

РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСПЛАВА ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ, НЕПРЕРЫВНО ПОДПИТЫВАЕМОГО КРЕМНИЕМ, ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Г.Х. АЖДАРОВ, Э.С. ГУСЕЙНОВА, С.М. БАГИРОВА

*Институт Физики АН Азербайджана
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33*

Определены условия для выращивания полностью однородных кристаллов системы Ge-Si при непрерывной подпитке расплава кремнием. Установлена теоретическая зависимость равновесной концентрации расплава Ge-Si от соотношения скоростей кристаллизации и подпитки расплава. Проведен анализ полученных результатов.

Твёрдые растворы системы германий-кремний, компоненты которой составляют базу современной микроэлектроники, занимают лидирующее положение в ряду полупроводниковых бинарных систем. Основной целью технологии кристаллов твердых растворов является обеспечение монокристалличности и однородности состава материала. Наиболее успешным и часто применяемым для выращивания массивных монокристаллов системы германий-кремний является метод Чохральского. В течение последних лет этим методом были выращены монокристаллы, охватывающие по составу практически весь непрерывный ряд твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ [1-6]. Однако, во всех этих монокристаллах соотношение концентраций компонентов монотонно изменяется вдоль направления роста. Максимальная концентрация кремния в начальной части кристалла убывает практически до нуля на конечном участке. Такой характер изменения композиции кристалла связан с существенной сегрегацией компонентов в процессе кристаллизации, которая приводит к непрерывному и сложному изменению состава расплава $Ge_{1-x}Si_x$. Существуют различные методы, позволяющие компенсировать изменение состава расплава бинарных систем в процессе роста кристалла. К числу наиболее распространенных относятся методы твердой и жидкой подпитки расплава, метод плавающего тигля, выращивание из большого объема и т.п. [7]. Для получения однородных монокристаллов системы $Ge_{1-x}Si_x$, с точки зрения практического осуществления, наиболее целесообразным является метод твердой подпитки расплава вторым компонентом (Si) [3, 8].

Настоящая работа посвящена установлению зависимости равновесной (неизменной) концентрации расплава Ge-Si от соотношения скоростей её кристаллизации и подпитывания кремнием. Целью является определение оптимальных значений операционных параметров для выращивания однородных монокристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ с заданным составом.

На рис.1 представлена схематическая картина выращивания кристаллов твердых растворов методом подпитки вторым компонентом. С момента роста монокристалла $Ge_{1-x}Si_x$ (1) в расплав (3) вводится стержень кремния (2). В течении всего периода выращивания скорости кристаллизации и подпитывания расплава поддерживаются постоянными.

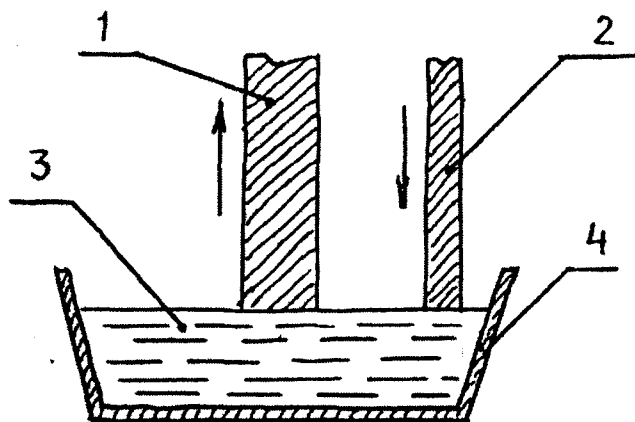


Рис.1. Схема выращивания кристаллов Ge-Si методом подпитки вторым компонентом (Si). 1 – растущий кристалл; 2 – подпитывающий стержень; 3 – расплав; 4 – тигель.

Задачу решали при следующих стандартных условиях: на фронте кристаллизации существует равновесие между твердой и жидкой фазами; фронт кристаллизации плоский; диффузия компонентов в расплаве протекает достаточно быстро и обеспечивает однородность жидкой фазы по всему объему; диффузия атомов Ge и Si в твердой фазе пренебрежимо мала; растворение подпитывающего стержня кремния осуществляется полностью после погружения его в расплав. Отметим, что в системе Ge-Si все эти условия практически выполняются при скоростях роста кристалла менее 5 мм/ч [6, 9].

Ниже введены следующие обозначения: V_p^o и V_p - объемы расплава в тигле в начальный и текущий моменты; V_k и V_{Si} - объемы кристаллизующегося расплава и растворяющегося кремниевого стержня в единицу времени соответственно; C_p и C_k - концентрации (атомные фракции) кремния в расплаве и кристалле соответственно; C - общее количество кремния в расплаве; K_o - равновесный коэффициент сегрегации кремния; t - время.

С принятыми выше обозначениями мы имеем:

$$C_p = \frac{C}{V_p} \quad \text{и} \quad \frac{dC_p}{dt} = \frac{\dot{C} V_p - \dot{V}_p C}{V_p^2} = \frac{\dot{C} - \dot{V}_p C_p}{V_p} \quad (1)$$

По условию задачи считаем, что V_k и V_{Si} не зависят от времени и по определению $C_k = C_p K_0$. Тогда для \dot{V}_p , \dot{V}_p и \dot{C} справедливы следующие выражения:

$$V_p = V_p^0 - (V_k - V_{Si}) t, \quad \dot{V}_p = -V_k + V_{Si}, \quad \dot{C} = -V_k C_p K + V_{Si} \quad (2)$$

Условием роста кристалла твердого раствора с однородным составом является неизменность C_p в процессе всего цикла кристаллизации. Для этого случая из уравнений (1) и (2) имеем

$$\frac{dC_p}{dt} = 0, \quad \dot{C} - \dot{V}_p C_p = 0$$

и

$$C_p^* = \frac{\alpha}{K_0 - 1 + \alpha}, \quad C_k^* = \frac{K_0 \alpha}{K_0 - 1 + \alpha} \quad (3)$$

Здесь введено обозначение $\alpha = V_{Si}/V_k$, определяющее соотношение скоростей подпитки и кристаллизации расплава.

Анализ уравнения (3) показывает возможность роста однородных кристаллов с концентрацией C_k^* при непрерывной подпитке расплава вторым компонентом с $K_0 \geq 1$ и постоянном значении α . Если концентрация расплава C_p^* в момент начала кристаллизации с заданным α удовлетворяет уравнению (3), тогда обеспечивается рост полностью однородного кристалла по всей длине. Согласно уравнению (3), определение зависимости равновесной концентрации расплава C_p^* и состава однородных кристаллов C_k^* от α требует знания K_0 во всем интервале концентраций компонентов. Рис.2 демонстрирует зависимость равновесного коэффициента распределения кремния K_0 от x , построенную по данным диаграммы состояния системы $Ge_{1-x}Si_x$ [10].

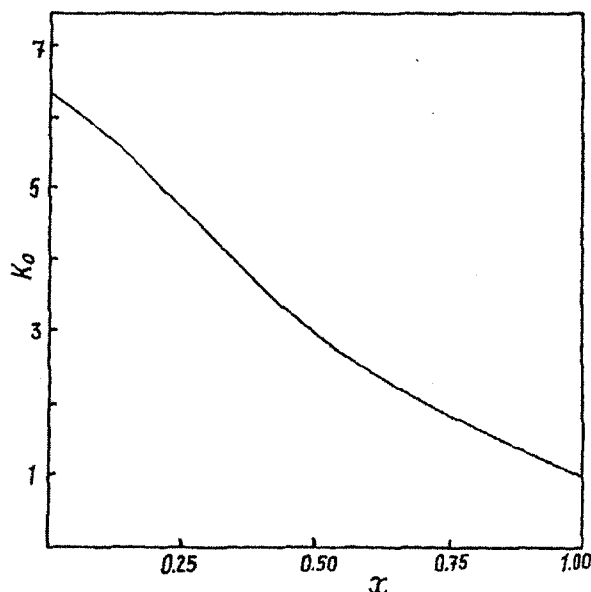


Рис.2. Зависимость равновесного коэффициента сегрегации кремния K_0 от состава x , построенная по данным диаграммы состояния системы $Ge_{1-x}Si_x$ [10].

Как видно $K_0 \geq 1$ и изменяется с составом сложным образом от 6.35 при $x=0$ до 1 при $x=1$. Задавая C_k^* и определяя из рис.2 соответствующее значение K_0 , из уравнения (3) находим α . Рассчитанные таким образом значения α при различных заданных C_k^* в интервале $0 \leq x \leq 1$ определяют графики зависимости C_k^* и $C_p^* = C_k^*/K$ от α . На рис.3 представлены эти графики, которые показывают возможность выращивания полностью однородных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ во всем интервале композиций от $x=0$ до $x=1$, используя метод непрерывной подпитки расплава кремнием. Графики определяют стартовый состав расплава C_p^* и соотношение скоростей подпитывания и кристаллизации расплава α для выращивания однородного кристалла $Ge_{1-x}Si_x$ с заданным значением x . Примечательной особенностью графиков C_k^* и C_p^* является то, что при $\alpha \geq 0.77$ равновесный состав стартового расплава соответствует чистому кремнию. Т.е. при $\alpha > 0.77$, равновесное состоя-

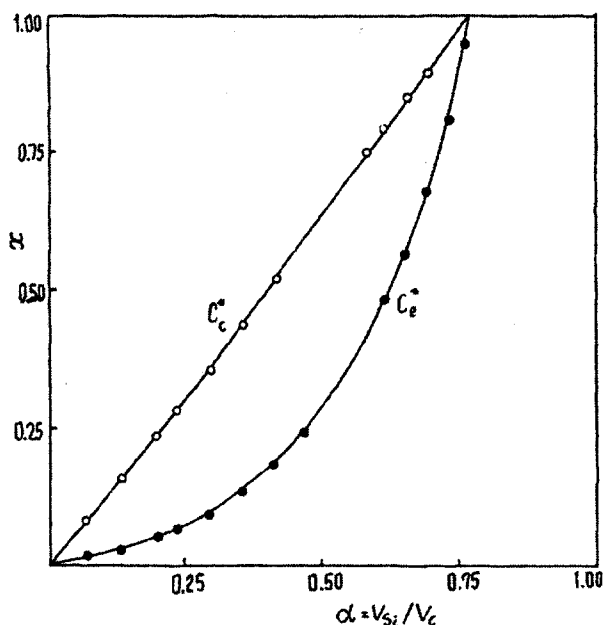


Рис.3. Зависимости однородной концентрации кристалла германий-кремний C_k^* и равновесной концентрации расплава C_p^* от соотношения скоростей подпитывания и кристаллизации расплава α .

ние отвечает выращиванию только чистого кремния. Поэтому, все составы полностью однородных кристаллов от $x=0$ до $x=1$ могут быть выращены в интервале значений α от ~ 0 до ~ 0.77 .

На основе вышеизложенных результатов исследований, можно сделать следующее заключение. Полностью однородные кристаллы твердых растворов Ge-Si во всём

непрерывном ряду композиций можно выращивать методом непрерывной подпитки расплава кремнием. Установленная теоретическая зависимость C_k^* от α определяет стартовый состав расплава и соответствующее значение соотношения скоростей подпитывания и кристаллизации расплава для получения однородного кристалла с данной композицией.

- [1] *I. Yonenaga*. J.Crystal Growth, 1999, 198/199, p.404.
[2] *I. Yonenaga, M. Nonaka*. J. Crystal Growth, 1998, 191, p. 393.
[3] *N.V.Abroshimov, S.N.Rossolenko, W.Thieme, A.Gerhardt, W.Schoeder*. J.Crystal Growth, 1997, 174, p.182.
[4] *N.V.Abroshimov, S.N.Rossolenko, V. Alex, A.Gerhardt, W.Schoeder*. J.Crystal Growth, 1996, 166, p.657.
[5] *I. Yonenaga, A.Matsui, S.Tozawa, K.Sumino, T.Fukuda*. J.Crystal Growth, 1995, 154, p.275.
[6] *П.Г.Аждаров, Н.А.Агаев*. Неорганические материалы, 1999, т.35, №8, с.903.
[7] *В.М. Глазов, В.С.Земсков*. В кн. "Физико-химические основы легирования полупроводников. Москва, "Наука", 1967, с.371.
[8] *Н.А.Агаев, В.В.Мур-Багиров, Г.Х.Аждаров*. Неорганические материалы, 1989, т.25, №7, с.1131.
[9] *В.Н.Романенко, Г.В.Никитина, А.Г.Орлов*. Неорганические материалы, 1970, т.6., №7, с.1215.
[10] *R.W.Olesinski, J.C.Abbaschian*. Bull. Alloy Phase Diagram, 1984, 5, p.180.

Г.Х. Әждаров, Е.С. Хүсейнова, С.М. Багірова

BİRCİNSLİ KRİSTALLARIN YETİŞMƏSİNDƏ, SİLİSIUMLA KƏSİRSİZ QİDALANDIRILAN, GERMANIUM-SİLİSIUM ƏRİNTİSİNİN TARAZLIQ KONSENTRASIYALARI

Ərintinin silisiumla kəsirsiz qidalandırma halında, tam bir cinsli Ge-Si kristallarının alınması şərtləri təyin edilib. Ge-Si ərintisinin tarazlıq konsentrasiyasının onun qidalanma və kristallaşma sürətlərinin münasibətindən asılılığı qurulub. Alınan nəticələr analiz edilir.

G.Kh. Azhdarov, E.S. Guseinova, S.M. Bagirova

EQUILIBRIUM COMPOSITIONS OF THE CONTINUOUSLY SI-FEEDED Ge-Si MELT DURING UNIFORM CRYSTALS GROWTH

The conditions for growing Ge-Si crystals with fully uniform compositions using the continuous feeding the melt with silicon have been determined. An equilibrium composition of the Ge-Si melt as a function of the ratio of the crystallization and feeding rates are established theoretically. An analysis of the obtained results is given.