

УДК 537.331.33

И.Ф. ЧЕРВОНЫЙ, докт. техн. наук, проф., зав. каф., ЗГИА, Запорожье,
Е.Я. ШВЕЦ, канд. техн. наук, проф., прор., ЗГИА, Запорожье,
Ю.В. ГОЛОВКО, канд. техн. наук, доц., прор., ЗГИА, Запорожье,
С.Г. ЕГОРОВ, канд. техн. наук, доц., прор., ЗГИА, Запорожье

ТУННЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ

Запропоновано механізм «туннельного» переходу густини при прискореній кристалізації кремнію та германію, що враховує кристалохімічні аспекти кристалізації атомарних напівпровідників.

Ключові слова: кремній, германій, структура, густина, механізм кристалізації

Предложен механизм «туннельного» перехода плотности при ускоренной кристаллизации кремния и германия, учитывающий кристаллохимические аспекты кристаллизации атомарных полупроводников.

Ключевые слова: кремний, германий, структура, плотность, механизм кристаллизации

The mechanism of "tunnel" transition of density is offered at the accelerated crystallization of silicon and germanium, taking into account crystal-chemical aspects of crystallization of atomic semiconductors.

Keywords: silicon, germanium, structure, density, crystallization mechanism

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 микроэлектроники и солнечной энергетики, является одной из актуальных задач их производства.

2 Кристаллохимические аспекты фазового перехода жидкость – твердое тело в кремнии и германии

Принято считать, что при выращивании кристаллов одноатомных веществ лимитирующие факторы имеют физическую природу; это – кинетика на фронте кристаллизации и тепломассоперенос [1]. Типичные значения скорости выращивания таких монокристаллов ≈ 100 мм/час ($\approx 1,7$ мм/мин.). Промышленное выращивание монокристаллов кремния по методу Чохральского осуществляется со скоростями 1,0...1,6 мм/мин. [2], а по методу бестигельной зонной плавки (БЗП) $\approx 3...5$ мм/мин. [3]. Повышение скорости выращивания монокристалла обычно приводит к образованию дислокаций и в дальнейшем – к спонтанной кристаллизации и как результат – к росту поликристалла [4].

Однако 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]. Отсюда следует, что помимо кинетики на фронте кристаллизации и тепломассопереноса существуют и иные факторы, оказывающие существенное влияние на скорость роста монокристаллов кремния и германия с высоким структурным совершенством.

Ранее [6] на основе анализа собственных и литературных экспериментальных данных нами был предложен механизм ускоренного роста монокристаллов кремния и германия, учитывающий кристаллохимические аспекты фазового перехода жидкость – твердое тело. В основу этого механизма положены известные экспериментальные факты, согласно которым при кристаллизации кремния и германия плотность упаковки атомов падает от величин 0,58 в кремнии и 0,507 - в германии [7] до 0,34 в их кристаллической фазе (структурный тип алмаза [8]). В то же время расстояние между ближайшими соседними атомами уменьшаются от величин 0,270 нм в кремнии и 0,275 нм - в германии [7] до 0,235 нм и 0,244 нм, соответственно, в их кристаллической фазе. Изменяются также координация атомов и тип химической связи между ними: в жидкой фазе координация октаэдрическая (координационное число $KЧ=6$) и тип связи – металлический, а в твердой - координация тетраэдрическая (координационное число $KЧ=4$) и тип связи – ковалентный. Согласно предложенному на основе вышеизложенных экспериментальных данных механизму, ускоренный рост монокристалла осуществляется путем скачкообразного изменения вблизи поверхности растущего кристалла кристаллохимических характеристик группировок атомов (составных частей расплава) от октаэдрической координации к тетраэдрической с последующим присоединением перестроившихся группировок к атомной ступеньке на его поверхности.

Изменение координации атомов и типа химической связи между ними при кристаллизации кремния и германия оказывают влияние и на плотность материала. Разуплотнение атомной упаковки при кристаллизации кремния и германия преобладает над уменьшением расстояния между ближайшими соседними атомами, в результате чего макроскопическая плотность твердой фазы уменьшается по сравнению с жидкой: до величины 2328 кг/м^3 от 2530 кг/м^3 в кремнии и до 5260 кг/м^3 от 5510 кг/м^3 - в германии [7].

Цель настоящей работы – проанализировать механизм изменения плотности кремния и германия при кристаллизации.

3 Механизм изменения плотности кремния и германия при кристаллизации

Уменьшение макроскопической плотности твердой фазы по сравнению с жидкой в германии и кремнии, как уже было отмечено выше, установлено экспериментально многими авторами (рис. 1).

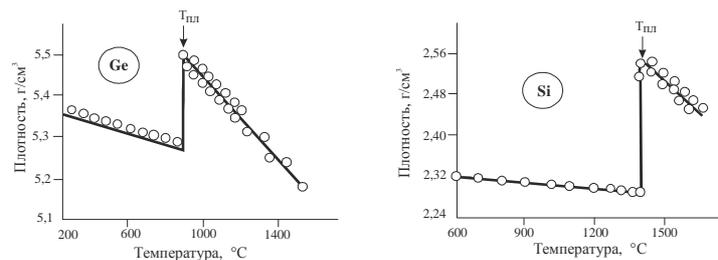


Рис.1. Температурная зависимость плотности германия и кремния, определенная по экспериментальным данным разных авторов [9]

Как видно на рис. 1, на температурной зависимости плотности германия и кремния наблюдается пик плотности в точке температуры плавления (кристаллизации). Из теории и практики выращивания монокристаллов из расплавов известно, что вблизи фронта кристаллизации необходимо создавать область переохлаждения ΔT , в которой градиент температуры $gradT$ значительно выше, чем в остальной части расплава [4]. В установках для выращивания монокристаллов из расплава по методу Чохральского максимальная скорость вытягивания монокристалла из расплава является функцией температурного градиента на фронте кристаллизации в направлении оси монокристалла:

$$V_{\max} = \frac{k}{h \cdot d} \cdot \frac{dT}{dx},$$

где k – коэффициент теплопроводности кристаллического кремния, Вт·м⁻¹·К⁻¹;

h – удельная теплота плавления, Вт·с·кг⁻¹;

d – плотность монокристалла, кг·м⁻³.

Но в реальных условиях величина максимально допустимой скорости вытягивания монокристалла на 30...50 % ниже теоретической величины V_{\max} [4]. При выращивании монокристалла кремния из расплава по методу бестигельной зонной плавки (БЗП) от величины соотношения $V_{\text{расч}}/gradT$ зависит тип микродефектов, образующихся в монокристалле [10]. Отсюда можно заключить, что высокая величина температурного градиента на фронте кристаллизации не только является необходимым условием для повышения скорости выращивания монокристалла из расплава, но и влияет на процессы присоединения атомов к растущему кристаллу.

В работе [11] при исследовании структуры расплава германия было показано, что его атомы образуют, среди возможных, цепочечный мотив со связью ковалентного типа. Общее число атомов, образующих в расплаве германия подобные фрагменты, увеличивается со снижением температуры расплава и вблизи температуры плавления 940 °С составляет около 45 %. Согласно результатам моделирования, цепочки из атомов германия образуют ломаные линии, которые пересекаются между собой, а количество атомов в цепочке может достигать пяти (рис. 2).

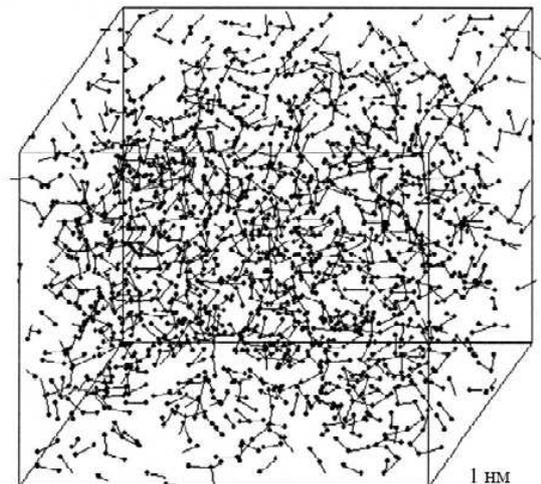


Рис. 2. Модель структуры жидкого германия [11]

К сожалению, авторами [11] не указываются углы между звеньями цепочки, что не дает возможности судить о координации ближайших соседей. В частности, угол 109,5° 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 [12, 13].

Логично предположить, что в области переохлаждённого расплава на фронте кристаллизации концентрация группировок атомов с ковалентной связью внутри цепочек должна повышаться. На основании анализа приведённых выше экспериментальных фактов и теоретических предпосылок предлагаем следующий механизм кристаллизации кремния и германия.

В процессе выращивания монокристалла кремния на его поверхности, контактирующей с расплавом, вследствие обрыва периодичности кристаллической решетки образуется высокая концентрация ненасыщенных межатомных связей [8]. Высокая концентрация свободных валентностей на поверхности атомных ступенек с кристаллографической ориентировкой $\{111\}$ в решетке алмаза (рис. 3) приводит к созданию поверхностного потенциала. В условиях градиента температуры на фронте кристаллизации величина этого потенциала оказывается достаточной для корректировки взаимного пространственного расположения атомов внутри цепочки в соответствии с тетраэдрической координацией, а также для захвата атомами цепочек электронов из «электронного газа» жидкой фазы и образования ненасыщенных ковалентных связей по бокам цепочек (рис.3, справа вверху).

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 -гибридизации валентных электронов поверхностных и присоединяющихся атомов. Подобный переход к тетраэдрической (с углами $109,5^\circ$) координации связей между соседними атомами возможен и для атомной группировки с октаэдрической координацией ближних соседей (с КЧ=6 и прямыми углами между связями в «размытой» тепловыми колебаниями примитивной кубической решётке), типичной для жидкой фазы кремния и германия (смотри рис. 3, в центре, вверху).

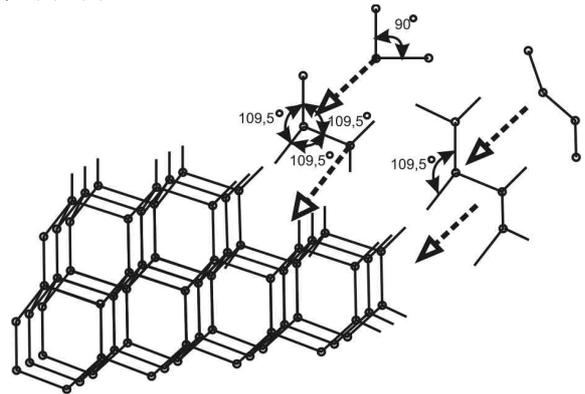


Рис. 3. Схема присоединения к краю ступеньки роста с поверхностью $\{111\}$ атомных группировок с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей, сформировавшихся путем скачкообразного перехода их кристаллохимических характеристик в переохлаждённой области расплава вблизи фронта кристаллизации

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. Однако большой вклад в механизм

кристаллизации сформированных в жидкой фазе атомных группировок повышает вероятность образования вакансий в кристаллической решётке. При остывании монокристалла вакансии выделяются из твёрдого раствора в решётке, образуя микродефекты вакансионного типа (D-микродефекты), что наблюдалось нами и иными исследователями в эксперименте [5, 10].

Скачкообразный переход кристаллохимических характеристик атомных группировок в переохлаждённой области расплава вблизи фронта кристаллизации приводит и к скачкообразному («туннельному») переходу плотности в жидкой фазе кремния от $2,53 \text{ г/см}^3$ до $2,33 \text{ г/см}^3$ в его переохлаждённой области на фронте кристаллизации, минуя максимальное её значение при температуре, несколько превышающей температуру плавления (рис.4). При кристаллизации германия переход плотности составляет от $5,51 \text{ г/см}^3$ до $5,26 \text{ г/см}^3$, соответственно.

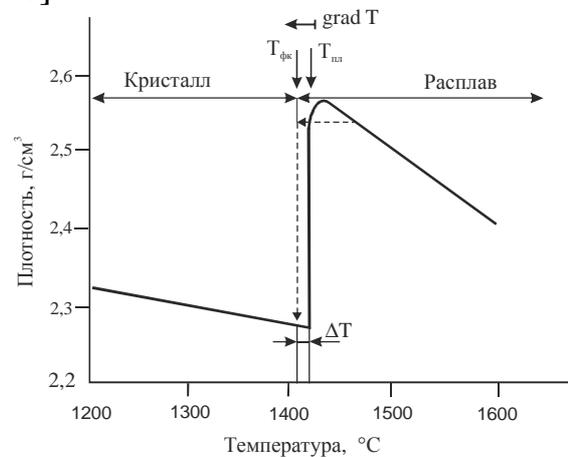


Рис. 4. «Туннельный» переход плотности кремния в жидкой фазе от $2,53 \text{ г/см}^3$ в расплаве до $2,33 \text{ г/см}^3$ в его переохлаждённой области на фронте кристаллизации

Выводы

Описанный выше вид кристаллизации может быть назван «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 переохлаждённой области вблизи фронта кристаллизации происходит минуя максимальное её 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. Переориентация связей и изменение их типа с металлического на ковалентный происходит под действием симметрии поверхностного потенциала растущего кристалла и в результате небольшого перекрытия электронных облаков атомов, принадлежащих кристаллу, и атомов группировок, близко подошедших к его поверхности.

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.

Список литературы: 1. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х.С. Багдасаров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с. 2. Пат. 34160 Україна, МПК (2006) С30В. Спосіб вирощування монокристалів кремнію з розплаву / Воляр Р.М., Головка Ю.В., Єгоров

С.Г., Пожуев І.В., Швець Є.Я.; заявник і патентовласник Запорізька держ. інж. акад. – № и 2008 04036; заявл. 31.03.2008; опубл. 25.07.2008, Бюл. № 14.3. Пат. 35367 Украина, МПК С 30 В 15/00. Спосіб вирощування монокристалів кремнію з розплаву / Пожуев В.І., Воляр Р.М., Головка Ю.В., Єгоров С.Г., Швець Є.Я.; заявник й патентовласник Запорізька держ. інж. акад. – № и 2008 05593; заявл. 29.04.2008; опубл. 10.09.2008.4. Технология полупроводникового кремния / [Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоний И.Ф. и др.]; под ред. Э.С. Фалькевича. – М.: Металлургия, 1982. – 408 с.5. 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. 1176-1181.6. Червоний И.Ф., Швець Е.Я., Головка Ю.В., Єгоров С.Г. Механизм ускоренной кристаллизации кремния // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011. - № 6/5 (54). – С. 19-22.7. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов / Ю.Г. Полтавцев. – М.: Металлургия, 1984. – 178 с.8. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. Школа, 1976. – 391 с.9. Глазов В.М. Жидкие полупроводники / В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 244 с.10. Сорокин Л.М. Механизм образования микродефектов при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния / Л.М. Сорокин, А.А. Ситникова, И.Ф. Червоний, Э.С. Фалькевич // Физика твердого тела. – 1991. – Том 33. - № 11. - С. 3229-3234.11. 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.ua12. 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. 989-996.13. 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.

Поступила в редколлегию 17.03.2012