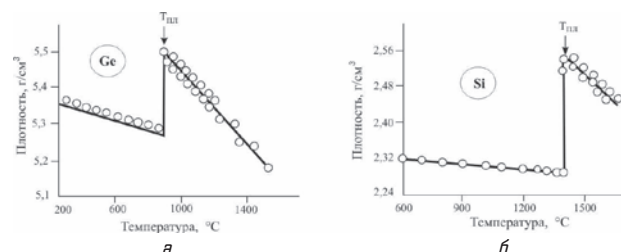


Рис. 3. Температурная зависимость плотности германия (а) и кремния (б), определенная по экспериментальным данным разных авторов [8]

Предполагается [7], что в расплавленном состоянии в атоме германия происходит отделение его четырех валентных электронов; обнажается $3d^{10}$ -электронная оболочка, в которой химически активные $3d^6$ -орбитали направлены ортогонально друг к другу. 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. 4).

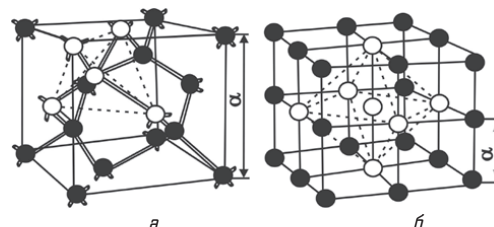


Рис. 4. Координация атомов в двух типах кубических кристаллических решеток: а — решетка алмаза; б — примитивная кубическая решетка; — координационный многогранник; О — ближайшие соседи

В работе [9, 10] 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 преимущественно на расстояниях $0,245...0,269 \text{ нм}$. Этот результат согласуется с приведенной выше средней величиной расстояния между ближайшими соседями в расплаве германия, оцененной по данным, полученным рентгенодифракционными методами [7]. Вместе с тем, авторы работы [9, 10] заключили, что при температуре плавления $940 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $0,245 \text{ нм}$, образуют ломаные линии, которые пересекаются между собой, а количество атомов в цепочке может достигать пяти (рис. 5).

К сожалению, авторами [9, 10] не указываются углы между звеньями цепочки, что не дает возможности судить о координации ближайших соседей; в частности, угол $109,5^\circ$ свидетельствовал бы о тетраэдрической координации, свойственной ковалентной связи. Тем не менее, существование ковалентных связей между атомами

в расплавах чистых германия, кремния и олова подтверждается и другими исследователями [11].

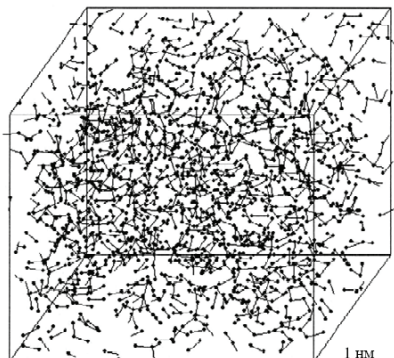


Рис. 5. Модель структуры жидкого германия [9]

Предлагаем следующий механизм ускоренной («туннельной») кристаллизации кремния.

Как было отмечено выше, согласно данным экспериментальных исследований [9] в расплавах кремния часть атомов образуют цепочечный мотив (рис. 5) со связью ковалентного типа, причем количество таких атомных группировок возрастает по мере понижения температуры расплава до температуры плавления.

В процессе выращивания монокристалла кремния на его поверхности, контактирующей с расплавом, вследствие обрыва периодичности кристаллической решетки образуется высокая концентрация ненасыщенных межатомных связей [7]. Присоединение к атомной ступеньке на поверхности растущего кристалла не только отдельных атомов, но и их группировок с уже сформированной тетраэдрической ориентацией ковалентных связей способствует ускоренному росту кристалла без образования таких протяженных структурных дефектов, как дислокации, дефекты упаковки и двойники, но с повышенной вероятностью образования вакансий в кристаллической решетке. При охлаждении монокристалла вакансии выделяются из твердого раствора в решетке, образуя микродефекты вакансионного типа (D-микродефекты), что наблюдалось в экспериментах [5].

4. Выводы

1. При создании определенных градиентов температуры на фронте кристаллизации обеспечиваются условия увеличенной скорости кристаллизации полупроводниковых веществ и создается возможность значительного повышения производительности процесса их выращивания.

2. С применением разработанных условий ускоренной кристаллизации монокристаллов элементарных полупроводников (например, кремния, германия) создается возможность значительного увеличения выращивания монокристаллов с высоким уровнем структурного совершенства, а также управления формой и размером наночастиц кремния и германия, выращиваемых для нанoeлектроники.

Литература

1. Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава [Текст] / Х. С. Багдасаров. — М.: Физматлит, 2004. — 160 с. — ISBN 5-9221-0482-9.

2. Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния [Текст] : монография / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоний, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркин, И. В. Салли. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с. — ISBN 5-229-00740-0.
3. Патент 34160 Україна, МПК (2006) С30В. Спосіб вирощування монокристалів кремнію з розплаву [Текст] / Воляр Р. М., Головки Ю. В., Єгоров С. Г., Пожувє І. В., Швець Є. Я.; заявник і патентовласник Запорізька держ. інж. акад. — № у 2008 04036; заявл. 31.03.2008; опубл. 25.07.2008, Бюл. № 14.
4. Патент 35367 Україна, МПК С 30 В 15/00. Спосіб вирощування монокристалів кремнію з розплаву [Текст] / Пожувє В. І., Воляр Р. М., Головки Ю. В., Єгоров С. Г., Швець Є. Я.; заявник й патентовласник Запорізька держ. інж. акад. — № у 2008 05593; заявл. 29.04.2008; опубл. 10.09.2008.
5. Воронков, В. В. Влияние скорости роста и температурного градиента на тип микродефектов в бездислокационном кремнии [Текст] / В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, Н. В. Веселовская, М. Г. Веселовская, И. Ф. Червоний // Кристаллография. — 1984. — Вып. 6. — С. 1176–1181.
6. Полтавцев, Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов [Текст] / Ю. Г. Полтавцев. — М.: Металлургия, 1984. — 178 с.
7. Шаскольская, М. П. Кристаллография [Текст] / М. П. Шаскольская. — М.: Высш. Школа, 1976. — 391 с.
8. Глазов, В. М. Жидкие полупроводники [Текст] / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. — М.: Наука, 1967. — 244 с.
9. Казимиров, В. П. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства простых эвтектических систем [Электронный ресурс] / В. П. Казимиров, А. С. Роиц, В. М. Перевертайло, О. Б. Логинова, С. А. Лисовенко // Сверхтвердые материалы. — 2008. — № 4. — С. 35–52. — Режим доступа: \www/URL: <http://dspace.nbu.gov.ua:8080/dspace/handle/123456789/20731>. — 29.01.2014.
10. Tsuji, K. Pressure dependence of the structure of liquid group 14 elements [Text] / K. Tsuji, T. Hattori, T. Mori et al // J. Phys.: Condens. Matter. — 2004. — № 16. — P. 989–996.
11. Goto, R. Structural and electronic properties of liquid Ge-Sn alloys: ab initio molecular-dynamic simulation [Text] / R. Goto, F. Shimojo, S. Nunejiri, K. Hoshino // J. Phys. Soc. Japan. — 2004. — Т. 73, № 10. — P. 2746–2752.

ЕФЕКТ ПРИСКОРЕНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ КРЕМНІЮ І ГЕРМАНІЮ

Представлені результати досліджень кристалізації кремнію і германію з розплаву при підвищеній швидкості. Встановлено, що при кристалізації одноатомних речовин у якості лімітуючих чинників необхідно враховувати не тільки фізичні чинники — кінетика на фронті кристалізації і тепломасоперенос, але і кристалохімічні — координація атомів і тип міжатомних зв'язків.

Ключові слова: кремній, германій, кристалізація, швидкість, кінетика, тепломасоперенос, координація, міжатомний зв'язок.

Червоний Іван Федорович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, Україна, e-mail: rot44@yandex.ru.

Червоний Іван Федорович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, Україна.

Chervonyy Ivan, Zaporozhye State Engineering Academy, Ukraine, e-mail: rot44@yandex.ru