

05

## Эффект грани при кристаллизации из малых объемов раствора в расплаве

© В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону  
E-mail: vugershanov@sfnedu.ru

Поступило в Редакцию 1 декабря 2010 г.

Показана возможность проявления эффекта грани при термомиграции дискретных включений раствора материала кристалла в расплаве металла-растворителя. Как и в случае роста объемных кристаллов из расплава, эффект грани обусловлен неравновесным захватом примеси на сингулярных участках фронта кристаллизации.

Эффект грани при выращивании объемных кристаллов обусловлен неравновесным захватом примеси на сингулярном участке фронта кристаллизации [1,2]. Как показано в [3–5], при движении моноатомной ступени или пакета ступеней высотой  $a$  скорость перемещения фронта кристаллизации  $V_{cr}$ , при которой не успевает установиться равновесие между твердой фазой и адсорбционным слоем, должна превышать критическую скорость, приближенно равную скорости диффузии через нарастающий слой  $V_D$ :

$$V_{cr} > V_D = \frac{D}{a}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии атомов примеси в кристалле.

Для возникновения эффекта грани при миграции дискретных включений раствора в расплаве через неоднородно нагретую кристаллическую пластину [6–10] необходимы два условия: наличие сингулярного участка на кристаллизующейся межфазной границе и скорость перемещения этого участка, удовлетворяющая условию (1). В случае миграции цилиндрического включения в направлении, перпендикулярном одной из плотноупакованных кристаллографических плоскостей, фронт кристаллизации будет иметь два типа межфазных границ — плоский (сингулярный) участок и искривленные (несингулярные) участки [8]. На несингулярном участке межфазная граница атомно-шероховатая и процесс кристаллизации должен протекать по нормальному механизму, для

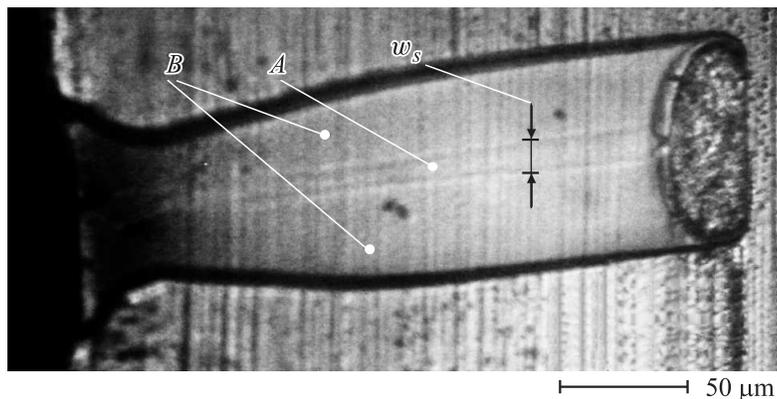
которого не требуется заметного пересыщения. На сингулярном участке должен действовать один из послойных механизмов — двумерных зародышей или винтовых дислокаций. Для перемещения сингулярного участка фронта кристаллизации со скоростью миграции включения как единого целого в этом случае требуется гораздо более высокое пересыщение ( $\Delta C_{cr}$ ). В работе [8] показано, что пересыщение  $\Delta C_{cr}$  всегда достигается вследствие капиллярного эффекта, связанного с понижением равновесной концентрации за счет лапласовского давления на ограниченном участке плоской межфазной границы:

$$\Delta C_{cr} \sim \frac{\gamma_{ns} \sin \alpha}{w_s} \left( \alpha = \arccos \frac{\gamma_s}{\gamma_{ns}} \right),$$

где  $\gamma_s$ ,  $\gamma_{ns}$  — удельные поверхностные энергии сингулярного и несингулярного участков межфазной границы,  $\alpha$  — краевой угол,  $w_s$  — размер сингулярного участка межфазной границы. Размер сингулярного участка будет тем меньше, чем большее пересыщение необходимо для его перемещения со скоростью миграции включения. Однако этот сингулярный участок на кристаллизующейся межфазной границе должен существовать всегда. При наличии колебаний температуры влияние межфазной кинетики на массоперенос в жидкой фазе ослабляется [9,10], что должно приводить к расширению сингулярного участка.

При выращивании кристалла из расплава скорость перемещения межфазной границы практически всегда превышает критическую для возникновения эффекта грани. В случае роста из раствора в расплаве это утверждение не столь очевидно. При типичных для процесса миграции включениях жидкой фазы состава Si—Al через пластину монокристаллического кремния при температурах  $\sim 1000^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии атомов алюминия в твердом кремнии составляет  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  [11]. При высоте ступени  $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  [4] критическое значение скорости в соответствии с (1) составляет  $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ , что не отличается от типичных значений скорости термомиграции  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm/s}$  [7].

В нестационарных условиях межфазные границы перемещаются со скоростями, мгновенные значения которых на несколько порядков превышают среднюю скорость миграции включения и скорости этих границ в стационарных тепловых условиях [9,10]. Это должно приводить к усилению неравновесного захвата примеси на сингулярном участке фронта кристаллизации. В этом случае в области, закристаллизованной при перемещении сингулярного участка фронта кристаллизации, долж-

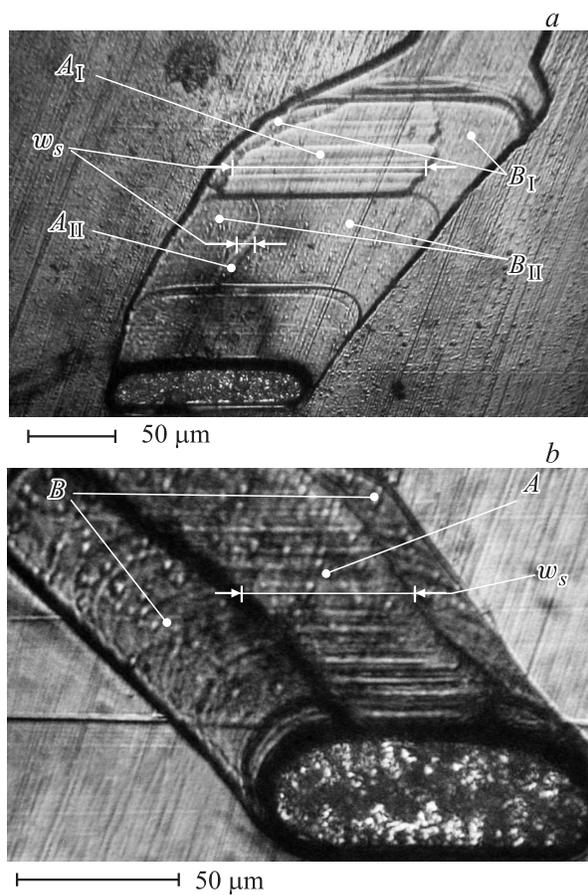


**Рис. 1.** Примесный канал (область *A*), образовавшийся при движении плоского участка фронта кристаллизации шириной  $w_s$  при термомиграции цилиндрического включения состава Si–Al в стационарных тепловых условиях ( $T \sim 900^\circ\text{C}$ ). Области *B* образовались в результате движения несингулярных (криволинейных) участков межфазной границы.

ны появиться полосы роста, в то время как в областях, закристаллизованных несингулярными участками, легирование должно оставаться однородным.

Цель настоящего сообщения — экспериментальное подтверждение возникновения эффекта грани при кристаллизации из раствора в расплаве в нестационарных условиях.

Для проведения процесса термомиграции использовалась пластина кремния толщиной  $500\ \mu\text{m}$ , ориентированная по плоскости (111). Включения цилиндрической формы были сформированы на поверхности пластины путем заполнения углублений с размерами  $30 \times 100\ \mu\text{m}$  сплавом Si–Al с составом, близким к эвтектическому. Необходимые рабочая температура пластины и градиент температуры в ней достигались за счет одностороннего нагрева пластины в вакууме излучением малоинерционного нагревателя сопротивления. Колебания температуры в пластине создавались за счет периодического кратковременного отключения питания нагревателя, а их амплитуда варьировалась путем изменения длительности отключенного состояния нагревателя. Продолжительность эксперимента по термомиграции подбиралась такой,



**Рис. 2.** Микрофотографии областей пластины кремния, перекристаллизованных в результате термомиграции цилиндрического включения состава Si–Al при различных длительностях прерывания питания нагревателя  $\tau$ :  $a$  —  $\tau = 0.33$  s (области  $A_I$  и  $B_I$ );  $b$  —  $\tau = 1$  s. Области, обозначенные индексом II, соответствуют тепловому режиму, близкому к стационарному (без прерывания питания нагревателя).

чтобы обеспечить остановку включения внутри пластины. Пластины после термообработки разрезались в направлении, перпендикулярном их поверхности и оси цилиндрического включения. Перекристаллизо-

ванные области и полосы роста выявлялись травлением в стандартном травителе СР-4.

В стационарных тепловых условиях область, закристаллизованная под одному из послонных механизмов (рис. 1, область *A*), однородна по уровню легирования, но выявляется травлением в виде продольной полосы в центральной части перекристаллизованной области. Это может свидетельствовать о более высоком уровне легирования кристалла, выросшего за счет движения сингулярного участка межфазной границы, по сравнению с областями *B* (рис. 1) и соответственно о проявлении эффекта грани.

На рис. 2, *a* представлена микрофотография области кремния, перекристаллизованной при средней температуре процесса термомиграции 1000°C в двух температурных режимах: при наличии периодических прерываний питания нагревателя на 0.33 s и в случае их отсутствия (области, перекристаллизованные в первом режиме, в дальнейшем обозначаются буквами с индексом I, а во втором режиме — с индексом II). Из сравнения областей  $A_I$  и  $A_{II}$  следует, что в нестационарном режиме, как и предполагалось, сингулярный участок фронта кристаллизации шире за счет ослабления межфазных ограничений. Кроме того, как видно из рис. 2, *a*, в нестационарном тепловом режиме наблюдаются поперечные полосы роста в области  $A_I$ . Тот факт, что эти полосы роста четко выявляются только в области  $A_I$  движения сингулярного участка фронта кристаллизации, может рассматриваться как экспериментальное подтверждение существования эффекта грани при кристаллизации из раствора в расплаве. Следует отметить, что при более высоких амплитудах колебаний температуры (при длительности прерывания питания нагревателя 1 s) поперечные полосы роста возникают также и в области движения несингулярного участка фронта кристаллизации (рис. 2, *b*, области *B*), что, возможно, обусловлено температурной зависимостью растворимости алюминия в кремнии [7].

## Список литературы

- [1] Воронков В.В. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1974. Т. 10. С. 7–25.
- [2] Воронков В.В. // Рост кристаллов. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975. Т. 11. С. 357–367.
- [3] Чернов А.А. // УФН. 1961. Т. 73. С. 277–330.
- [4] Чернов А.А. // УФН. 1970. Т. 100. С. 277–328.

- [5] *Chernov A.A.* // Modern Crystallography III. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [6] *Пфани В.Дж.* Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 366 с. (*Pfann W.G.* Zone Melting. New York: Wiley, 1966).
- [7] *Лозовский В.Н., Лукин Л.С., Попов В.П.* Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Metallurgia, 1987. 232 с.
- [8] *Garmashov S.I., Gershanov V.Yu.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 413–419.
- [9] *Гершанов В.Ю., Гармашов С.И.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 34.
- [10] *Gershanov V.Yu., Garmashov S.I.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 2722–2730.
- [11] *Болтакс Б.И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972.