

## **ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ**

**Губерт И.В.**

**научный руководитель д-р хим. наук Шиманский А.Ф.**

*Сибирский Федеральный Университет*

Германий является полупроводниковым материалом, применяемым в высокотехнологических областях техники, медицины и промышленности. Из германия изготавливаются подложки для фотоэлектрических преобразователей, применяемых в солнечных батареях (прежде всего космического базирования), тончайшие пленки германия наносятся на стекло, применяют как сопротивление в радарных установках. Сплавы германия с различными металлами используют при производстве детекторов и датчиков. В светотехнике германий используется как реагент для производства люминофоров, в химической промышленности - как катализатор, в металлургии применяется для изготовления специальных сплавов, в медицине – в составе биоактивных добавок и противораковых препаратов. Исключительно стратегическую роль играет германий сверхвысокой чистоты в изготовлении призм и линз инфракрасной оптики. Крупнейшим потребителем германия является именно инфракрасная оптика, которую используют в компьютерной технике, системах прицела и наведения ракет, приборах ночного видения, картографировании и исследовании поверхности земли со спутников.

Использование германия во всех этих областях требует материал очень высокой химической и физической чистоты. Химическая чистота - это чистота, при которой количество вредных примесей не должно составлять более чем одну десятимиллионную часть процента, а физическая чистота означает минимум дислокаций, минимум нарушений кристаллической структуры вещества. Для ее достижения специально выращивается монокристаллический германий.

Уровень предельно допустимых термических напряжений при выращивании бездислокационных кристаллов определяется величинами критических сдвиговых напряжений, при которых происходит образование дислокаций в данном материале. В качестве такого критического напряжения, обычно, используется величина предела текучести, определенная из опытов по макроскопической деформации.

Жесткие требования к тепловым условиям выращивания металлических кристаллов вызваны тем, что хотя при температуре, близкой к точке плавления, полупроводники с решеткой алмаза приближаются по своим пластическим свойствам к г.ц.к.- металлам, однако в полупроводниках пластичность с понижением температуры резко падает, вследствие чего зона пластичности в растущем кристалле намного уже, чем в металлах.

Поскольку дислокации в реальных кристаллах образуются при очень малых напряжениях, то наиболее вероятным механизмом образования дислокаций в бездислокационных и малодислокационных кристаллах является гетерогенное зарождение, обусловленное наличием в кристалле микронеоднородностей. Источники гетерогенного зарождения дислокаций могут быть поверхностными и объемными.

Считается, что важными источниками дислокаций в кристаллах, выращиваемых из расплава, являются призматические дислокационные петли. Эти петли образуются в условиях пересыщения вакансиями при температурах ниже точки плавления в результате захлопывания вакансионных дисков и могут служить источниками дислокаций при последующей деформации кристалла. Согласно теоретическому

анализу, конденсация неравновесных вакансий является реальным механизмом зарождения дислокаций в г.ц.к.-металлах, выращиваемых из расплава. В монокристаллах элементарных полупроводников отсутствуют прямые экспериментальные доказательства действия призматических «вакансионных» петель в качестве источников дислокаций, хотя принципиально такая возможность не исключена. В случае выращивания кристаллов полупроводниковых соединений, содержащих летучий компонент, важным дополнительным источником дислокаций может являться отклонение состава от стехиометрии.

Легирование кристаллов также может оказывать существенное влияние на их дислокационную структуру. В монокристаллах Ge, легированных донорными примесями в определенном диапазоне концентраций, гарантирующем отсутствие ячеистой субструктуры и включений, наблюдается закономерное снижение плотности дислокаций, что значительно облегчает получение бездислокационных или малодислокационных слитков. Аналогичный эффект наблюдался и в монокристаллах Ge, легированных до высокой концентрации акцепторной примесью Ga.

Отмеченные структурные особенности сильно легированных кристаллов объясняются прежде всего изменением пластичности материала, обусловленным взаимодействием дислокаций с примесями. Установлено, что легирование Ge донорными и акцепторными примесями до высоких концентраций приводит к значительному увеличению пороговых напряжений в области температур  $T \gg 0,75 T_{пл}$ , которая является критической с точки зрения образования дислокаций при росте кристалла.

Важной причиной снижения плотности дислокаций в сильно легированных донорными примесями монокристаллах является также облегченный выход «прорастающих» из затравки дислокаций на поверхность растущего слитка в результате более интенсивного процесса переползания, обусловленного повышенной концентрацией вакансий. Этот процесс ответствен также за наблюдаемые в сильно легированных кристаллах n-типа явления полигонизации и образования геликоидальных дислокаций. Кроме того, для структуры таких кристаллов характерно наличие изолированных коротких полос скольжения на практически бездислокационном фоне, обусловленное действием дисперсных включений второй фазы как концентраторов напряжений.

Не смотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию температурного поля в растущем кристалле, до сих пор сведения о взаимосвязи тепловых условий выращивания с плотностью дислокаций в слитке весьма ограничены. В большинстве работ предпринималась попытка эмпирически установить качественную или полуколичественную зависимость плотности дислокаций от величины осевых или радиальных температурных градиентов на фронте кристаллизации. На примере Ge установлено, что уменьшение как осевой, так и радиальной составляющих температурного градиента приводит к снижению плотности дислокаций в кристалле. При этом одним из важных условий получения малодислокационных кристаллов является наличие плоского фронта кристаллизации. При выращивании монокристаллов из расплава величина плотности дислокаций определяется осевыми температурными градиентами, тогда как радиальный градиент не играет существенной роли. При этом играет роль величина температурного перепада не только вблизи фронта кристаллизации, но и на значительном удалении от него.

В реальных условиях дислокационная структура растущего кристалла определяется полем термических напряжений, а, следовательно, и распределением температур во всей области пластичности. Плотность дислокаций, фиксируемая в данной области выращенного кристалла, является результатом наложения процессов

зарождения и размножения дислокаций, последовательно происходящих при различных температурах. В зависимости от того, где расположена по отношению к границе кристаллизации область максимальной генерации дислокаций, относительная роль осевых и радиальных температурных градиентов может изменяться.

Существует выражение, связывающее тензор плотности дислокаций с градиентом температуры на фронте роста с учетом температурного изгиба кристалла в предположении отсутствия напряжений в растущем слитке (т. е. полной релаксации термоупругих напряжений). В случае, когда радиальным перепадом температуры можно пренебречь и обеспечивается линейное осевое распределение температуры на расстоянии порядка диаметра слитка, растущий кристалл практически испытывает свободный температурный изгиб. Это означает, что термоупругие напряжения возникнуть не могут, т. е. при этом создаются благоприятные условия для роста кристаллов, свободных от дислокаций. Учет собственной энергии дислокаций приводит к тому, что даже при наличии термоупругих напряжений энергетически выгодно образование растущих слоев кристалла с некоторыми напряжениями, но с меньшей плотностью дислокаций (неполная релаксация).

Происходящая под действием термических напряжений пластическая деформация, в процессе которой образуются дислокации, приводит к возникновению остаточных напряжений в слитке. Есть два типичных случая образования дислокаций и остаточных термических напряжений в зависимости от протяженности области пластичности в растущем кристалле:

- 1) если кристалл пластичен на длине, большой по сравнению с диаметром, то дислокации и остаточные напряжения образуются в основном под действием радиальных потоков тепла, возникающих из-за охлаждения боковой поверхности слитка;
- 2) если кристалл пластичен в узкой (по сравнению с диаметром) зоне вблизи фронта кристаллизации, то дислокации и остаточные напряжения образуются вблизи поверхности роста и определяются осевым распределением температуры, поскольку радиальные градиенты в этой области обычно малы.

В первом случае распределение термических напряжений по сечению определяется радиальным температурным профилем и обычно близко к параболическому. Эпюра остаточных напряжений, возникающих в результате частичной или полной релаксации термоупругих напряжений, характеризуется сжатием периферийного слоя и растяжением центральной части слитка. Такая картина характерна для монокристаллов Ge, выращенных методом Чохральского. Типичное распределение дислокаций в поперечном сечении этих кристаллов определяется распределением касательных термических напряжений в активных системах скольжения. Эти результаты убедительно свидетельствуют о том, что плотность дислокаций в кристалле соответствует той остаточной деформации, которую успели вызвать термоупругие напряжения. На основании качественного анализа картин распределения дислокаций в закаленных кристаллах Ge также сделан вывод о том, что пластическая деформация лишь частично снимает термоупругие напряжения.

Во втором случае дислокации полностью снимают напряжения в нарастающем слое на торце кристалла, т. е. сумма остаточных и термоупругих напряжений равна нулю. Однако следует иметь в виду, что по мере снижения напряжений, связанных с осевым градиентом температур, возрастает роль радиальных градиентов (в случае неплоского фронта кристаллизации). Наибольшее влияние на остаточные напряжения оказывает режим охлаждения боковой поверхности вблизи фронта кристаллизации на расстояниях, равных примерно диаметру слитка.

Рассмотренные выше факторы, влияющие на формирование дислокационной структуры кристаллов, тем или иным образом учитываются при разработке методов получения малодислокационных кристаллов из расплава. В основном усовершенствование методов выращивания идет по пути создания оптимальных температурных полей в системе расплав-кристалл, прежде всего уменьшения температурных градиентов в кристалле. При вытягивании методом Чохральского это достигается в основном созданием специальной конструкции нагревателей и тиглей, а также использованием системы экранов, обеспечивающей радиационную защиту расплава и кристалла, также для этих целей используются активные обогревающие экраны. Для стабилизации тепловых условий роста кристалла и получения равномерного распределения плотности дислокаций по длине может применяться программированное опускание нагревателя со скоростью понижения уровня расплава в тигле.