

На правах рукописи



**Борисова Дарья Александровна**

**«Реальная структура мозаичных кристаллов в системе  
Ge-Si и условия ее возникновения»**

Специальность 01.04.10  
«Физика полупроводников»

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2013

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения полупроводников и диэлектриков  
Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»  
и в Институте Металловедения / Материаловедения Технического Университета  
Фрайбергской Горной Академии

**Научный руководитель:**

**Бублик Владимир Тимофеевич**

доктор физико-математических наук,  
профессор, НИТУ "МИСиС"

**Официальные оппоненты:**

**Мордкович Виктор Наумович**

доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий лабораторией, ИПТМ РАН

**Смирнов Игорь Сергеевич**

кандидат физико-математических наук, профессор,  
МИЭМ НИУ ВШЭ

**Ведущая организация:**

Открытое акционерное общество

«Государственный научно-исследовательский и  
проектный институт редкометаллической  
промышленности «Гиредмет»

Защита диссертации состоится «27» июня 2013 г. в 16:00 на заседании Диссертационного  
совета Д 212.132.06 при Национальном исследовательском технологическом университете  
«МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ГСП-1, Крымский Вал, д. 3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского  
технологического университета «МИСиС»

Справки по телефону: + 7 (499) 237-84-45

Автореферат разослан «    » мая 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,

доц., д.ф.-м.н.



Костишин В. Г.

## **Актуальность работы**

Экспериментальное доказательство возможности использования дифракции  $\gamma$ -излучения привело несколько лет назад к идее создания Гамма-телескопа. Основным элементом  $\gamma$ -телескопа является кристаллическая дифракционная линза, состоящая из концентрически упорядоченных элементов (монокроматоров) прямоугольного сечения, расположенных в положении дифракции согласно закону Брэгга. Дифрагированное излучение регистрируется германиевым детектором. В качестве материала для монокроматоров  $\gamma$ -излучения был выбран германий вследствие более высокого порядкового номера (чем, например, у кремния) и технологичности. Оптимизация монокроматоров показала, что для достижения более высокой эффективности телескопа, т.е. отражающей способности  $\gamma$ -излучения в большем диапазоне энергий ( $\Delta E$ ), необходимы кристаллы с определенной разориентацией структуры в объеме (параметром мозаичности), равной  $\approx 20$ -50°.

Появление мозаичности в кристаллах Ge связано со структурными нарушениями кристаллической решетки, которая может достигаться при сильном легировании и при образовании ячеистой структуры. Выбор кремния для легирования кристаллов германия объясняется неограниченной взаимной растворимостью обоих элементов при одинаковом типе и небольшом несоответствии параметра кристаллической решетки. Именно это несоответствие, а также сергегация элементов в процессе роста кристаллов, и позволяет целенаправленно создавать дефектную микроструктуру, приводящую к мозаичности. Исследованные в данной работе кристаллы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , выращенные по модифицированному методу Чохральского, использовались в рамках международного проекта „CLAIRE– First light for gamma-ray lens“. Поддержку проекта осуществляло Французское Космическое Агентство (French Space Agency, CNES). Целью проекта являлось наблюдение  $\gamma$ -излучения, поступающего из области Крабовидной туманности, которая служит "тестовым объектом" в астрофизике.

Исходные условия выращивания  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ - кристаллов с требуемой мозаичностью были подобраны эмпирически. Однако, получение требуемого материала не имело под собой научной базы систематического исследования мозаичной структуры в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  и не был ясен механизм её возникновения, необходимые для оптимизации условий роста мозаичных кристаллов. Такие систематические исследования были проведены в рамках данной диссертационной работы, что явилось аналитической поддержкой оптимизации процессов роста мозаичных кристаллов, используемых для дифракции  $\gamma$ - излучения.

## **Цель работы**

Цель настоящей работы заключалась в подробном анализе реальной структуры мозаичных кристаллов в системе Ge-Si и установлении причин и механизма ее возникновения. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка комплекса структурно-аналитических методов для изучения структуры и свойств мозаичных кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , выращенных по методу Чохральского.
2. Установление корреляционных взаимосвязей между концентрацией Si и дефектной структурой мозаичных кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .
3. Определение основного механизма образования мозаичной структуры в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .

## **Научная новизна**

1. Понятие "ячеистая (мозаичная) структура", имеющее место в научной литературе, подразделено для кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  на два типа: ростовые ячейки и дислокационная (ячеистая) структура. В границах ячеек выявлены разные типы дислокаций, в том числе геликоидальные, дислокационные узлы, дефекты упаковки, обусловленные несоответствием решетки вследствие флуктуации состава и термическими напряжениями.
2. Корреляция между концентрацией Si и образованием ячеистой структуры, управляемым процессами на фронте кристаллизации, позволяет сделать вывод, что доминирующим механизмом в процессе образования мозаичности в монокристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  является образование сегрегационной/ ростовой структуры, сопровождающееся повышением макрооднородности материала. Напряжения несоответствия решетки, обусловленные флуктуацией состава и вызывающие локальную разориентацию решетки (мозаичность), а также термические напряжения компенсируются генерацией дислокаций, упорядочивающихся вследствие высокотемпературной миграции аналогично полигонизации преимущественно в границах ростовых ячеек. Поддержание постоянного состава расплава в процессе роста кристалла при соблюдении постоянства других параметров выращивания (скорость вытягивания, скорости вращения тигля и кристалла) имеет определяющее влияние на образование необходимой мозаичности.
3. Предложена феноменологическая модель, отражающая механизм роста ячеистой структуры в монокристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Сделан аналитический вклад в исследование влияния тангенциальных потоков расплава вблизи фронта кристаллизации на образование ячеистой структуры.

### **Практическая значимость работы**

1. На основе разработанного комплекса структурно-аналитических методов в работе предложен подход к изучению структуры и свойств мозаичных кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , который можно применить к изучению кристаллов, выращенных в различных условиях.
2. Установлен интервал концентрации Si в кристалле, в котором происходит образование мозаичной структуры при данных условиях выращивания, что является вкладом в усовершенствование процесса выращивания кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  с управляемой мозаичностью.
3. Разработана методика металлографической подготовки образцов кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  с целью оптимального выявления структурных дефектов, определения плотности дислокаций по ямкам травления (*epd*) и междислокационных расстояний.
4. По параметрам локальной разориентации кристаллической решетки произведена оценка плотности нескомпенсированных дислокаций, а также соответствующих междислокационных расстояний при данных условиях выращивания.
5. Кристаллы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , исследованные в диссертации, были использованы для создания дифракционной Лауэ-линзы первого в мире  $\gamma$ -телескопа для исследования космического гамма-излучения.

### **Научные результаты, выносимые на защиту**

1. Разработка комплекса структурно-аналитических методов для изучения структуры и свойств мозаичных кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , выращенных по методу Чохральского
2. Вывод о двойственном характере мозаичности на основе экспериментальной систематизации мозаичной структуры в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .
3. Корреляция между концентрацией Si в твердой фазе и локальной разориентацией в мозаичном кристалле. Механизм образования мозаичной/ячеистой структуры.
4. Феноменологическая модель образования мозаичной структуры в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  на основе совокупности экспериментальных результатов и литературных данных.

### **Апробация работы**

Результаты исследований, вошедшие в работу, доложены и обсуждены в рамках 6 национальных и международных конференций, а также опубликованы в 7 печатных работах, в том числе в 3 работах в журналах, рекомендованных ВАК РФ:

[1]: D. Borissova, E. Buhrig, V. Klemm, H.J. Möller, P. Raue; Выращивание и свойства кристаллов SiGe, "Материалы Электронной Техники", Известия Вузов, Москва, 4 (2000) 34-36.

- [2]: N.V. Abrosimov, A. Lüdge, H. Riemann, V.N. Kurlov, D. Borissova, V. Klemm, H. Halluin, P. von Balmoos, P. Bastie, B. Hamelin, R.K. Smither; Growth and properties of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  mosaic single crystals for  $\gamma$ -ray lens application. Journal of Crystal Growth 275 (2005) e495-e500.
- [3]: W. Miller, N.V. Abrosimov, I. Rasin, D. Borissova; Cellular growth of GeSi single crystals; Journal of Crystal Growth 310 (2008) 1405–1409.
- [4]: D. Borissova, E. Burig, V. Klemm, H.-J. Möller, P. Raue: Выращивание и свойства кристаллов SiGe. Тезисы доклада на II Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния (Кремний 2000), 9-11 февраля 2000г., МИСИС, Москва, с. 138.
- [5]: D. Borissova, V. Klemm, N.V. Abrosimov, V. Alex, U. Juda, H. Oettel: Mosaic structure in GeSi - bulk crystals: metallography and optical analysis, Abstracts of 2nd French German Crystal Growth Meeting (FGCGM), Nancy, 10-13 March 2003, S. 72.
- [6]: M.Stockmeier, M.Weisser, D.Borissova, N.V.Abrosimov, R.Hock, A.Magerl: Mosaic structure in SiGe-Crystals investigated with High-Energy X-Ray diffraction, Abstracts of Deutsche Gesellschaft fuer Kristallographie DGK/ DGKK 15- 19 March 2004, Jena, Germany, p. 58.
- [7]: N.V.Abrosimov, A.Lüdge, H.Riemann, V.N.Kurlov, D. Borissova, V.Klemm, H.Halluin, P.von Ballmoos, P.Bastie, B.Hamelin, R.K.Smith: Growth and properties of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  mosaic single crystals for gamma ray lens application. Abstracts of 14th International Conference on Crystal Growth (ICCG), 9-13.08.2004, Grenoble, France, Edited by T.Duffar, M.Heuken, J.Villain, p. 277.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, 8 выводов, библиографического списка из 89 источников и 5 приложений. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц и 123 рисунка.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Проведенный в **Главе 1** „Теоретические основы“ анализ литературных данных о свойствах и реальной структуре кристаллов системы Si-Ge, выращенных различными способами, в особенности по методу Чохральского, а также имеющихся представлений об образовании мозаичной/ ячеистой структуры показал, что мозаичные структуры в полупроводниках, в особенности в системе Si-Ge, изучены недостаточно. Тем не менее, некоторые фундаментальные представления о процессе образования ячеистых структур составляют основу для развития и успешного применения различных методик выращивания и исследования кристаллов.

Монокристаллический рост в системе Si-Ge возможен при концентрации второго компонента до 5-10ат%, в редких случаях до 15ат%. Дальнейшее увеличение концентрации ведет к образованию поликристалла. Ячеистая структура в монокристаллах системы Si-Ge (обогащенных как Si, так и Ge) образуется по причине концентрационного переохлаждения вблизи фронта кристаллизации вследствие сегрегации второго компонента, различия параметров решетки Si и Ge, составляющего 4,2%, а также превышения предельно допустимой скорости выращивания для заданного состава.

Имеются некоторые качественные представления о процессе образования ячеистых структур, их кристаллографической и концентрационной зависимости, в частности, наблюдается зависимость между концентрационным переохлаждением, геометрией фронта кристаллизации, а также образованием и взаимодействием дислокаций и точечных дефектов при высоких температурах, которое, аналогично полигонизации, может приводить к возникновению мозаичности. Однако, в немногих имеющихся публикациях отсутствует подробное описание мозаичных структур в системе Si-Ge, в частности, количественная зависимость локальной разориентации как параметра мозаичности от концентрации второго элемента. Все это делает необходимыми дальнейшие детальные исследования, проведенные в данной диссертационной работе.

В **Главе 2** рассматриваются методы исследования мозаичных кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .

В разделе 2.1. проводится описание исследованных образцов. Монокристаллы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  выращивались в Институте Роста Кристаллов в Берлине, Германия, относящемся к научному сообществу Лейбница (Leibniz Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Berlin) по модифицированному методу Чохральского. Для получения равномерного распределения Si по длине кристалла обеднение расплава кремнием в процессе выращивания, происходящее вследствие того, что коэффициент распределения Si в Ge больше единицы, компенсировалось путем синхронного растворения в расплаве кремниевых стержней. В диссертационной работе исследовались кристаллы, выращенные с ориентациями (100), (111), (211), (110) и (130) при постоянных скорости выращивания 6 мм/час, температурном градиенте 25K/см, и концентрации Si  $\leq 2$ ат.% по длине кристалла. Образцы вырезались перпендикулярно (поперечный срез) и параллельно (продольный срез) оси кристалла.

Методика приготовления образцов была разработана для получения а) зеркально полированной поверхности для рентгеноструктурных исследований, б) качественного, быстрого и неагрессивного селективного протравливания образцов для оптико-микроскопического анализа. Подготовка образцов вследствие их уникальности, а также особенностей механических свойств Ge, осуществлялась автором работы индивидуально в лабораториях Института Металловедения/ Материаловедения Технического Университета

Фрайбергской Горной Академии (Institut für Metallkunde/ Institut für Werkstoffwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, в дальнейшем: IMK/IWW). Механическая шлифовка образцов осуществлялась на машине „Struers“ при помощи шлифовальной бумаги „Struers“ зернистостью 500-4000. Заключительная механическая полировка проводилась на машине „Struers“ при помощи полировальных тканей для алмазных суспензий зернистостью в 3 и 1 мкм на водной основе, что позволило получить идеальную зеркальную поверхность образцов. При выборе и усовершенствовании методики селективного травления  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  был учтен опыт исследования кристаллов SiGe [1], выращенных по методу Бриджмена. Тест селективных травителей:  $\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH}$  (CP-4A),  $\text{HF:HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3\text{:HF}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:HF:H}_2\text{O}$  (Secco),  $\text{HF:CrO}_3$  (Sirtl) привел в выборе оптимального раствора  $\text{HF:HNO}_3\text{:CH}_3\text{COOH}$  (1:6:1). Средняя длительность травления при комнатной температуре составляла 2-5 минут. Для проведения исследований в просвечивающем электронном микроскопе из образцов толщиной  $\leq 200$  мкм, в IMK/IWW в ультразвуковом микробуре Ultrasonic Disc Cutter601, Gatan были получены шайбы диаметром 3 мм; получение тонких фольг проводилось в аппаратах Dimpler 605 и PIPS (Precision Ion Polishing System), Gatan.

В разделе 2.2. представлен комплекс экспериментальных методов для исследования мозаичной структуры в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , выбранные на основании анализа литературы, результатов исследований кристаллов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , проведенных автором в [1], а также работ при подготовке DFG-проекта OE-146/15.

Визуализация и систематизация мозаичной структуры проводилась автором при помощи:

- Световой/ оптической микроскопии (ОМ) на микроскопе NEOPHOT 30, Carl Zeiss Jena с увеличением 30-1000х, IMK/IWW, для исследования структурных дефектов на протравленных образцах, их распределения и плотности.
- Топографии и профилометрии отдельных протравленных ячеек на профилометре atomic force microscope (AFM) (объектив ULTRAObjective на микроскопе Reichert Polyvar 2, Leica) в рамках совместного DFG-проекта в IKZ.

Для выявления корреляции между флуктуациями состава и мозаичности применялись:

- Измерение локальной разориентации: Рентгенодифракционный (РД) анализ в геометрии высокого разрешения на трехкристальном дифрактометре URD6, Freiburger Präzisionsmechanik в IMK/IWW. Расчет параметров РД-профилей проводился в программе MATLAB/XFit. Измерение разориентаций в объеме образцов (толщина  $\approx 3$  мм) было проведено с высокой точностью при помощи высокоэнергетической РД-спектроскопии в геометрии Лауэ в рамках совместной работы на кафедре кристаллографии и структурной физики (Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik (LKS)) в Институте Прикладной



Физики Университета Эрлангена-Нюрнберга на разработанном там дифрактометре (ускоряющее напряжение 300keV).

- Анализ состава: локальный микрорентгеноспектральный (микрозондовый) анализ МРА концентрации Si на продольных и поперечных срезах кристаллов проводился в IMK/IWW на приборе JXA 8900 RL, включающем 5 кристалл-спектрометров и энергетически-дисперсионную систему EDX с разрешением 1мкм. Макроскопическое распределение Si по длине кристаллов было исследовано при помощи инфракрасной спектроскопии (FTIR) в IKZ на спектрометре FTIR (Brucker IFS 66v). Измерения инфракрасного пропускания проводятся вблизи края непрямого поглощения (0,67eV для Ge, 1,1eV для Si), по сдвигу положения фоновного пика определяется химический состав в объеме.

Для анализа структурных дефектов и их распределения в мозаичных кристаллах:

- Съемка карт обратного пространства (КОП) на трехкристальном РД URD6, Freiburger Präzisionsmechanik в IMK/IWW.

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ/ТЕМ) структурных дефектов в мозаичных областях кристаллов проводилась в режимах дифракционного контраста и высокого разрешения (HRTEM) в IMK/IWW в микроскопе JEM 2010 FEF (ускоряющее напряжение 200keV). Анализ результатов проводился при помощи индицирования картин дифракции и Фурье–трансформаций (FFT) с использованием программ Digital Micrograph, WinWULFF и стандартных стереографических проекций.

В **Главе 3** проводится описание результатов исследований и анализ реальной структуры мозаичных кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x$  и ее зависимости от состава кристалла как параметра выращивания.

В разделе 3.1. сделаны предварительные выводы о механизме образования мозаичности на основе анализа результатов исследований методами ОМ и профилометрии и литературных данных. Понятие "мозаичная структура в монокристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$ " было впервые подразделено на два типа: "ростовые ячейки" и "дислокационная (ячеистая) структура". Концентрационное переохлаждение расплава вблизи границы раздела фаз расплав–кристалл обуславливает нестабильность фронта кристаллизации, отражающуюся в его волнообразной форме (рис. 8б). Амплитуда отклонения фронта кристаллизации от плоского растет, пока поверхности "волн" не выстроятся параллельно кристаллографическим плоскостям {111}, замедленный рост которых происходит благодаря их плотнейшей атомной упаковке. С этого момента начинается образование ростовых ячеек, "ограниченных" плоскостями преимущественного роста {111} (рис. 1, 3, 8б), имеющее важное значение для достижения необходимой мозаичности в монокристаллах. Термические напряжения,

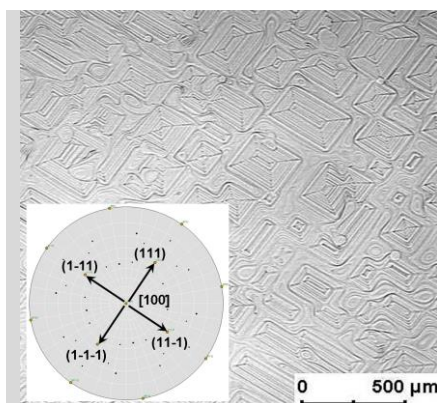
возникающие во время охлаждения кристалла от температуры кристаллизации, а также локальное несоответствие решетки по причине сегрегации Si приводят к образованию дислокаций, которые, аналогично полигонизации, могут упорядочиваться в дислокационные ячейки. Генерация дислокаций в границах ростовых ячеек наиболее характерна для мозаичных областей кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Нескомпенсированные дислокации обуславливают разориентацию плоскостей кристаллической решетки. Механизмом упорядочения дислокаций является их скольжение по плоскостям  $\{111\}$ , а также переползание при температурах, близких к температуре плавления  $T_{\text{пл}}$ , вследствие низкой энергии дефектов упаковки.

Методом ОМ были исследованы кристаллы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  пяти ориентаций: (100), (211), (111), (110), (130). Из них наиболее подробно исследовались (100)-, (211)- и (111)-кристаллы. Ростовая ячеистая структура наблюдается в большинстве случаев в начальной и средней части кристаллов; к завершению кристаллизации часто начинается поликристаллический рост. Ячеистая структура располагается вблизи центра кристалла вследствие более слабого перемешивания расплава. На периферии поперечного сечения наблюдается идеальный монокристаллический рост по причине улучшенной конвекции расплава. На протравленных поперечных сечениях ростовые ячейки имеют форму сот, геометрия которых зависит от расположения граней  $\{111\}$  по отношению к направлению роста кристалла (Рис. 1, 3, 8а); площадь мозаичной области достигает нескольких  $\text{см}^2$ . На продольных сечениях ростовые ячейки проявляются в виде столбчатой структуры, расположенной перпендикулярно фронту кристаллизации (рис. 5, 8 б, с). По длине кристалла ячеистая структура может прерываться и начинаться снова вследствие проявлений неустойчивости условий роста. Полосы роста, типичные для выращенных из расплава кристаллов, обусловлены колебаниями скорости кристаллизации, вызванными конвекцией в расплаве, и неидеальной симметрией температурного поля. Форма полос роста отражает форму фронта кристаллизации в каждый момент роста кристалла.

Было установлено, что в некоторых областях – преимущественно вблизи периферии кристалла, и в центре, где ростовые ячейки не сильно выражены, дислокации образуют самостоятельные слабо выраженные ячейки, выявляемые как упорядоченные в «сотовые» конфигурации дислокационные ямки травления (Рис. 2).

Наибольшая общая плотность дислокаций наблюдается в областях кристалла, содержащих ростовые ячейки, при этом большинство дислокаций расположено в границах ячеек, а центр ячеек – малодислокационный. В направлении периферии поперечного сечения кристалла плотность дислокаций снижается, а у самого края кристалла опять возрастает, что обусловлено распределением температурного поля в кристалле во время охлаждения от  $T_{\text{кр}}$ . Меняющаяся плотность дислокаций в локальном объеме границ ячеек (Рис. 3)

свидетельствует об остаточных напряжениях. Полностью "закрытые" дислокациями границы свидетельствуют о больших разориентациях ячеистой структуры и начале перехода от ячеистого роста к субструктуре и поликристаллическому росту. В (111)– кристаллах дислокационные структуры образуют симметричные "шестиконечные звезды" либо "шестиугольники" соответственно кристаллографической системе скольжения  $\{111\}$  (Рис. 7,а). Таким образом, зависимость от ориентации кристалла "эффект грани" влияет на форму и однородность ячеистой структуры.



Селективное травление, ОМ:  
Рис. 1. Ростовые ячейки на поперечном срезе (100)-кристалла  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .

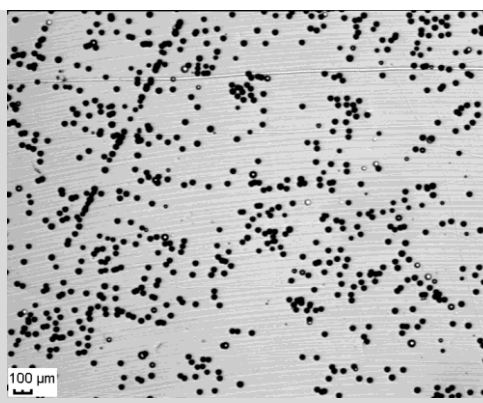


Рис. 2. Слабо выраженные дислокационные ячейки без ростовых ячеек, поперечный срез (111)-кристалла.

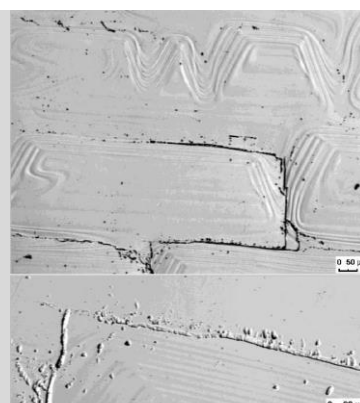


Рис. 3. Дислокации в границах ростовых ячеек, поперечный срез (211)-кристалла.

Средняя плотность дислокаций была оценена по дислокационным ямкам травления и составила  $\approx 10^4\text{-}5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  без учета дислокаций большой плотности в границах ростовых ячеек. Линейная плотность дислокаций в границах ростовых ячеек  $\approx 10^3\text{-}10^4 \text{ см}^{-1}$ . При этом  $10^4 \text{ см}^{-1}$  – плотность, при которой отдельные дислокационные ямки травления в границе еще могут быть разрешены в ОМ. Широкий диапазон значений плотности объясняется ориентационной зависимостью дефектной картины, получаемой при селективном травлении. Междислокационные расстояния при условии возможности селекции контраста отдельных дислокационных ямок травления составляют 5-40 мкм, а в стенках ростовых ячеек при плотной "декорации" их дислокациями  $\approx 1\text{-}10$  мкм.

В разделе 3.2. была определена величина разориентации ячеистой структуры в характерных областях кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  при помощи РД-анализа в трехкристальном дифрактометре по кривым качания (КК). Расчет значений разориентации в объеме кристаллов проводился по КК, снятым на высокоэнергетическом Лауэ-дифрактометре (Рис. 4). Профили разориентации по длине (112)- кристалла, полученные при помощи обеих методик, сопоставимы для начальной части кристалла. Различие параметров в кристалле с  $\approx 40\text{-}50$  мм длины объясняется тем, что в случае высокоразрешающей РД измерялось локальное состояние поверхности при глубине проникновения рентгеновских лучей  $< 5$  мкм, а

в случае высокоэнергетической РД-Лауэ-спектрометрии проводился анализ массивного образца на прохождение рентгеновских лучей в геометрии Лауэ; с данной длины кристалла наблюдается большой разброс значений разориентации, что свидетельствует о множестве различно разориентированных блоков/ячеек в объеме кристалла.

Методом трехкристальной РД по полуширинам КК для (211)-кристалла были оценены средние плотности нескомпенсированных дислокаций, характеризующих локальную разориентацию в объеме блоков/ростовых ячеек, в диапазоне  $\approx 1,6 \cdot 10^3 - 3,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , и соответствующие междислокационные расстояния  $\approx 2-80 \text{ мкм}$ . По угловым интервалам между соседними пиками КК производилась оценка междислокационных расстояний в границах блоков/ячеек, равных  $\approx 0,2-20 \text{ мкм}$ , соответствующие линейные плотности дислокаций составляют  $\approx 5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Результаты согласуются с данными ОМ.

С помощью профилометрии были оценены средние углы наклона граней протравленных ячеек к исходной плоскости поперечных срезов кристаллов, составляющие  $\approx 20-200''$  (Рис. 8, а). В этом же интервале лежат разориентации, определенные методами РД. Следовательно, комбинированный метод селективного травления и профилометрии может быть применен для оценки локальной разориентации ячеистой структуры.

Анализ влияния концентрационной неоднородности на образование мозаичности в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  был проведен в разделе 3.3. Концентрация Si вдоль (110)-продольного среза (211)-кристалла, на котором проводились детальные измерения разориентации (Рис. 4), была определена методами FTIR (измерения в объеме кристалла, погрешность  $\approx 0,2 \text{ ат\%}$ ) и МРА (измерения на поверхности кристалла в областях до 1-2 мм, погрешность  $\approx 0,1 \text{ ат\%}$ ); оба метода позволили получить сходные результаты (рис. 5). Корреляция между профилями распределения разориентаций и состава по длине (211)- и (111)- кристаллов указывает на концентрационную зависимость мозаичности при постоянстве условий выращивания кристаллов (скорость роста, температурный градиент). Оптимальная мозаичность в  $\approx 20-50''$  (Рис. 4) наблюдается при концентрационном интервале 1,5-2 ат% (Si) приблизительно до 40-50 мм длины кристалла (Рис. 5), где ростовые ячейки отсутствуют, а также в узкой ячеистой области, где ширина ячеек минимальна. Увеличение концентрации Si в середине кристалла привело к развитию блочности, заметной на КК (РД), ширина ростовых ячеек увеличилась. "Скачок" концентрации до 3,4 ат% Si ( $\approx 60 \text{ мм}$ , Рис. 5) обусловил большую неоднородность блочной/ячеистой структуры с большим разбросом параметров разориентации до  $\approx 600''$  (Рис. 4), свидетельствующий о сбое однородного роста и существенном превышении мозаичности в объеме кристалла, необходимой для дифракции  $\gamma$ -излучения, т.к. выраженная блочность снижает эффективность дифракции  $\gamma$ -излучения соответствующим объемом кристалла. При этом в объеме наблюдаются также локальные разориентации в  $40-90''$ . К

концу кристалла наблюдается поликристаллический рост из-за нарушения оптимальных условий выращивания при уменьшении объема расплава. Следовательно, только начальная часть кристалла может использоваться для изготовления элементов кристаллической линзы  $\gamma$ -телескопа. В (111)-кристалле оптимальная мозаичность наблюдается при концентрации  $\approx 1,5-2,5 \text{ ат\% Si}$  в кристалле. Таким образом, целенаправленная мозаичность в объеме кристаллов с целью их использования для дифракции  $\gamma$ -излучения достигается при данных параметрах выращивания в концентрационном интервале  $\approx 1,5-2,5 \text{ ат\% Si}$  в твердой фазе.

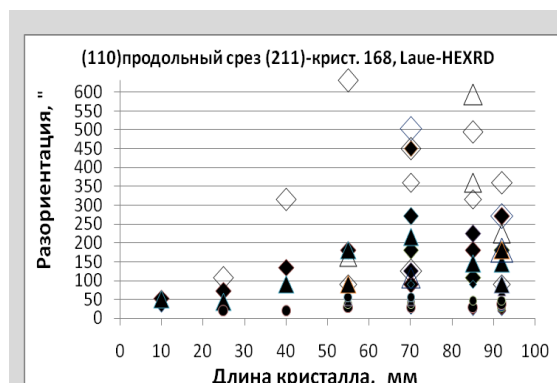


Рис. 4. Значения разориентации ["] по длине (110)-ориентированного продольного среза (211)-кристалла GeSi-168 (Рис. 5), высокоэнергетическая РД-спектроскопия (большие точки: мозаичность из полного уширения КК, малые точки: локальные разориентации внутри блоков, пустые точки: разориентации блоков, оцененные по угловым расстояниям между пиками КК).

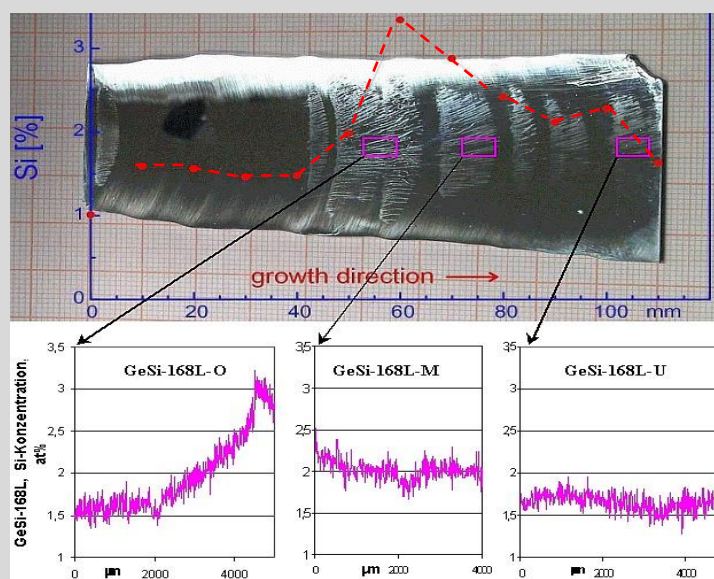


Рис. 5. Корреляция распределения Si (FTIR сверху и МРА внизу) и ячеистой структуры (селективное травление, ОМ) по длине продольного среза (211)-кристалла. Слева — начало, справа — конец кристалла.

Периодичность колебаний состава на поперечных срезах совпадает с распределением и величиной ростовых ячеек. Границы ячеек вследствие сегрегации обеднены по Si по сравнению с центром ячеек. Разница состава между центром и границей ячеек составляет  $\approx 0,1-0,3 \text{ ат\% Si}$ . Следовательно, в кристаллической решетке твердого раствора происходят периодические колебания параметра решетки между центрами и границами ячеек, т.е. в радиальном направлении перпендикулярно направлению роста. Значения параметров решетки  $a$ , рассчитанные по угловому положению пиков кривых дифракционного отражения (КДО) (погрешность  $\approx 1\%$ ), снятых в трехкристальном РД, в зависимости от концентрации Si, совпадают в пределах ошибки измерения ( $0,1\%$  от теоретического значения  $a$ ) с параметрами, рассчитанными по правилу Вегарда в данном концентрационном интервале. Таким образом, неоднородность состава в кристаллах подтверждается данными РД-анализа.

Измерения распределения интенсивности дифрагированного луча  $I(\vec{q})$  как функции отклонения вектора дифракции  $\vec{G}$  от вектора обратной решетки  $\vec{H}$  ( $q = H - G$ ,  $\vec{q}_z \parallel H$ ,  $\vec{q}_x \perp H$ )

на трехкристальном РД позволяют сделать выводы о микронапряжениях вследствие неоднородности состава и разориентациях в измеряемом объеме кристалла. Представленные в координатах  $q_x$ - $q_z$  карты обратного пространства (КОП), снятые в областях, не содержащих ростовые ячейки, не имеют большого уширения узла обратной решетки в направлении  $q_x$ , что говорит об отсутствии существенной локальной разориентации (Рис. 6, слева). Значительное уширение в направлении  $q_z$  (как и на профилях КДО) с асимметрией в сторону меньших углов дифракции, т.е. больших параметров решетки, свидетельствует о неоднородности состава. Можно предположить, что решеточные микронапряжения вследствие неомогенности состава в монокристалле компенсируются дислокациями, приводящими лишь к незначительной разориентации. КОП от ячеистых областей имеют сравнительно небольшое уширение узла обратной решетки в направлении  $q_z$  (Рис. 6, справа, сравните Рис. 3), т.е. значительная неоднородность состава в отдельных ячейках отсутствует. Уширение КОП в направлении  $q_x$  велико; заметна четкая разориентация отдельных блоков/ячеек, уширение КОП отдельных блоков по оси  $q_x$  также невелико. КК, снятая в этой области, соответствующая сечению КОП по оси  $q_x$ , насчитывает также несколько пиков, по угловому расстоянию между которыми были рассчитаны локальные разориентации между блоками/ячейками  $\approx 7$ - $30^\circ$ , и междислокационные расстояния  $\approx 3$ - $12$  мкм, характерные для дислокаций в границах ростовых ячеек, наблюдаемых в ОМ. На Рис. 6 в центре представлена модель 2 "крайних случаев" релаксации напряжений, вызванных локальными флуктуациями состава, при помощи а) дислокаций в объеме монокристалла и б) декорации стенок ростовых ячеек дислокациями. Следовательно, ростовые ячеистые структуры характеризуются большей однородностью состава и дефектной структуры, чем области монокристалла, не содержащие ячейки. Основная плотность (нескомпенсированных) дислокаций сосредоточена в границах ячеек, что подтверждается данными ОМ (Рис. 3).

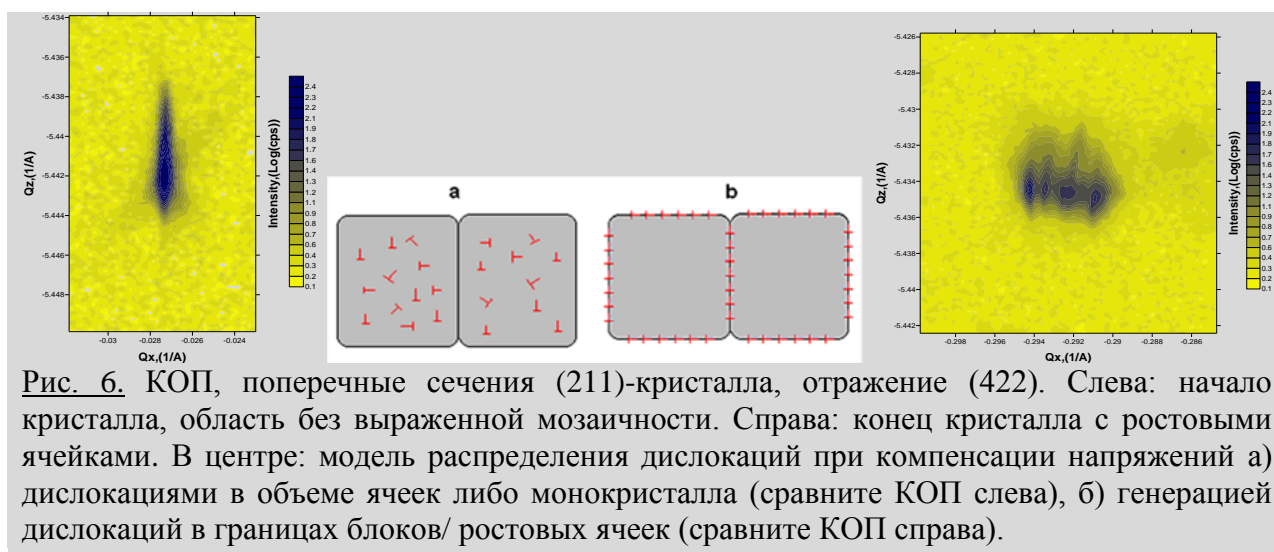


Рис. 6. КОП, поперечные сечения (211)-кристалла, отражение (422). Слева: начало кристалла, область без выраженной мозаичности. Справа: конец кристалла с ростовыми ячейками. В центре: модель распределения дислокаций при компенсации напряжений а) дислокациями в объеме ячеек либо монокристалла (сравните КОП слева), б) генерацией дислокаций в границах блоков/ ростовых ячеек (сравните КОП справа).



Характер распределения контуров диффузного рассеяния на КОП свидетельствует о наличии в мозаичных структурах плоских микродефектов (МД), распределенных в ячеистых областях более однородно, чем в областях, не содержащих ячейки. Такими МД могут быть дислокационные петли, источником которых при температуре, близкой к  $T_{пл}$ , являются, в частности, геликоидальные дислокации, наблюдаемые в ОМ в границах некоторых ростовых ячеек (Рис. 7, а). Двумерными являются также дефекты упаковки, наблюдающиеся в области границ ячеек при помощи высокого разрешения в ПЭМ (Рис. 7, в). Для границ ячеек характерны дислокационные узлы (Рис. 7б), образующиеся вследствие высокотемпературного стока дислокаций к энергетически выгодным позициям, аналогично полигонизации.

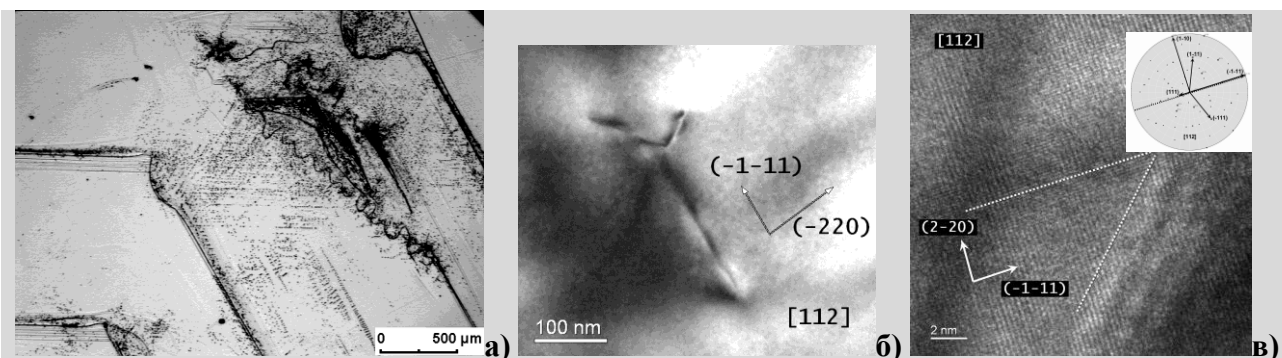


Рис. 7. а) геликоидальная дислокация в углу ячеистой структуры (111)-кристалла: (селективное травление, ОМ); б) дислокационный узел в границе ростовой ячейки; ПЭМ (дифракционный контраст); в) пересечение дефектов упаковки, лежащих в разных плоскостях {111} и соответствующая кристаллографическая проекция; (211)-кристалл, граница ростовой ячейки (ПЭМ с высоким разрешением).

Таким образом, доминирующим механизмом в процессе образования мозаичности в кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$  является образование сегрегационных/ ростовых структур. При росте кристалла из расплава по достижении условий на фронте кристаллизации, соответствующих концентрационному переохлаждению (скорость кристаллизации, превышающая критическое значение для заданной концентрации Si в расплаве) происходит изменение механизма роста – гладкая форма фронта кристаллизации сменяется волнистой. Достижение определенной периодической флуктуации состава/ параметра решетки между границами и центрами ячеек перпендикулярно направлению роста вследствие сегрегации Si приводит к локальной разориентации в кристалле; идеально монокристаллический рост сменяется ячеистым с „огранкой“ ростовых ячеек плоскостями {111}, сопровождающимся повышением макрооднородности материала. Напряжения несоответствия решетки в кристалле, обусловленные флуктуацией состава, а также термические напряжения компенсируются генерацией дислокаций и других структурных дефектов и их упорядочением вследствие высокотемпературной миграции преимущественно в границах ячеек.

В разделе 3.4. предложена феноменологическая модель образования ячеистой структуры в монокристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , отражающая вывод о доминирующей роли концентрационной неоднородности в формировании этой дефектной структуры, дающей существенный вклад в мозаичность. С помощью ОМ и профилометрии (Рис. 8,а) была определена ширина ростовых ячеек, равная 100-400мкм (без учета протяженных ячеек в области эффекта грани). При допущении, что радиальная флуктуация состава (параметра решетки) между центром и границей ячеек компенсируется локальной разориентацией плоскостей решетки, из величины параметра мозаичности (разориентации)  $\alpha=20\text{-}50''$ , оптимальной для дифракции  $\gamma$ -излучения и выявленной в мозаичных кристаллах при помощи методов РД (Рис. 4), для среднего размера ячеек  $\approx 200\text{-}400$  мкм была рассчитана амплитуда отклонения фронта кристаллизации от плоского (Рис. 8, б, в):

$$\Delta h = \frac{1}{2}(\text{ширина ячейки}) \cdot \text{tg } \alpha, \quad (1)$$

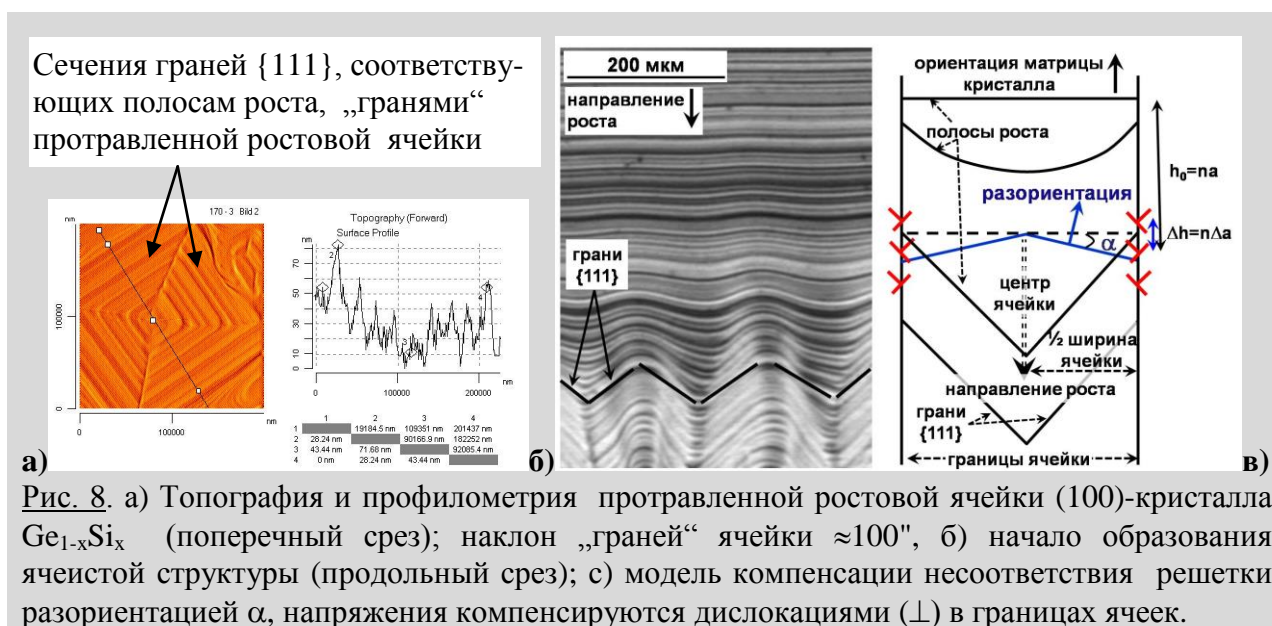
составляющая  $\approx 10\text{-}50$  нм. Количество атомных слоев, соответствующее  $\Delta h$ :

$$n = \frac{\Delta h}{\Delta a_{\Delta x(\text{Si})}} \quad (2),$$

равно  $\approx 250000\text{-}1200000$ . Толщина кристалла вдоль оси роста с  $n$  атомными слоями:

$$h_0 = n \cdot a_{\text{GeSi}} \quad (3)$$

составляет 140-680 мкм и соответствует наблюдаемой в ОМ толщине кристалла, на протяжении которой гладкая форма фронта кристаллизации сменяется волнистой с заключительной стадией образования ячеистой структуры (Рис. 8, б, в).



Несоответствие решетки  $f$  при средних концентрации Si  $\approx 2$  ат% и разнице концентрации между центром и границей ячеек  $\approx 0,2\text{ат}\%$ , для параметров решетки, вычисленных по правилу Вегарда из соответствующих концентраций:



$$f = \frac{\Delta a_{\Delta x(Si)}}{a_{GeSi}} = \frac{a_{ГраницаЯчейки} - a_{ЦентрЯчейки}}{a_{ЦентрЯчейки}} \approx 10^{-4}. \quad (4)$$

Деформация решетки  $\epsilon$  составляет для 2at% Si (по правилу Вегарда  $a_{GeSi} = 0,56525\text{нм}$ ):

$$\epsilon = f \cdot \frac{b}{d} = \frac{\Delta a_{\Delta x(Si)}}{a_{GeSi}} \cdot \frac{b}{d}, \quad (5)$$

где  $l$  – междислокационное расстояние в границе ячейки,  $b$  – вектор Бюргерса:

$$b = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle a_{GeSi} \approx 0,4\text{нм}. \quad (6)$$

При допущении, что разориентация  $\alpha$ , обусловленная периодической флуктуацией состава/ параметра решетки, вызывает напряжения несоответствия решетки, полностью компенсирующиеся генерацией дислокаций ( $\epsilon = 0$ ):  $f = 10^{-4} = \frac{b}{d}$ , для 2at% (Si) среднее междислокационное расстояние  $d \approx 4$  мкм. Локальная разориентация, оцененная для случая краевых дислокаций, находящихся на равном расстоянии  $d$  друг от друга, по формуле:

$$d = \frac{b}{2 \sin(\alpha/2)} \text{ или для малых углов/ разориентаций: } d \approx \frac{b}{\alpha}, \quad (7)$$

составляет при этом  $\approx 20''$ ; для разориентации  $\alpha = 20-50''$ , оптимальной для дифракции  $\gamma$ -излучения, расстояние между нескомпенсированными дислокациями должно составлять  $\approx 1,5-4$  мкм, что соответствует линейной плотности дислокаций  $(2,5-6,7) \cdot 10^3 \text{см}^{-1}$ ;  $d \leq 1$  мкм соответствует  $\alpha \geq 80''$ . Полученный результат подтверждается данными ОМ- и РД-анализа.

Результаты исследования структуры с помощью ОМ были использованы в рамках совместной работы с IKZ при разработке модели кристаллизации [3], учитывающей встраивание атомов Si в решетку Ge, а также кинетические процессы. Было учтено влияние конвекции вблизи фронта кристаллизации (тангенциальных потоков) на ориентацию ростовых ячеек и поведение фазовой границы в процессе моделирования. Был установлен период стабилизации ячеистой структуры (время "разрастания" ячеек до определенной ширины)  $\approx 12$  мин при используемых условиях выращивания, соответствующий длине кристалла  $\approx 1,25$  мм. Благодаря наличию тангенциальных потоков расплава ростовые ячейки образуются не строго перпендикулярно фронту кристаллизации.

## **Выводы**

1. На основе разработанного комплекса структурно-аналитических методов в работе предложен подход к изучению структуры и свойств мозаичных кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , который можно применить к изучению кристаллов, выращенных и при других условиях. Результаты исследований являются вкладом в усовершенствование процесса выращивания. Мозаичные

кристаллы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , исследованные в диссертации, были использованы для создания первого в мире  $\gamma$ -телескопа для астрофизических исследований.

2. Наблюдается двойственный характер мозаичной структуры: ростовые ячеистые структуры обусловлены концентрационной неоднородностью, а напряжения в кристалле компенсируются генерацией дислокаций.

3. Выявлена корреляция между флуктуациями концентрации Si и локальной разориентации (параметра мозаичности) по длине кристаллов при постоянных прочих условиях выращивания. Концентрационный/ сегрегационный механизм является доминирующим в процессе образования ячеистой структуры в кристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .

4. Установлен интервал концентрации Si  $\approx 1,5\text{--}2,5\text{ ат\%}$  в кристаллах, выращенных со скоростью 6мм/час при аксиальном температурном градиенте 25K/см, при котором в кристаллах образуется мозаичная структура с разориентацией 20-50", необходимая для дифракции  $\gamma$ -излучения. При оптимальной мозаичности расстояние между нескомпенсированными дислокациями составляет  $\approx 1,5\text{--}4\text{ мкм}$ , а соответствующая линейная плотность дислокаций  $\approx (2,5\text{--}6,7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ; расчетные параметры соответствуют параметрам, определенным экспериментально.

5. Установлены характер и распределение дефектов в мозаичных структурах. В областях ростовых ячеек распределение дефектов более гомогенно, чем в чисто монокристаллических областях. Геликоидальные дислокации, дислокационные узлы и дефекты упаковки в границах ростовых ячеек свидетельствуют о высокотемпературной миграции в границы ячеек дислокаций, образовавшихся по причине несоответствия решетки вследствие флуктуации состава, а также локальных температурных флуктуаций.

6. На основе совокупности экспериментальных результатов, а также современных отечественных и зарубежных литературных данных представлена феноменологическая модель образования мозаичной/ ячеистой структуры в монокристаллах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Сделан вклад в изучение влияния конвекционных процессов в расплаве у фронта кристаллизации на образование мозаичности.

7. Усовершенствована методика приготовления качественных образцов для структурного анализа кристаллов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , включающая обработку образцов и селективное травление. Оптимальным травящим раствором является  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:6:1) с длительностью травления: 2-5 мин при комнатной температуре.

8. Впервые установлено, что комбинация селективного травления и профилометрии может быть использована в качестве метода приблизительной оценки локальной разориентации мозаичных кристаллов.