

УДК 621.315.592

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
СЛИТКОВ ГЕРМАНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО**

**А. П. Оксанич, В. В. Малеванный**

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского  
ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: oksanich@kdu.edu.ua

Разработана методика и проведены исследования по определению оптических аномалий в монокристаллическом германии, выращенном методом Чохральского, для оптического применения. Показано, что в слитках большого диаметра оптические аномалии имеют островковый характер и коррелируют с механическими и структурными нарушениями в плоскости пластины германия с кристаллографической ориентацией (100). Для монокристаллов германия ориентации (111) эти характеристики имеют вид симметричных концентрических окружностей. Разработанная методика позволяет экспрессно контролировать оптические качества монокристаллов германия.

**Ключевые слова:** монокристаллический германий, слитки большого диаметра, метод Чохральского, оптические аномалии, островковый характер, контроль оптических качеств.

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ТА ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗЛИТКІВ ГЕРМАНІЮ,  
ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО**

**А. П. Оксанич, В. В. Мальований**

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського  
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: oksanich@kdu.edu.ua

Розроблено методику та проведено дослідження із визначення оптичних аномалій в монокристалічному германію, вирощеному за методом Чохральського, для оптичного застосування. Показано, що в злитках великого діаметру оптичні аномалії мають острівковий характер і корелюють з механічними та структурними порушеннями в площині пластины германію з кристаллографічною орієнтацією (100). Для монокристалів германію орієнтації (111) ці характеристики набувають вигляду симетричних концентричних кіл. Розроблена методика дозволяє експресно контролювати оптичні якості монокристалів германію.

**Ключові слова:** монокристалічний германій, злитки великого діаметру, метод Чохральського, оптичні аномалії, острівковий характер, контроль оптичних якостей.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** Известно большое количество работ [1–3], связывающих плотность дислокаций в слитках германия, выращенных методом Чохральского, с температурными условиями, в основном, с градиентом температур в области фронта кристаллизации.

В этих работах определены основные параметры, обеспечивающие выращивание бездислокационных монокристаллов германия. Однако все эти параметры хорошо действуют до диаметра выращиваемого слитка  $\leq 30$  мм. Бездислокационные слитки с большим диаметром являются редким исключением. При увеличении диаметра слитка  $\leq 100$  мм значительно увеличивается градиент температуры. К тому же начальный этап образования дислокаций – пластическое течение в термопластичной зоне – реализуется как раз за счет градиента температур.

Суммируя и обобщив все указанные причины, их можно свести к классической теории, известной из механики деформируемого твердого тела, – образованию в кристалле механических напряжений и их релаксации при превышении их критического уровня. Так как пластическая деформация является следствием действия внутренних напряжений в кристалле, образованных за счет дислокации, то интерес к исследованию внутренних напряжений не ослабевает и в настоящее время.

Нарушение структурного совершенства монокристалла германия, определяемого пластической деформацией, приводит, как показано в [4–6], к

изменению спектров поглощения монокристаллического германия, выращиваемого методом Чохральского, для оптического применения. Интерес к исследованию действий пластической деформации на спектры поглощения германия не ограничивается запросами технологии. Это исследование актуально и с точки зрения фундаментальных проблем оптики и физики твердого тела.

Цель работы – исследовать оптическую симметрию, степень однородности пластической деформации и коэффициента поглощения пластин монокристаллического германия ориентации (100) и (111) диаметром 100 мм, выращенных методом Чохральского на установке «Германий 100», и установить связь между дислокационной структурой германия, послеростовыми механическими напряжениями и характерными для них оптическими аномалиями.

**МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.** Совокупности структурных дефектов в виде дислокаций приводят к локальным неоднородностям диэлектрической проницаемости и являются источниками различных оптических аномалий.

Для монокристаллов германия оптического применения существуют различные методы определения оптического качества. Основными параметрами являются оптическое пропускание  $T$ , коэффициент отражения  $R$ , коэффициент поглощения  $\alpha$  и структурное совершенство, определяющееся плотностью дислокаций  $N_d$ .

Так как плотность дислокаций  $N_e$  влияет на оптические качества монокристаллического германия, выращиваемого методом синтеза из расплава, то необходимо особо рассмотреть механизм образования дислокаций под действием термических напряжений. Поскольку под действием термических напряжений пластическая деформация, в процессе которой образуются дислокации, приводит к возникновению внутренних (остаточных) напряжений в слитке, то схематично можно выделить два типичных случая образования дислокаций и внутренних напряжений в зависимости от протяженности области пластичности в растущем кристалле. Если монокристалл пластичен по длине большей по сравнению с диаметром, то дислокации и внутренние напряжения образуются, в основном, под действием радиальных потоков тепла, возникающих из-за охлаждения боковой поверхности слитка. Если кристалл пластичен в узкой зоне вблизи фронта кристаллизации, то дислокации и внутренние напряжения образуются вблизи поверхности роста и определяются осевым распределением температуры.

В первом случае распределение термических напряжений определяется радиальным температурным профилем и близко к параболическому. Эпюра внутренних (остаточных) возникающих в результате частичной или полной релаксации термоупругих напряжений, характеризуется сжатием периферийного слоя и растяжением центральной части слитка. Такая картина характерна для монокристаллов германия, выращенных методом Чохральского вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что плотность дислокаций в кристалле соответствует остаточной деформации, которую успели вызвать термоупругие напряжения (рис. 1, 2).

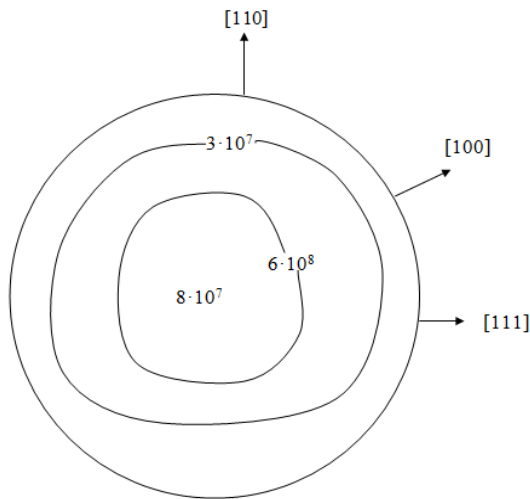


Рисунок 1 – Линии равного внутреннего напряжения в плоскости пластины германия (111), Па

Во втором случае дислокации полностью снимают напряжение в нарастающем слое на торце слитка. Вид эпюры внутренних напряжений определяется, при этом, характером измерения осевого температурного градиента. И наконец, в третьем случае, когда монокристалл германия выращен методом

Чохральского, вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  вступают в силу взаимоотношения между касательными напряжениями и упругими постоянными модуля Юнга и коэффициента Пуансона, которые в этой плоскости анизотропны, и эпюры внутренних напряжений и плотности дислокаций принимают вид изображений на рис. 7, 8.

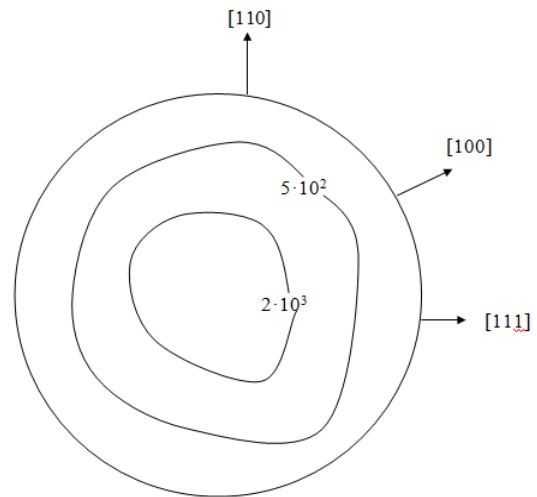


Рисунок 2 – Топограмма плотности дислокаций в плоскости пластины германия (111), см<sup>-2</sup>

Для определения внутренних напряжений их распределения по плоскости пластины использовалась методика и устройство, описанные нами в работе [7]. Контроль плотности дислокаций и оценка характера распределений дислокаций в плоскости пластины вдоль кристаллографических направлений осуществляется на химически полированных пластинах германия, соответствующих плоскости (100), путем выявления дислокационных ямок с помощью избирательного химического травления в травителе СР-4. Контроль плотности дислокаций осуществляется на микроинтерферометре МИИ-4.

В качестве образцов для измерений использовались монокристаллический германий, выращенный методом Чохральского на разработанной установке «Германий 100». Выращенные монокристаллы имели ориентацию [100], легировались сурьмой, имели электронный тип проводимости, концентрацию примесей  $4 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, удельное сопротивление 10 Ом·см, диаметр слитка 96 мм.

Оптические характеристики германия определялись на спектрофотометре ФСМ-1201 по следующей методике. Шаблон, изготовленный в соответствии с рис. 3, накладывался на контролируемую пластину германия в соответствии с ее кристаллографическими направлениями в плоскости (100). Измерения коэффициента пропускания  $T$  и коэффициент отражения  $R$  приводились по восьми точкам. Диаметр каждого отверстия 10 мм. Коэффициент поглощения определяется по выражению:

$$\alpha = \frac{1}{h} \ln \frac{(1 - R^2) + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}, \quad (1)$$

где  $R$  – коэффициент отражения;  $h$  – толщина образца, мм;  $T$  – коэффициент пропускания.

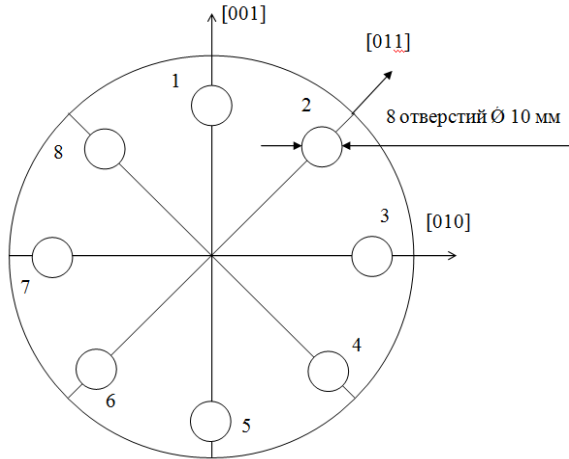


Рисунок 3 – Шаблон для измерения коэффициента пропускания  $T$ , и коэффициента отражения  $R$

Распределение коэффициента пропускания  $T$  и коэффициент отражения  $R$  в точке 2 пластины показано на рис. 4. На рис. 5 показаны рассчитанные нами по формуле (1) коэффициент поглощения  $\alpha$  для восьми точек. Как видно из рисунков, оптические характеристики имеют неоднородность по площади пластины германия, что связано, в первую очередь, с неоднородностью показателя преломления германия, который зависит от однородности механических характеристик в плоскости пластины. Оптическую неоднородность  $\Delta\alpha$  можно связать с дислокационной неоднородностью по площади пластины германия.

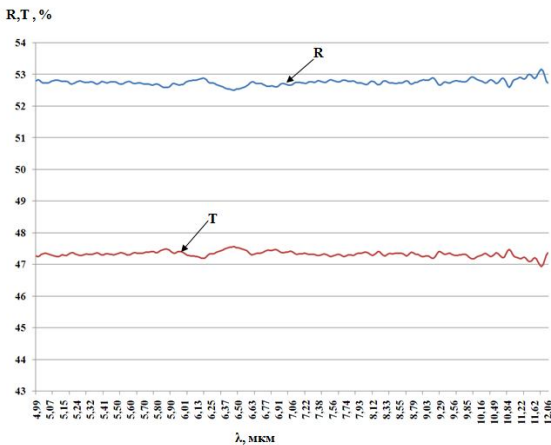


Рисунок 4 – Распределение коэффициента отражения ( $R$ ) и коэффициент пропускания ( $T$ ) в направлении [011] пластины германия (100), 2-я точка

На рис. 6 в формате 3D показана неоднородность распределения (островковые эффекты) внутренних (остаточных) напряжений по площади пластины германия, которая достигает 0,6 МПа. Неоднородность плотности дислокаций, изображенная на рис. 7 достигает для пластины германия ориентации (100) при диаметре 96 мм  $\approx 10^2 \text{ см}^{-2}$ . На рис. 8 показаны линия равного напряжения в плоскости (100) пластины германия.

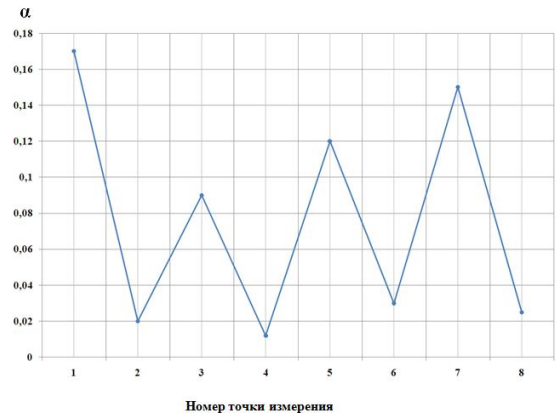


Рисунок 5 – Коэффициент поглощения  $\alpha$ , рассчитанный в восьми точках измерения в пластине германия (100) диаметром 96 мм

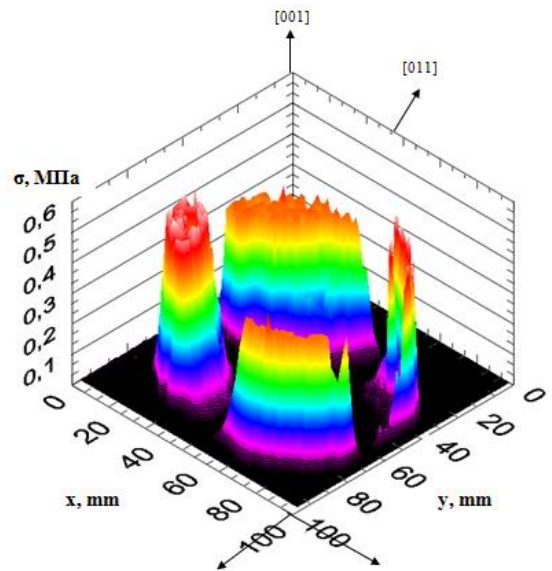


Рисунок 6 – Неоднородность распределения (островковые эффекты) внутренних (остаточных) напряжений по площади пластины германия в плоскости (100)

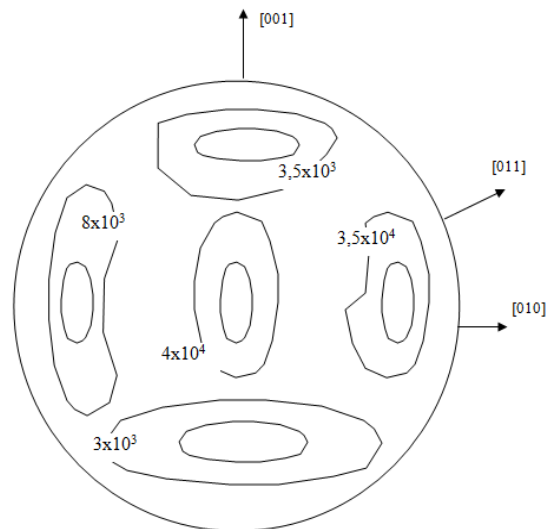


Рисунок 7 – Линии равной плотности дислокаций по площади пластины германия (100)

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что пластическая деформация вызывает увеличение поглощения монокристаллов германия во всем исследуемом диапазоне длин волн 2–14 мкм.

Дислокации, образующиеся под воздействием термоупругих напряжений, которые, в свою очередь, являются следствием неоднородного распределения температур и основным источником оптических аномалий в монокристаллическом германии. Снижение концентрации структурных дефектов при выращивании слитков германия большого диаметра возможно при автоматическом регулировании, прежде всего, температурных условий роста – температурных градиентов и переохлаждения в расплаве; контроле формы фронта кристаллизации, автоматическом поддержании диаметра растущего слитка с большой точностью.

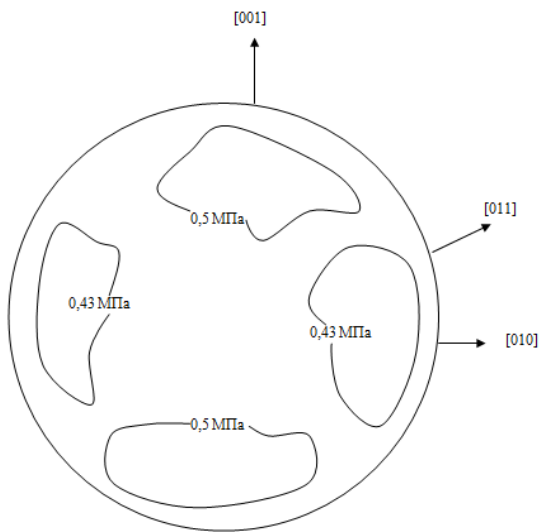


Рисунок 8 – Линия равного напряжения в плоскости (100) пластины германия

Кроме влияния на спектры поглощения, пластическая деформация приводит к двулучепреломлению, что для кубических монокристаллов, которым является германий, означает появление анизотропии показателя преломления, особенно это ярко выражено в пластинах германия с ориентацией (100), в которых эта анизотропия связана ещё с анизотропией модуля Юнга и коэффициентом Пуансона.

Такого рода двулучепреломление возникает у монокристаллов германия, выращенных методом Чохральского, когда неизбежные температурные градиенты, особенно при увеличении диаметра выращиваемого слитка, приводят к остаточным, внутренним напряжениям и пластической деформации, которая и оказывает влияние на постоянную кристаллической решетки германия, от которой зависит полоса и величина пропускания германия. Это двулучепреломление (фотоупругость) и используется нами в работе для определения локальных дефектов, образующихся из-за термических напряжений при выращивании монокристаллов. Величину двулучепреломления, выраженную в Па, можно использовать для характеристики оптического качества монокристаллов германия.

У образцов «хорошего качества» фотоупругость наблюдается всего в нескольких локальных участках, суммарная площадь которых составляет малую долю от общей площади образца. В пластинах (100) эта локальность имеет ещё и ярко выраженную анизотропию.

**ВЫВОДЫ.** 1. Проведенные по предложенной методике исследования оптических характеристик пластины германия ориентации (100) и диаметром 96 мм показали наличие в плоскости пластины оптических аномалий в виде локальных островков.

2. Из теории тепломассопереноса известно [8], что условием выращивания ненапряженных кристаллов заключается в постоянстве осевого градиента температуры  $\partial^2 T / \partial^2 Z = 0$ . Так как это условие на практике никогда не выполняется, а при выращивании монокристаллов германия большого диаметра возрастает, то этим и можно объяснить наличие значительных по площади островков внутренних напряжений, которые и идентифицируются с островками оптических аномалий в плоскости германиевой пластины.

3. Дислокационное травление позволило выделить в образцах германия пять неоднородных областей с повышенной плотностью дислокаций  $\geq 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , которые коррелируют с областями повышенных внутренних напряжений и областями оптических аномалий и имеют связь с упругими постоянными германия.

4. Разработанная методика определения аномалий оптических областей позволяет экспрессно контролировать оптические качества слитков германия большого диаметра применяемого для оптического применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Ю.М., Романенко В.Н. Влияние кривизны фронта кристаллизации на плотность дислокаций в монокристаллах германия // Изв.АН СССР Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9. – № 12. – С. 2220–2221.
- Смирнов Ю.М. Выращивание бездислокационных монокристаллов германия // Цветные металлы. – 1977. – № 5. – С. 48–49.
- Dew-Hughes D. Dislocations and Plastic in Germanium // JBM Jornal. – Okt. 1961. – PP. 279–286.
- Lipson H.G., Burstein E., Smith P.L. Optical properties of Plastically Deformed Germanium // Phys. Rev. – 1955. – V. 99. – PP. 444–445.
- Barth W., Elsaesser K. Polarisation of the infrared infrared absorption of dislocations in Germanium // Phys. stat. sol. – 1971. – V. 38. – PP. 141–144.
- Meyer M., Miles M.H. Ninomiya. Some electrical and optical effects of dislocations in semiconductor // J. Appl. Phys. – 1967. – v.38, N11. – PP. 4481–4486.
- Оксанич А.П., Малеваный В.В. Разработка методики, устройства для исследования оптического качества монокристаллического германия // Вісник кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КрНУ, 2013. – Вип. 1 (78). – С. 18–22.
- Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. – М.: Наука, 1982.

**STUDY OF STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS  
OF GERMANIUM INGOTS GROWN BY THE CZOCHRALSKI METHOD**

**A. Oksanych, V. Malevani**

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University

vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: oksanich@kdu.edu.ua

The article focuses on the developed techniques and conducted studies of determining the optical anomalies in single-crystal germanium grown by the Czochralski method with a view of their optical application. It has been proved that optical anomalies in large diameter ingots are of insular nature and correlate with mechanical and structural violations in a germanium wafer with crystallographic orientation (100). For single-crystal germanium of (111) orientation these characteristics take the form of symmetrical concentric circles. The developed techniques allow for a rapid control of single-crystal germanium optical qualities.

**Key words:** single-crystal germanium, large diameter ingots, the Czochralski method, optical anomalies, insular nature, optical quality control.

REFERENCES

- 1 Smirnov Y.M., Romanenko V.N. (1973), "Effect of the curvature of the crystallization front on the density of dislocations in single crystals of germanium", *Math. USSR Inorganic Materials*, vol. 9, no. 12, pp. 2220–2221.
- 2 Smirnov, Y.M. (1977), "Growing bezdislokatsional single-crystal germanium", *Non-ferrous metals*, no. 5, pp. 48–49.
3. Dew-Hughes, D. (1961), "Dislocations and Plastic in Germanium", *JBM Journal*, Oct. 1961, pp. 279–286.
4. Lipson, H.G., Burstein, E., Smith, P.L. (1955), "Optical properties of Plastically Deformed Germanium", *Phys. Rev.*, vol. 99, pp. 444–445.
5. Barth, W., Elsaesser, K. (1971), "Polarisation of the infrared absorption of dislocations in Germanium", *Phys. stat. sol.*, vol. 38, pp. 141–144.
6. Meyer, M., Miles, M.H. (1967), "Ninomiya. Some electrical and optical effects of dislocations in semiconductor", *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 11, pp. 4481–4486.
7. Oksanych, A.P. Malevanaya, V.V. (2013), "Developing a methodology for the study unit of the optical quality of single-crystal germanium", *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, Kremenchuk, KrNU*, iss. 1 (78), pp. 18–22.
8. Chernov, A.A., Givargizov, E.I., Bagdasarov, H.S. et al. (1982), *Sovremennaya kristallografiya Obrazovanie kristallov [Modern crystallography. Crystal formation]*, Nauka, Moscow, Russia.

Стаття надійшла 05.03.2013.