

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.72.Hh, 65.40.De, 68.65.Cd, 68.65.Hb, 81.07.Ta, 81.10.Fq, 81.70.Pg

Дослідження внутрішніх механічних напружень в кристалах Si, вирощених методом безтигельного зонного топлення

Ю. А. Асніс, П. І. Баранський*, В. М. Бабич*, С. П. Заболотін,
В. П. Кладько*, М. В. Слободян*

*Институт электросваривания им. Е. О. Патона НАН Украины,
вул. Боженка, 11,
03630 Київ-28, Україна*

**Институт физики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41,
03028 Київ-28, Україна*

За допомогою рентгенодифрактометра «X'Pert PRO MRD XL» досліджено електропольове структурне впорядкування кристалічної ґратниці кристалів Si в умовах їх вирощування методом зонного топлення за наявності зовнішнього електричного поля на розтопленій зоні. Обговорюється питання про внутрішні механічні напруження, які виникають за рахунок невідповідності сталих кристалічних ґратниць і різних коефіцієнтів теплового розширення матеріалів, що контактують між собою в наноб'єктах типу надґратниць та квантових точок.

С помощью рентгенодифрактометра «X'Pert PRO MRD XL» исследовано электрополеное структурное упорядочение кристаллической решетки кристаллов Si в условиях их выращивания методом зонной плавки при наличии внешнего электрического поля на расплавленной зоне. Обсуждается вопрос о внутренних механических напряжениях, возникающих за счет несоответствия кристаллических решеток и разных коэффициентов теплового расширения материалов, находящихся в контакте между собой в нанобъектах типа сверхрешеток и квантовых точек.

The 'X'Pert PRO MRD XL' diffractometer is used to investigate the structural ordering in a crystal lattice of the silicon samples during their growth in the presence of the external electrical field on the molten zone. The question of the internal mechanical stresses, which appear due to both the lattice-parameters' misfit and the distinction of thermal-extension coefficients of materials contacting in nanoobjects such as superlattices and quantum dots, is discussed.

Ключові слова: зонне топлення, кристалічна ґратниця, механічні напруження.

(Отримано 12 лютого 2008 р.)

ВСТУП

Навіть з врахуванням значних переваг у вирощуванні кристалів малих діаметрів в порівнянні з кристалами великих діаметрів досягти повної однорідності теплового поля в площині, перпендикулярній до напрямку росту (перекристалізації) кристалу, в принципі неможливо. Тому вивчення залишкових внутрішніх механічних напружень (ВМН) навіть в кристалах малого діаметра (вирощуваних, наприклад, в умовах мікрогравітації) було і на даний час залишається настільки актуальним, що стимулює підвищений інтерес дослідників до вже отриманих в цій царині результатів.

Отже, прослідкувати за впливом ВМН на електрофізичні та механічні властивості кристалів зручніше всього на прикладі монокристалів Cz-Si з підвищеним вмістом домішки кисню, а також на об'єктах зниженої розмірності типу квантових точок (КТ), зарощених в напівізолюючий матеріал, в яких ВМН (в зв'язку з проблемами самоорганізації нанооб'єктів) досліджено досить ретельно.

Так, наприклад, при вивченні механізмів генерування кисню в пластинах Cz-Si з неоднорідним розподілом ВМН показано [1], що в таких монокристалах з неоднорідним розподілом ВМН (досягаючих $\sim 0,2$ ГПа), які створюються імплантацією вуглецю, коефіцієнт дифузії кисню досягає аномально високих значень $\sim 10^{-10}$ см²/с при 720 К (типове значення його величини для вказаної температури складає $\sim 10^{-20}$ см²/с). Ця обставина вказує на визначальний вплив ВМН на дифузійні процеси, що може особливо рельєфно проявлятися на стадії 2D–3D-переходу при епітаксійному нарощуванні гетероструктур. Адже за рахунок появи хвилястості (шорсткості) поверхні напруженого шару, а тим більше — при появі на цій поверхні наноострівців (в результаті 2D–3D-переходу) знижується сумарна енергія системи (поверхнева + пружна енергія) в порівнянні з енергією атомарно-гладкої поверхні. Високі концентрації механічних напружень на межі острівців полегшують, в кінцевому рахунку, утворення дислокацій невідповідності в процесі росту [2]. Саме тому авторами [2] було висунуто гіпотезу про так звану «висхідну» дифузію, під якою вони розуміли прояв тенденції атомів дифундувати з механічно більш напружених областей в механічно менш напружені. Враховуючи результати роботи [2], автори роботи [3], демонструючи, що атоми Ga в гетероструктурі InAs/GaAs мігрують від основи КТ на 9/10 її висоти, вважають, що це пов'язано не тільки (і не тільки) з поверхневою дифузією атомів Ga від підложжя, скільки визначається дифузією, стимульованою високоградієнтними ВМН.

В системі КТ Ge, що вирощуються методом молекулярно-проме-

невої епітаксії на Si(001)-підложжі (Ge/Si), неузгодженість сталих кристалічних ґратниць сягає 4,2% ($a_{\text{Ge}} = 5,65748 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}} = 5,43072 \text{ \AA}$). Для розрахунку електронного спектра КТ, що ростуть в умовах самоформування, необхідно знати пружні напруження, що виникають внаслідок незбігу параметрів кристалічних ґратниць a_{Ge} і a_{Si} .

Деформаційні напруження, що виникають в системі Ge/Si (через 4,2% -ну невідповідність $a_{\text{Ge}} \neq a_{\text{Si}}$), здатні зумовити зміни енергетичної структури на величину ~ 100 меВ [4], сумірну з величиною енергії розмірного квантування в КТ. А втім, щоб деформаційно знизити Δ -мінімуми енергії (які розташовані в n -Ge на висоті ~ 180 меВ над діючими L -мінімумами) до положення останніх, необхідно до n -Ge прикласти (в кристалографічному напрямку $\langle 100 \rangle$) механічне напруження, яке складає $\geq 21\,000$ кгс/см² [5]. У відповідності з моделлю, запропонованою в [6], автори роботи [7] виконали оцінку механічних напружень на межі Si-Ge (в її площині), які за їх даними складають $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \approx 7,14$ ГПа.

Поперечні до площини межі механічні напруження σ_{zz} зумовлені тими, що виникають у площині межі, і пов'язані з σ_{xx} :

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xx} \nu / (1 - \nu) \approx 2,4 \text{ ГПа},$$

де ν — коефіцієнт Пуассона (для Si $\nu \approx 0,26$). Ця оцінка досить непогано узгоджується з вимірами, виконаними в роботі [8].

Але навіть при досить незначній невідповідності сталих ґратниць, яка не виходить за межі 0,65%, значення механічних напружень в надґратниці (НГ), побудованій на основі такої пари, за даними Л. Есакі [9] можуть досягати 7,8 кбар, а з врахуванням того, що 1 бар = 10^5 Н/м² [10], такі механічні напруження відповідають $\sim 7,97 \cdot 10^3$ кгс/см².

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВМН У МОНОКРИСТАЛАХ Cz-Si, ПІДДАНИХ ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ У ВАКУУМІ МЕТОДОЮ БЗТ

Для дослідження просторового розподілу ВМН в об'ємі монокристалів Cz-Si, легованих домішкою фосфору (КЕФ) і стибію (КЕС) після перекристалізації у вакуумі методом безтигельного зонного топлення (БЗТ) при топленні зони електронним променем у формі диску [11, 12], використано кристали, отримані за різних режимів перекристалізації, відмічених у таблиці.

Кристали вирізали у формі паралелепіпедів з розмірами $15 \times 10 \times 2$ мм, як це показано на рис. 1. Після цього шляхом шліфування та полірування досягали паралельності поверхонь $ABCD$ і $A'B'C'D'$ з точністю до декількох кутових секунд. Контроль зміни абсолютно го значення параметра ґратниці по зразку, котрий пов'язаний з

Вихідні дані кристалів Cz-Si і умови їх перекристалізації за методом [11].

Кристал	ρ , Ом·см		ν топлення, мм/год	Особливі умови перекристалізації	Висота паралелепіпеда, мм
	Вихідний стан	Після перекристалізації			
КЕФ-1	4,0	33	50	Звичайні	15
КЕФ-2	4,0	65–100	50	З пропусканням імпульсного струму: $J \approx 130$ А, $\Delta t = 10$ мс	15
КЕС	0,05–0,06	22–23	50	Звичайні	15

розподілом ВМН, здійснювали за допомогою рентгенодифрактометра «X'Pert PRO MRD XL».

Одержані для зразка КЕС результати (у відносних одиницях $\Delta a/a$) зображено на рис. 2. Вони є типовими для цих вимірів, але дають лише загальну картину розподілу ВМН в поперечному перерізі цього зразка в площині $ABCD$ (висотою в 15 мм), що якісно можна було б прирівняти до картин селективного травлення.

Але для того, щоб одержати більш повну інформацію про розподіл ВМН в об'ємі перекристалізованих зразків, тобто з врахуванням

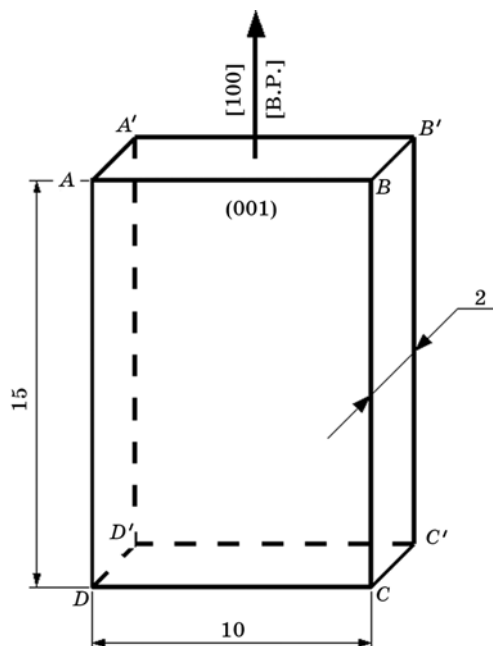


Рис. 1. Загальний вигляд, кристалографічна орієнтація і розміри експериментальних зразків.

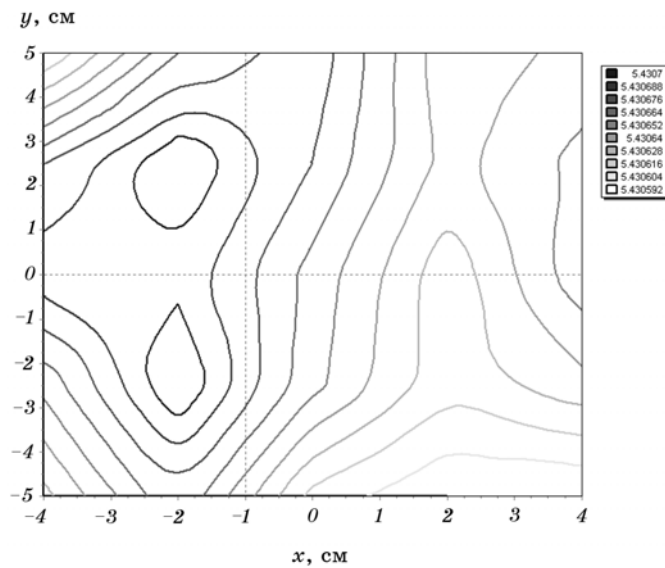


Рис. 2. Картина розподілу ВМН в поперечному перерізі зразка КЕС в площині $ABCD$ (у відносних одиницях).

також локальних напружень «стисків» чи «розтягів» кристалографічної ґратниці, необхідно було перейти до вимірів аналогічних розподілів відносних змін величини кристалографічної ґратниці $\Delta a/a$, які мали відрізнятися між собою не тільки за величиною, але і за знаком (знак «+» має відповідати «розтягу», а знак «-» — «стиску»), а на межі переходів від «розтягу» до «стиску» ми мали одержувати нульові (чи близькі до них) значення ВМН. Області світлих ліній на рисунках якраз і відповідають значенням $\Delta a/a \sim 0$, тобто виявляють ділянки в досліджених зразках з мінімальними ВМН. І якщо за даними [9] невідповідність у кристалічних ґратницях гетероструктури $\sim 0,65\%$ здатна забезпечити величину тиску $\sim 0,78$ ГПа (або $\sim 7,97 \cdot 10^3$ кгс/см²), то максимальна відносна зміна $\Delta a/a$, що спостерігається в КЕС $\approx 0,0123\%$, має зумовлюватися механічним напруженням $\sim 0,01476$ ГПа (або ~ 150 кгс/см²).

РЕАЛІЗАЦІЯ ЕЛЕКТРОПОЛЬОВОГО СТРУКТУРНОГО УПОРЯДКУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТНИЦІ ПРИ ВИРОЩУВАННІ (ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ) КРИСТАЛІВ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

Як показано в [13], внесок електродифузії в рівняння для ефективного коефіцієнта розподілу k , що описує процес руху домішки в кристалі при його вирощуванні (чи перекристалізації) методом БЗТ

(або ж при витягуванні з розтопу) в електричному полі E , орієнтованому колінійно напрямку кристалізації, можна врахувати, якщо ввести в рівняння для k швидкість руху йонів домішки $f' = E\Delta\mu$, де E — електричне поле, а $\Delta\mu$ — різниця рухливостей йонів домішки і розчинника, які рухаються до/від (в залежності від знака E) межі між твердою і рідкою фазами. Тоді це рівняння набуває такого вигляду:

$$k = \frac{1 + (f'/f)}{1 + \left\{ \left(\frac{1}{k_0} \right) [1 + (f'/f)] - 1 \right\} \exp\left\{ \left(-\frac{f\delta}{D} \right) [1 + (f'/f)] \right\}}, \quad (1)$$

де f — швидкість руху розтопленої зони, D — коефіцієнт дифузії домішки, δ — товщина дифузійного шару, а k_0 — рівноважний коефіцієнт сегрегації.

Аналіз (1) показує, що, впливаючи на f' , за рахунок E можна легко змінювати k в дуже широких межах: різницю $(1 - k)$ можна збільшити за абсолютною величиною, підвищуючи тим самим ефективність зонної очистки; близький до одиниці коефіцієнт розподілу k_0 можна змінити так, що він буде значно відрізнятися від одиниці; рівноважні k_0 двох домішок, для однієї з яких $k_0 < 1$, а для іншої $k_0 > 1$, можна змінити так, що ефективні коефіцієнти розподілу обох домішок будуть або > 1 , або < 1 , що дає можливість відтиснути обидві домішки до одного і того ж кінця зливка і, нарешті, ефективний коефіцієнт k за допомогою E можна (при потребі) значно наблизити до одиниці, повністю усуваючи сегрегацію домішки вздовж зливка.

В літературі наведено дані, які свідчать про можливість модуляції просторового розподілу домішки Te за рахунок впливу імпульсів електричного струму (а, отже, і E , що виникає при цьому на межі твердої і рідкої фаз і в її околі) на коефіцієнт сегрегації при витягуванні монокристалів $InSb$ з розтопу [14], а також аналогічні результати (виявлені шляхом травлення) стратифікованого розподілу домішки в шарах $InSb$, вирощуваних методомю рідиннофазної епітаксії з використанням імпульсного струму різної шпаруватості [15].

Спосіб створення стратифікованого розподілу легувальної домішки в монокристалах $Si(P)$ за рахунок подачі імпульсного електричного поля E на розтоплену зону було (без великої надії на успіх — через досить високу температуру топлення ($T_{пл} \approx 1412^\circ C$) монокристалів Si в порівнянні з $T_{пл}$ для $InSb$) апробовано в роботі [16]. І хоча через прояв вказаного фактора межі одержаних «страт» були досить розмитими, однак навіть в таких недосконалих $НГ$ незначна нелінійність $ВАХ$, але чітко виражена анізотропія рухливості ($\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} \approx 1,3-1,4$ — де індекси « \parallel » і « \perp » задають орієнтацію рухливості і щодо площини «страт») досить надійно себе проявляють.

Враховуючи те, що електричний струм через розтоплену зону

створюється спрямованим рухом як електронів, так і йонів (що рухаються в протилежних напрямках вздовж осі росту зливка), а також те, що використана в цих дослідях рентгенодифрактометрична методика дає змогу виписувати лінії ізодинстантного розміщення атомів кристалічної ґратниці один від одного, відтворюючи також взаємне розташування цих ліній на реально існуючій площині відповідного зрізу зливка, автори бажали одержати відповідь на питання: чи можна практично реалізувати умови, за яких зможе проявити себе орієнтуючий вплив E на взаємне розміщення атомів матриці перетопленого кристалу Si в електричному полі?

Відповідь на це питання була зовсім не очевидною, адже для отримання достатньо помітної напруги на розтопленій зоні, що характеризується високою питомою електропровідністю σ , потрібно було подавати на неї імпульси струму густиною в $\sim 50\text{--}100\text{ А/см}^2$. З іншого боку, щоб такі струми не руйнували стабільності зони, яка в методі БЗТ утримується лише завдяки силам поверхневого натягу, необхідно було підбирати протяжність цих імпульсів і їх шпаруватість такими, щоб забезпечити виконання обох названих вище (взаємопротидіючих) вимог.

Виконані досліді на зразках, виготовлених зі зливка КЕС, показали, що типовою для вихідного зливка є «вихороподібність» картини в просторовому розташуванні ліній ізодинстантного розміщення атомів у кристалічній ґратниці (рис. 3). 10-мілісекундні імпуль-

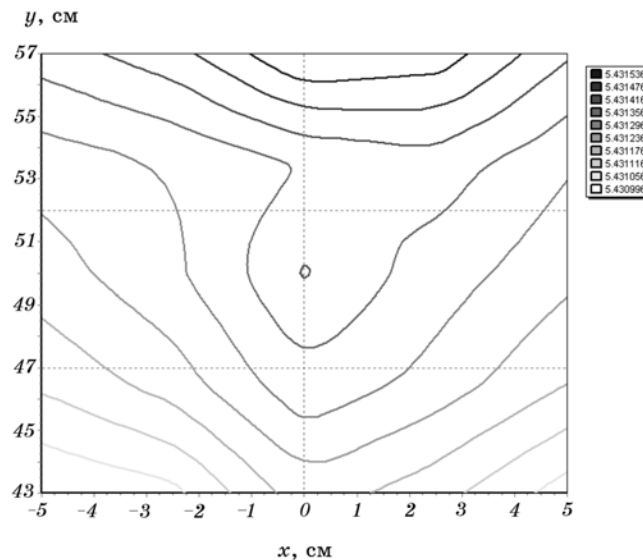


Рис. 3. Типова картина «вихороподібності» в просторовому розташуванні ліній ізодинстантного розміщення атомів у кристалічній ґратниці для вихідного зливка.

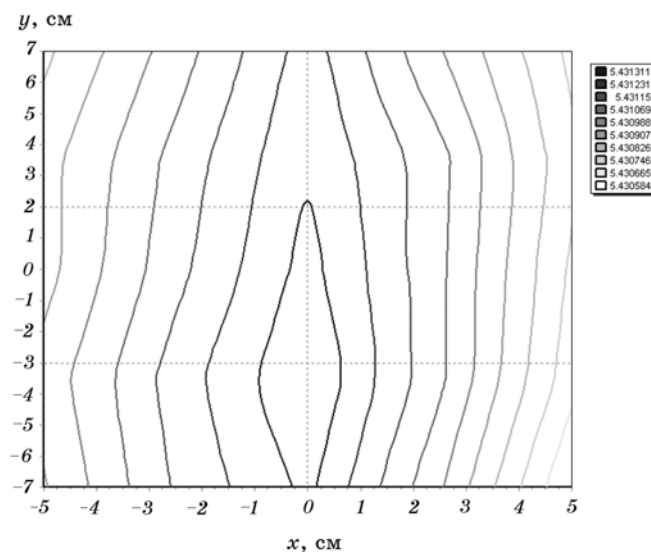


Рис. 4. Типова картина в просторовім розташуванні ліній ізодистантного розміщення атомів у кристалічній ґратниці зразка при 10-ти мілісекундних імпульсах струму $J \sim 50 \text{ А/см}^2$ (за такої ж протяжності пауз між ними).

си струму $J \sim 50 \text{ А/см}^2$ (при такій же протяжності пауз між ними) досить ефективно руйнують «вихороподібність» і орієнтують ці лінії ізодистантності між атомами кристалічної ґратниці в напрямку, близькому до осі росту, з якою співпадає напрям струму (рис. 4). Підвищення густини струму в імпульсах (з тими ж їх характеристиками за їх протяжністю і шпаруватістю) до $J \sim 100 \text{ А/см}^2$ дещо знижує орієнтуючий вплив E , напевне за рахунок додаткового Джоульового розігріву розтопленої зони, що видно з рис. 5. В описаних вище дослідах навіть при зміні величини J від 50 до 100 А/см^2 відношення протяжності паузи до протяжності імпульсу залишається незмінним (10 мс : 10 мс).

Але при середньому значенні $J \approx 80 \text{ А/см}^2$ збільшення паузи щодо протяжності імпульсу лише в три рази (10 мс : 30 мс) практично повністю усуває прояв орієнтуючої дії електричного поля E (рис. 6).

ВИСНОВКИ

1. Виявлено орієнтуючий вплив електричного поля E , що виникає на розтопленій зоні при проходженні імпульсів електричного струму перпендикулярно до її площини, на лінії ізодистантного розміщення атомів кристалічної ґратниці монокристалів Si, які зазнають перекристалізації у вакуумі при використанні методи безтигельного зонного топлення.

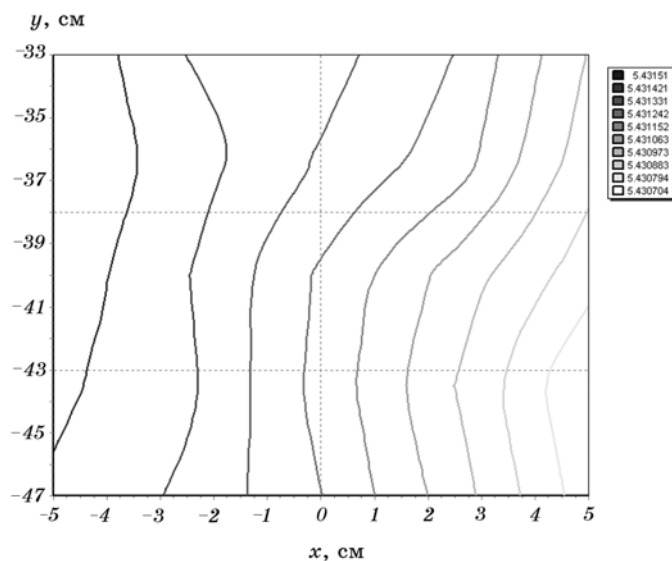


Рис. 5. Картина просторового розташування ліній ізодистантного розміщення атомів у кристалічній ґратниці для зразка при 10-ти мілісекундних імпульсах струму $J \sim 100 \text{ А/см}^2$ (за такої ж протяжності пауз між ними).

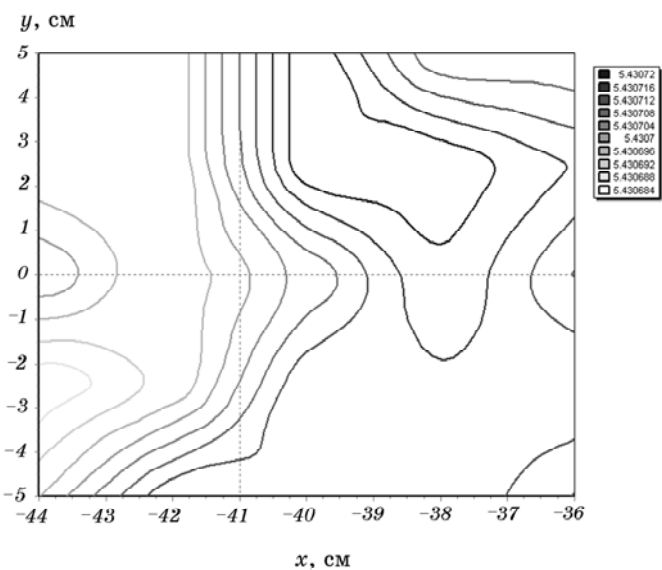


Рис. 6. Картина просторового розташування ліній ізодистантного розміщення атомів у кристалічній ґратниці для зразка при 10-ти мілісекундних імпульсах струму $J \sim 80 \text{ А/см}^2$ (за протяжності пауз між ними 30 мс).

2. Наведено огляд даних з визначення і оцінок внутрішніх механічних напружень в об'ємі монокристалів на межі різних за своєю природою (чи хімічним складом) кристалів, а також на межах елементів надґратниць, що виникають в результаті невідповідності сталих кристалічних ґратниць названих елементів та відмінностей в коефіцієнтах їх термічного розширення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. Н. Романюк, В. Г. Попов, В. Г. Литовченко и др., *ФТТ*, **29**, № 1: 166 (1995).
2. Y. Chen and J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 19: 4046 (1996).
3. I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke et al., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, No. 8: 1694 (2000).
4. M. M. Rieger and P. Vogl, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 19: 14276 (1993).
5. П. И. Баранский, *Неорганические материалы*, **33**, № 2: 147 (1997).
6. V. F. Shchukin and D. Bimberg, *Rev. Modern Phys.*, **71**, No. 4: 1125 (1999).
7. Ю. Н. Козырев, М. Ю. Рубежанская, В. К. Скляр и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, № 1: 301 (2003).
8. P. D. Miller, C.-P. Lin, W. L. Henstrom et al., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, No. 1: 46 (1999).
9. Л. Эсаки, *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры* (Ред. Л. Ченг, К. Пол) (Москва: Мир: 1989), с. 7.
10. Л. А. Сена, *Единицы физических величин и их размерности* (Москва: Наука: 1969).
11. Б. Е. Патон, В. Ф. Лапчинский, Е. А. Аснис и др., *Космична наука і технологія*, **4**, № 5/6: 95 (1998).
12. Б. Е. Патон, Е. А. Аснис, С. П. Заболотин и др., *Автомат. сварка*, № 10: 97 (1999).
13. В. Пфанн, *Зонная плавка* (Москва: Мир: 1970).
14. M. Lichtensteiger, A. F. Witt, and H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, No. 6: 1013 (1971).
15. M. Kumagawa, A. F. Witt, M. Lichtensteiger, and H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, No. 4: 583 (1973).
16. Ю. А. Аснис, П. І. Баранський, В. М. Бабич та ін., *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, № 40: 120 (2005).