

УДК 621.315;548.552;546.28

**ФОРМЫ РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ Ge-Si n-ТИПА,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ  
РЕАКЦИЙ**

**Ш.М.АББАСОВ<sup>а</sup>, Ш.И.АББАСОВ<sup>а</sup>, А.И.КЛИМОВСКАЯ<sup>б</sup>, Р.И.БАЙЦАР<sup>в</sup>,  
П.И.ОСТРОВСКИЙ<sup>г</sup>, Е.П.КРАСНОЖОНОВ<sup>г</sup>**

*Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана<sup>а</sup>,  
370143, Баку, пр. Г.Джавида 31а  
Институт Полупроводников АН Украины,<sup>б</sup>  
252 650, Киев, пр. Науки, 115  
Львовский Политехнический Институт<sup>г</sup>  
Львов, ул. Котляровского 1, НДЛ 30*

Описаны результаты по кристалломорфологическому и гониометрическому исследованию нитевидных кристаллов Ge-Si n-типа, выращенных методом химических транспортных реакций в закрытой бромидной системе в присутствии золота, как инициатора роста, при различных градиентах.

Ряд исследователей [1,2] изучали экспериментально и обосновали теоретически кинетику зарождения и роста, а также морфологию [3] нитевидных кристаллов кремния, выращенных методом химических транспортных реакций (ХТР) в проточной хлористой системе. Однако механизм роста нитевидных кристаллов (НК) Ge-Si в закрытой галоидной системе изучен недостаточно.

Данная работа посвящена кристалломорфологическому исследованию форм роста нитевидных кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x$  n-типа, выращенных методом ХТР, в закрытой бромидной системе в присутствии золота, как стимулятора роста. Процесс выращивания НК  $Ge_{1-x}Si_x$  n-типа проводили при различных градиентах температуры. Так, температура зоны растворения составляла  $1200^{\circ}\text{C}$ , а зоны кристаллизации – изменялась в пределах от  $850$  до  $970^{\circ}\text{C}$ . Концентрация транспортирующего агента, брома, равнялась  $2,0 \dots 2,8 \text{ мг/см}^3$ . При этом, важную роль играет также время термообработки, с помощью которого можно регулировать толщину НК.

Для роста НК  $Ge_{1-x}Si_x$  n-типа использовали исходный кремний марки ЭКЭС-0,01 и ВКЭО. Для высокотемпературной области кристаллизации ( $T_{кр} \approx 970^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается массовое осаждение на стенках кварца моно- и поликристаллических зародышей, с которых начинается одномерный рост НК (Рис.1а и б). Если процесс роста вести при больших градиентах и малом времени термообработки (до 30мин), то зона роста обогащается тонкими нитями, диаметр которых равен  $0,09 \dots 0,15 \text{ мкм}$  (Рис.1в).

Нитевидные кристаллы кремния-германия характеризуются большим разнообразием особенностей строения граней, двойникования и характера срастания, хотя их внешний облик имеет одну общую черту: все кристаллы удлинены по оси третьего порядка.

Всю совокупность кристаллов с одной зоны роста можно разделить на несколько морфологических типов, между которыми существуют постепенные переходы: ватообразный пушок, игловидные кристаллы, кристаллы-двойники, булавовидные и веретеноподобные кристаллы.

Ватообразное образование, представляющее собой спутанно-волоконистый агрегат, состоящий из тончайших нитевидных кристаллов (диаметром  $\leq 0,1\text{мкм}$ ) Si-Ge концентрируется в начальной стадии роста.

При высоких температурах зоны кристаллизации ( $T_{кр}=930^\circ\text{C}$ ) пушок постепенно переходит в частокол коротких и очень тонких НК сначала коричневого, а затем черного цвета. Очень тонкие кристаллы произрастают от одного центра кристаллизации.

Основную массу кристаллов зоны роста составляют игловидные (или нитевидные) образования различной толщины ( $1\text{...}100\text{мкм}$ ) и длины ( $0,1\text{...}10\text{мм}$ ). Рост происходит по механизму ПЖК, на вершинах НК имеют глобулы (Рис.1г).

В огранке таких кристаллов главенствующую роль играют «призматические» ступенчатые поверхности, субпараллельные оси удлинения, количество которых равно шести.

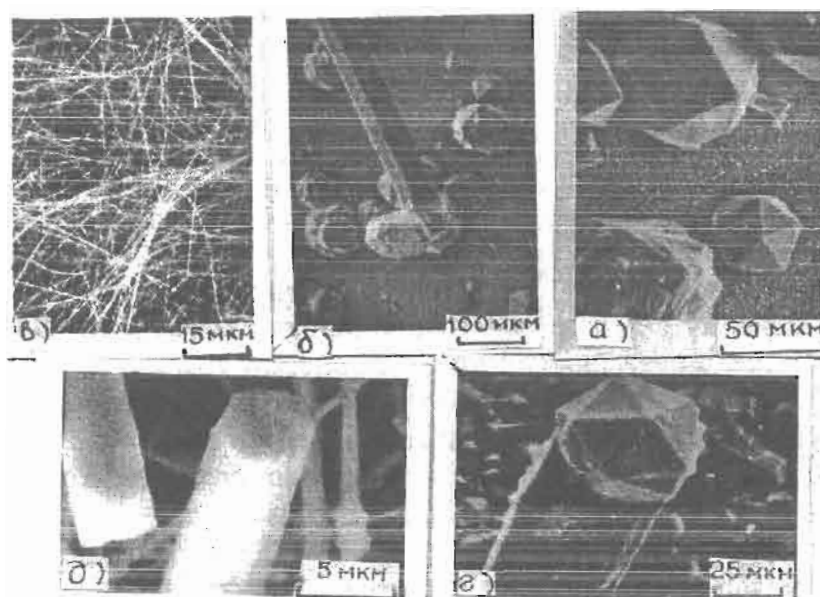


Рис.1.

Общий вид зарождения и роста НК  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  n-типа при различных градиентах температур: а) моно-и поликристаллические зародыши (глобулы), осажденные при  $T_{кр}=970^\circ\text{C}$ ; б) рост НК по ПЖК; в) ватообразный пушок, образованный при  $T_{кр}=800\div 850^\circ\text{C}$ ; г) НК с глобулой на вершине; д) НК  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  - шестигранная призма.

В поперечном сечении НК – правильный шестиугольник (Рис.1д). Нередко наблюдаются искаженные шестиугольники, отдельные внутренние углы которых не равны  $120^\circ\text{C}$ , а значительно меньше. Причина этого явления заключается в том, что в большинстве случаев ступенчатые поверхности «вертикального пояса» представляют собой геометрическое место различных тетрагон-триоктаэдров  $\{hkl\}$  и каждую из них можно рассматривать как грань тетрагон-триоктаэдра с определенным символом. Искажение формы правильного шестиугольника в поперечном разрезе НК имеет место в том случае, когда вместо поверхности тетрагона появляются ступенчатые поверхности, представляющие собой геометрическое место различных тригон-триоктаэдров, гексоктаэдров и тетрагексаэдров. Такого рода поверхности существенной роли в огранке индивидов не играют и быстро выклиниваются, замещаясь поверхностями тетрагонтриоктаэдра. На боковых поверхностях НК

ФОРМЫ РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ Ge-Si n –ТИПА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

присутствует поперечная ступенчатость различной степени проявления. На очень тонких НК толщиной в сотые доли миллиметра она проявляется в виде едва заметной штриховки. Наблюдается зависимость степени развития ступенчатости от диаметра индивидов.

Для таких кристаллов имеет место и двойникование. Наблюдается развитие двойникования по шпинелевому закону (что, в основном, характерно для глобул) и широко распространено явление незакономерного срастания, а также наличие различных вростков (Рис.1 а).

В зоне роста встречаются кристаллы, облик которых можно назвать булавовидными. Характерной их особенностью является наличие на вершине многочисленных двойников прорастания. По существу головка такого индивида представляет собой сложный циклический двойниковый агрегат, состоящий из большого числа взаимно прорастающих друг в друга кубооктаэдров.

Проводилось гониометрическое исследование боковых ступенчатых поверхностей, которые определяют основные морфологические черты кристалла. Структурная важность граней веществ со структурой алмаза с точки зрения их ретикулярной плотности и величин межплоскостного расстояния показана в работах [4,5]. Эти величины рассчитаны для  $Ge_{1-x}Si_x$  по методу, предложенному в работе [5]. Ступенчатые поверхности представляют собой геометрическое место различных тетрагон-триоктаэдров. Световая картина на гониометре от таких поверхностей представляет собой совокупность неправильных лучей, соединяющих грани {100} и {111}.

Сферические координаты снимались только с наиболее ярких и четких сигналов, регистрировавшихся на световых лучах.

В Таблице1 приведены результаты индицирования этих сигналов. В последней графе показана частота встречаемости той или иной формы (в %) от общего количества замеров, осуществленных на ступенчатых поверхностях кристаллов.

Доминирующее положение среди таких поверхностей занимают тетрагон-триоктаэдры {112}. Далее по степени распространения следует {447}, {334}, {449}, {337}, {225} и др. Плотные тетрагон-триоктаэдры {113}, {114}, {115} не являются наиболее распространенными.

**Таблица1.**

Результаты гониометрических исследований ступенчатых поверхностей на нитевидных кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$  n-типа ( $x=0,02$ )

hkl	Полярные координаты		Полярные координаты		Разница		Частота встречаемости %
	Средние	Измеренные	вычисленные				
	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\Delta\varphi$	$\Delta\rho$	
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Тетрагон-триоктаэдры</b>							
112	44°38'	35°14'	45°00'	35°16'	0°22'	0°02'	10,7
113	44 40	24 30	45 00	25 14	0 20	0 44	2,3
114	44 34	19 15	45 00	19 28	0 26	0 13	2,3
117	44 32	11 48	45 00	11 26	0 28	0 22	2,1
119	44 25	8 30	45 00	8 56	0 35	0 26	2,5
225	44 30	29 20	45 00	29 30	0 30	0 10	3,8
1	2	3	4	5	6	7	8

1	2	3	4	5	6	7	8
227	44 28	21 15	45 00	22 00	0 32	0 45	1,9
334	44 35	46 16	45 00	46 41	0 25	0 25	7,7
337	44 26	30 45	45 00	31 13	0 34	0 28	4,2
445	44 41	48 20	45 00	48 32	0 19	0 12	1,5
447	44 35	38 40	45 00	38 56	0 15	0 16	8,8
1	2	3	4	5	6	7	8
449	44 22	31 59	45 00	32 09	0 38	0 20	4,8
556	44 28	49 29	45 00	49 41	0 32	0 12	1,9
559	44 19	38 20	45 00	38 08	0 41	0 12	1,9
667	44 39	50 11	45 00	50 28	0 21	0 17	2,3
778	44 36	51 08	45 00	51 24	0 24	0 16	3,1
779	44 48	47 25	45 00	47 41	0 12	0 19	3,5
889	44 37	51 39	45 00	51 30	0 23	0 09	3,5
Тригон-триоктаэдры							
221	44 30	69 58	45 00	70 32	0 20	0 34	2,9
331	44 32	76 15	45 00	76 44	0 28	0 29	3,8
661	44 10	83 44	45 00	83 16	0 50	0 28	1,0
885	44 22	65 29	45 00	66 10	0 38	0 41	1,9
Тетрагексаэдры							
120	25 50	89 42	26 34	90 00	0 44	0 18	1,9
130	17 48	89 38	18 26	90 00	0 22	0 38	2,9
230	32 50	89 40	33 42	90 00	0 52	0 20	1,5
350	31 41	89 45	30 32	90 00	0 51	0 15	2,3
Гексотетраэдры							
156	11 38	41 30	11 19	40 22	0 19	1 12	2,3
157	11 40	36 22	11 19	36 04	0 21	0 18	2,3
345	36 27	44 35	36 52	45 00	0 25	0 25	2,9
349	36 09	28 48	36 52	29 31	0 43	0 33	2,1
387	19 46	50 09	20 34	50 41	0 49	0 33	1,5
457	38 16	42 05	38 40	42 27	0 24	0 22	1,9

Другие простые формы – тригон-триоктаэдры, тетрагексаэдры и гексоктаэдры – пользуются меньшим распространением; особенно их мало на очень тонких нитевидных кристаллах, где ступенчатость проявляется в виде тончайшей штриховки. Основная масса отмеченных форм встречается на грубоступенчатых булавовидных кристаллах.

Методом рентгенодифрактометрии определялся параметр элементарной ячейки  $a_0$  игловидного кристалла  $Ge_{1-x}Si_x$  (диаметр = 100 мкм) и ватообразного пушка (диаметр 0,09...0,75 мкм), значения которых соответственно равны  $5,4305 \pm 0,0002$  и  $5,4285 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ .

В начальной стадии зарождения НК (ватообразный пушок) видимо существует область с разной степенью неупорядоченности  $Ge_{1-x}Si_x$  – кристаллическая разориентация, разупорядоченные решетки, существование поля напряжения.

Выводы.

Изучено влияние градиента температуры на морфологию НК  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x=0,02$ ) n-типа, полученных методом ХТР в закрытой бромидной системе с присутствием золота, как легирующего и стимулирующего рост кристаллов агента.

---

ФОРМЫ РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ Ge-Si n-ТИПА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

---

Проведены гониометрические измерения кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x$ . Определены параметры элементарной ячейки игловидных кристаллов и ватообразного пущка  $Ge_{1-x}Si_x$  n-типа.

1. Е.И.Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. М.: Наука, (1977) 303.
2. А.А.Щетинин, Б.М.Даринский, А.И.Дунаев и др. *Тез.8-й Всесоюзн. конф. по росту кристаллов, Харьков,1 (1992) 294.*
3. Г.М.Щевелева, *Тез. VI Всесоюзн Конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, (1982) 71.*
4. О.М.Аншелес, *Вычислительные и графические методы кристаллографии, Изд. ЛГУ, (1939) 320.*
5. И.И.Шафрановский, *Кристаллография округлых алмазов, Изд.ЛГУ, (1948) 132.*

**KİMYƏVİ KÖÇÜRMƏ REAKSİYALARI ÜSULU İLƏ ALINMIŞ  
n-tip Ge-Si SAPVARI KRİSTALLARININ GÖYƏRMƏ FORMALARI**

**Ş.M.ABBASOV, Ş.İ.ABBASOV, A.İ.KLİMOVSKAYA, R.İ.BAYTSAR  
P.İ.OSTROVSKI, Y.P.KRASNOJONOV**

Müxtəlif qradientlərdə, göyərmə təşəbbüsünü kimi çıxış edən qızılın iştirakı ilə qapalı bromlu sistemində kimyəvi köçürmə reaksiyaları üsulu ilə göyərdilmiş sapvari n-tip  $Ge_{1-x}Si_x$  kristallarının kristallomorfoloji və qoniometrik tədqiqatlarının nəticələri şərh edilmişdir.

**THE FORMS of GROWTH of n-type Ge-Si FILAMENTOUS CRYSTALS RECEIVED by the  
METHOD of CHEMICAL TRANSPORT REACTIONS**

**Sh.M.ABBASOV, Sh.I.ABBASOV, A.I.KLIMOVSKAYA, R.I.BAICAR,  
P.I.OSTROVSKI, Y.P.KRASNOJONOV**

The results on crystalomorphological and goniometrical research of a n-type  $Ge_{1-x}Si_x$  filamentous crystals which has been brought up by a method of chemical transport reactions in closed bromide system at various gradients in presence of gold, as initiator of growth are described.