

ВЫРАЩИВАНИЕ ОДНОРОДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ Ge-Si МОДЕРНИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

З.М. ЗЕЙНАЛОВ*, С.М. БАГИРОВА, С.О. МАМЕДОВА*, Г.Х. АЖДАРОВ

Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева

НАН Азербайджана,

Баку, AZ-1143, пр. Г. Джавида, 33

**Гянджинский Государственный Университет,*

Гянджа, пр. Шах Исмаила Хатаи, 187

На базе вертикального метода Бриджмена развита основа модернизированной технологии выращивания однородных монокристаллов Ge-Si, богатых германием, с применением германиевой затравки и подпитывающего слитка кремния. Получены математические соотношения, определяющие оптимальные операционные параметры (скорости кристаллизации и подпитывания расплава, температурный градиент у фронта кристаллизации) для выращивания кристаллов с заданной композицией.

Vertikal Bricman üsulu əsasında, Ge başlıq və Si qidalandırıcı kristallarının istifadə, edilməsi ilə, bircinsli Ge-Si monokristallarının modernləşdirilmiş alınma texnologiyasının əsası işlənib. Verilmiş tərkibdə kristalların alınmasını təmin edən optimal texnoloji parametrləri təyin edən riyazi tənlilər alınmışdır.

On the basis of the vertical Bridgman method using a Ge seed and a Si feeding rod the modified growth technique has been developed for preparation of Ge-rich Ge-Si single crystals with uniform composition. Mathematical equations for determination of the optimal process parameters (the pulling and feeding rates, the temperature gradient at the crystallization front) for growing the crystals with desired composition are obtained.

Классические полупроводники Si и Ge, являющиеся базовыми материалами современной микроэлектронной промышленности, полностью растворяются друг в друге при любых соотношениях, как в жидком, так и в твёрдом состояниях. Потенциальная область использования твёрдых растворов Ge-Si включает создание подложек для эпитаксии, фото-и гамма- детекторы, солнечные элементы, термоэлектрические генераторы и другие оптоэлектронные приборы. Всё это определяет необходимость получения качественных объёмных монокристаллов Si-Ge с заданным составом.

В последнее время объёмные кристаллы твёрдых растворов Ge-Si были выращены методами Чохральского [1-7], Бриджмена [8-12], зонной плавки [12-14], плавающей зоны [15,16] и мультикомпонентной зонной плавки [17]. Почти во всех этих работах, полученные кристаллы были неоднородны по составу вдоль оси кристаллизации, в силу использования лимитированного количества расплава Si-Ge. Только в ряде работ [1, 13, 17] авторы добились успеха в получении однородного участка кристалла с содержанием кремния от 2 до 15 ат.%, следовавшего за начальной частью с градиентом концентраций компонентов в матрице.

Основные трудности, в выращивании однородных монокристаллов Ge-Si, отмечаемые авторами, связаны со следующими характеристиками системы: 1). Сильная сегрегация компонентов в процессе роста, которая ведёт к концентрационному переохлаждению расплава вблизи фронта кристаллизации и как следствие к нарушению монокристалличности матрицы. Равновесный коэффициент сегрегации компонентов изменяется от 5,5 в составах богатых германием до 0,33 в составах богатых кремнием. 2). Существенное различие в значениях постоянной решётки германия и кремния (4%), приводящее к необходимости наличия адекватных монокристаллических за-

травок из Ge-Si, необходимых для инициирования роста монокристалла из соответствующего состава расплава. Отсутствие таких затравок приводит к несоответствию постоянных решётки на границе затравка-расплав и возникающие в результате этого механические напряжения в контактной зоне исключают рост монокристалла. Существуют различные приёмы решения этой проблемы, которые освещены в [5].

В настоящей работе рассмотрен новый вариант технологии выращивания однородных монокристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ на основе модернизированного вертикального метода Бриджмена с использованием германиевой затравки и подпитывающего стержня кремния. Выращивание монокристалла производится в двух режимах. Вначале, после расплавления германиевой загрузки над монокристаллической затравкой, устанавливается фронт кристаллизации (стартовая позиция). Затем, в первой стадии, в расплав германия через его верхнюю поверхность с определённой скоростью G_1 вводится часть подпитывающего стержня кремния. В этой стадии рост кристалла происходит в статическом режиме, без включения механизма вытягивания тигля. Постепенное увеличение содержания кремния в расплаве ведёт к концентрационному переохлаждению на фронте кристаллизации и росту монокристалла Ge-Si с переменным составом вдоль оси кристаллизации. Рост концентрации кремния в кристалле и температуры на фронте кристаллизации продолжается до значения, определяемого количеством введённого в расплав подпитывающего слитка кремния. После этого на фронте кристаллизации устанавливается температура, определяемая температурой ликвидуса соответствующего состава системы Ge-Si. На втором этапе, включается механизм вытягивания тигля и производится выращивание однородного монокристалла Ge-Si путём поддержа-

ния достигнутой температуры на фронте кристаллизации за счёт балансировки состава расплава соответствующим соотношением скоростей его кристаллизации и подпитывания.

Ниже приведено математическое решение распределения компонентов в кристаллах Ge-Si, выращенных в указанных условиях, определяющее операционные параметры для выращивания кристаллов с однородным составом вдоль оси кристаллизации.

Задачу решали в пфанновском приближении при следующих стандартных условиях: фронт кристаллизации плоский; на фронте кристаллизации существует равновесие между твёрдой и жидкой фазами; диффузия компонентов и конвекция в расплаве обеспечивают однородность жидкой фазы по всему объёму; диффузия атомов Ge и Si в твёрдой фазе пренебрежимо мала; растворение подпитывающего стержня осуществляется полностью после погружения его в расплав. Отметим, что для системы Ge-Si эти условия практически выполняются при скоростях роста кристалла менее 1×10^{-6} м/с [1].

Введём следующие обозначения: V_0, V_l – объёмы расплава в тигле в начальный и текущий моменты; V_c, V_{Si} – объёмы кристаллизующегося расплава и растворяющегося кремниевого стержня в единицу времени; C_l, C_c – концентрации Si в расплаве и кристалле соответственно; C – количество Si в расплаве; K – равновесный коэффициент сегрегации Si; t – время.

С принятыми выше обозначениями на первом этапе роста буферного кристалла с переменным составом в статическом режиме имеем:

$$C_l = \frac{C}{V_l} \quad \text{и}$$

$$\frac{dC_l}{dt} = \frac{\dot{C}V_l - \dot{V}_l C}{V_l^2} = \frac{\dot{C} - \dot{V}_l C_l}{V_l} \quad (1)$$

По условию задачи считаем, что в рассматриваемый период V_c и V_{Si} не зависят от времени. Тогда, учитывая, что $C_c = C_l K$ имеем

$$V_l = V_0 - (V_c - V_{Si})t, \quad \dot{V}_l = -V_c + V_{Si} \quad \text{и}$$

$$\dot{C} = -V_c C_l K + V_{Si} \quad (2)$$

Подставляя в (1) данные (2) и, после разделения переменных и интегрирования, находим

$$(V_c - V_{Si}) \int_0^{C_l} \frac{dC_l}{C_l(V_c - V_c K - V_{Si}) + V_{Si}} =$$

$$= \ln \frac{1}{1 - (1 - V_{Si}/V_c)V_c t/V_0} \quad (3)$$

Здесь нижний предел интеграла принят равным нулю, в связи с чистым германиевым составом стартового расплава. Обозначим V_{Si}/V_c через α и учитывая, что $V_c t/V_0 = S_c l/V_0$ (S_c – площадь поперечного сечения

кристалла; l – длина кристалла, отсчитываемая от начального фронта кристаллизации) запишем уравнение (3) в виде:

$$l = \frac{V_0}{S_c} \cdot \frac{1}{1 - \alpha} \left\{ 1 - \exp \left[- \int_0^{C_l} \frac{dC_l(1 - \alpha)}{C_l(1 - K - \alpha) + \alpha} \right] \right\} \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет определить величину α для роста буферного кристалла с заданной длиной l и составом в его конечной части, равной композиции однородного кристалла C_c^* , выращиваемого на втором этапе. Отметим, что длина буферного кристалла определяется градиентом температуры у фронта кристаллизации и величиной различия между температурами ликвидуса Ge и Ge-Si заданного состава. Решение интеграла в (4) требует знания аналитической зависимости K от C_l . Как следует из фазовой диаграммы системы Ge-Si величина K в зависимости от состава расплава изменяется сложным образом от 5,5 до 1 и не описывается аналитическим уравнением [18]. Учитывая это обстоятельство, значение интеграла в (4) определяли численным методом с использованием величин равновесного коэффициента сегрегации кремния по данным диаграммы состояния Ge-Si.

Значение l , соответствующее требуемому составу C_c^* на финишном фронте кристаллизации буферного кристалла, является началом второго этапа роста кристалла Ge-Si с однородным распределением компонентов.

Очевидно, что условием роста однородных кристаллов твёрдых растворов является постоянство состава расплава в течение всего технологического цикла. Для $C_l^*/dt = 0$, из уравнений (1) и (2) имеем:

$$C_l^* = \frac{\alpha^*}{K - 1 + \alpha^*} \quad \text{или} \quad C_c^* = \frac{K\alpha^*}{K - 1 + \alpha^*} \quad (5)$$

Уравнения (5) демонстрируют возможность выращивания однородных кристаллов при неизменном значении α^* , значение которого определяется заданными C_l^* и K .

На рис.1, для примера, приведены расчётные зависимости концентрации кремния вдоль трёх слитков Ge-Si, выращенных в двух режимах для получения кристаллов с концентрацией кремния в однородной части – 10, 20 и 30 ат.%.

В расчётах принимали, что высота расплава в стартовой позиции равна 100мм, а градиент температуры в зоне роста буферного кристалла составляет $50^{\circ}\text{C}/\text{см}$. Начальная часть кривых с переменным составом на рис.1, соответствующая первому этапу (B) роста кристалла в статическом режиме, рассчитана с помощью уравнения (4) с использованием предварительно вычисленного значения α . Плато, отвечает второму этапу роста кристалла (C), с составом определяемым уравнением (5).

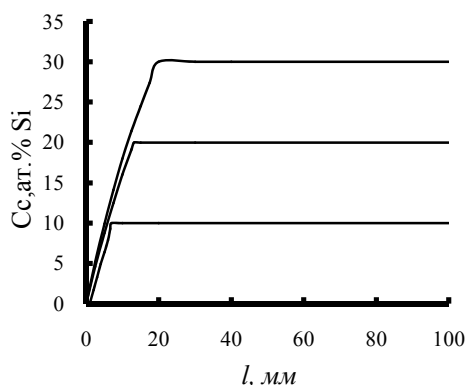


Рис.1. Расчётные зависимости концентрации кремния вдоль трёх слитков Ge-Si, выращенных в двух режимах для получения кристаллов с концентрацией кремния в однородной части: – 10, 20 и 30 ат.%. В расчётах принято, что высота расплава в стартовой позиции равна 100мм, а градиент температуры в зоне роста буферного кристалла составляет 50⁰С/см. T_{Ge}, T_{Ge-Si} – температуры ликвидуса Ge и Ge-Si заданного состава соответственно.

Кривые, представленные на рис.1, демонстрируют возможность получения твёрдых растворов Ge-Si с требуемым однородным составом модернизированным методом Бриджмена.

Как следует из анализа вышеизложенных данных, скорость роста буферного кристалла с переменным составом определяется градиентом температуры у фронта кристаллизации и скоростью подпитки расплава кремнием (G_1). Оптимальное значение этого операционного параметра, приводящее к росту качественных монокристаллов, можно определить на основе экспериментальных результатов.

На основе вышеизложенного материала, можно сделать следующее заключение. Модернизированный метод Бриджмена, с использованием подпитывающего стержня второго компонента и затравочного монокристалла первого компонента может успешно применяться для получения кристаллов твёрдых растворов с заданным однородным распределением компонентов.

-
- [1]. *G.Kh Azhdarov, T. Kucukomeroglu, A .Varilci et. al.*, J. Crystal Growth 2001. V. 226. P. 437.
- [2]. *I.Yonenaga* , J. Crystal Growth. 1999. V. 198/199. P. 404.
- [3]. *I.Yonenaga* , *M.Nonaka* ,J. Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 393.
- [4]. *I.Yonenaga* ,J. Crystal Growth. 2001. V.226. P. 47.
- [5]. *N.V.Abrosimov, S.N.Rossolenko, W.Thieme et. al.*, J. Crystal Growth. 1997. V. 174. P.182.
- [6]. *N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, V.Alex, et. al.*, J. Crystal Growth. 1996. V. 166. P. 657.
- [7]. *П.Г. Аждаров, H.A. Агаев*, Неорганические материалы. 1999. Т. 35. №8. С. 763.
- [8]. *C.Marin, A.G.Ostrogorsky* ,J. Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 378.
- [9]. *P.Dold, A.Barz, S. Recha et. al.*, J. Crystal Growth. 1998. V. 192. P. 125.
- [10]. *K.Kadakura, Y.Takano*, J. Crystal Growth. 1997. V.171. P. 56.
- [11]. *L.Helmerts, J.Schilz, G.Bachr* , J. Crystal Growth. 1996. V. 165. P. 381.
- [12]. *A.Barz, P.Dold, U.Kerat et. al*, J. Vac. Sci. Technol. B., Microelectron Nanometer Struct. 1998. V. 16. P. 1627.
- [13]. *D.Bliss, B.Demczyk, B. Anselmo et. al.*, J. Crystal Growth.1997. V. 174. P. 187.
- [14]. *J.Wollweber, D. Schulz, W.Schroeder*, J. Crystal Growth. 1996. V. 163. P. 243.
- [15]. *J.Wollweber, D.Schulz, W.Schroeder*, J. Crystal Growth. 1996. V. 158. P. 166.
- [16]. *T.A.Campbell, M.Schweizer, P.Dold et. al.*, J. Crystal Growth. 2001. V.226. P. 231.
- [17]. *K.Nakajima, S.Kodama, S.Miyashita et. al.*, J. Crystal Growth. 1999. V. 205. P. 270.
- [18]. *R.V.Olesinski, J.C.Abbaschian*, Bull. Alloy Phase Diagram. 1984. V. 5. P. 180.