

УДК 537.311.33;54-165

О ВЫРАЩИВАНИИ ОДНОРОДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ge-Si ИЗ РАСПЛАВА, ПОДПИТЫВАЕМОГО ГЕРМАНИЕВЫМ И КРЕМНИЕВЫМ СТЕРЖНЯМИ

Г.Х. АЖДАРОВ, С.М. БАГИРОВА, К.Н. МАМЕДОВ

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

Установлена возможность выращивания полностью однородных монокристаллов твёрдых растворов Ge-Si с любым составом в условиях непрерывной подпитки расплава германиевым и кремниевым стержнями. Получено уравнение, определяющее композицию растущего однородного монокристалла Ge-Si от соотношения скоростей кристаллизации и подпитывания расплава.

Одним из важных вопросов в технологии получения монокристаллов полупроводниковых твёрдых растворов является обеспечение однородности распределения компонентов в матрице. Известно, что метод Чохральского является главенствующим в технологии выращивания крупных и совершенных монокристаллов полупроводниковых материалов. Однако, в случае твёрдых растворов задача получения однородных монокристаллов вытягиванием из расплава по Чохральскому осложняется явлением сегрегации компонентов. Существует ряд методов, исключая влияние сегрегации на состав расплава и растущего кристалла [1-6]. Суть всех этих методов сводится к компенсации изменения состава расплава, происходящего в процессе роста кристалла, путём подпитки его одним из составных компонентов или макрооднородным поликристаллическим слитком твёрдого раствора соответствующего состава.

Известно, что полупроводники германий и кремний образуют непрерывный ряд твёрдых растворов [1]. В настоящей работе решена математическая задача выращивания монокристаллов твёрдых растворов Ge-Si методом Чохральского при непрерывной подпитке расплава германиевым и кремниевым стержнями, демонстрирующая возможность получения полностью однородных кристаллов с заданным составом.

На Рис. 1 представлена схематическая картина выращивания кристаллов твёрдых растворов методом двойной подпитки расплава составными компонентами. С момента роста монокристалла (1) из расплава Ge и Si определённого состава (2) в него вводятся стержни из германия и кремния. В течении всего цикла выращивания монокристалла скорости кристаллизации и подпитывания расплава германием и кремнием поддерживаются постоянными.

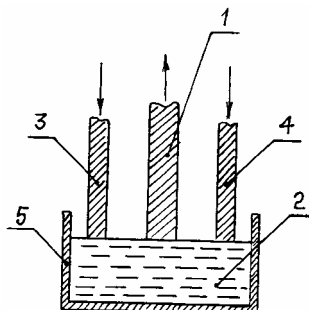


Рис.1.

Схема выращивания монокристаллов твёрдых растворов Ge-Si методом двойной подпитки расплава. 1 – растущий монокристалл; 2 – расплав; 3, 4 – подпитывающие стержни из германия и кремния; 5 – тигель.

Задачу решали в следующем приближении [1]: в расплаве отсутствует испарение компонентов, фронт кристаллизации плоский, диффузия атомов Ge и Si в растущем кристалле пренебрежимо мала, скорости диффузии атомов составных компонентов в расплаве достаточно высоки и обеспечивают равномерность его состава по всему объёму,

на фронте кристаллизации существует равновесие между твёрдой и жидкой фазами, определяемое диаграммой состояния. Отметим, что два последних условия в системе Ge-Si практически выполняются при скоростях роста кристалла меньше 5мм/час [7].

Приняв кремний в качестве второго компонента, введём следующие обозначения: V_m^0 и V_m – объёмы расплава в тигле в начальный и текущий моменты, V_c – объём кристаллизующегося расплава в единицу времени, V_{Ge} и V_{Si} – объёмы подпитывающих слитков из германия и кремния, вводимые в расплав в единицу времени, C_{2m} и C_{2c} – концентрации атомов второго компонента (германия или кремния в расплаве и кристалле соответственно, C – общее количество второго компонента в расплаве, $K=C_{2c}/C_{2m}$ – равновесный коэффициент сегрегации второго компонента, t – время. С учётом принятых обозначений имеем:

$$C_{2m} = \frac{C}{V_m} \quad \text{и} \quad \frac{dC_{2m}}{dt} = \frac{\dot{C}V_m - \dot{V}_m C}{V_m^2} = \frac{\dot{C} - \dot{V}_m C_{2m}}{V_m} \quad (1)$$

По условию задачи V_c , V_{Ge} и V_{Si} не зависят от времени и в этом случае имеют место уравнения:

$$V_m = V_m^0 - (V_c - V_{Ge} - V_{Si})t, \quad \dot{V}_m = -V_c + (V_{Ge} + V_{Si}), \quad \dot{C} = -V_c C_m K + V_{2c} \quad (2)$$

Рост однородных монокристаллов твёрдых растворов будет иметь место при неизменности состава расплава со временем, т.е. при $dC_{2m}/dt=0$. Тогда из (1) и (2) имеем:

$$\dot{C} - \dot{V}_m C_{2m} = 0 \quad \text{и} \quad C_{2m}^* = \frac{\alpha}{K - 1 + \alpha + \beta}, \quad C_{2c}^* = \frac{K\alpha}{K - 1 + \alpha + \beta} \quad (3)$$

Здесь обозначения $\alpha = V_{Si}/V_c$ и $\beta = V_{Ge}/V_c$ определяют соотношения скоростей подпитывания и кристаллизации расплава.

Условием роста однородного кристалла твёрдого раствора по всей его длине является удовлетворение в момент $t=0$ концентрации второго компонента в расплаве C_{2m}^* уравнению (3). Анализ этого уравнения показывает, что рост однородных кристаллов может быть обеспечен как при $K>1$, так и при $K<1$. Согласно (3) расчёт зависимостей C_{2m}^* и C_{2c}^* от α и β требует знания K во всём интервале концентраций компонентов. В системе $Ge_{1-x}Si_x$ коэффициенты сегрегации компонентов, определяемые из диаграммы состояния, изменяются сложным образом – для кремния от 5.5 при $x \rightarrow 0$ до 1 при $x \rightarrow 1$, для германия от 0.33 при $x \rightarrow 1$ до 1 при $x \rightarrow 0$ [8]. Задав конкретное значение $\alpha + \beta$, для требуемого состава кристалла C_{2c}^* из диаграммы состояния системы $Ge_{1-x}Si_x$ определяем соответствующее значение K . Затем с помощью уравнения (3) находим α и β . Рассчитанные таким образом значения α и β для различных заданных C_{2c}^* в интервале $0 < x < 1$ определяют график зависимости равновесной концентрации кристалла от α и β . На Рис.2 приведены эти графики, на примере трёх различных значений $\alpha + \beta$. Здесь в расчётах в качестве второго компонента принят кремний с $K>1$. Очевидно, что аналогичные графики можно построить и для случая когда вторым компонентом является германий с $K<1$. Графики Рис.2. определяют стартовый состав и соотношение скоростей подпитывания и кристаллизации расплава для выращивания однородных кристаллов Ge-Si с заданным составом. Как видно, путём изменения α , β и $\alpha + \beta$ можно в различных режимах получать однородные кристаллы твёрдых растворов во всём ряду концентраций Ge и Si. Оптимальные режимы получения кристаллов заданного состава, очевидно следует устанавливать экспериментально. Отметим, что практическая реализация предложенного метода двойной подпитки расплава может быть осуществлена на установке, описанном в [9].

Отметим некоторые преимущества предложенного метода двойной подпитки расплава перед методом Петрова [2]. Суть последнего заключается в том, что изменение состава расплава, происходящее в процессе роста кристалла твёрдого раствора по методу Чохральского, непрерывно компенсируется введением в него подпитывающего слитка со скоростью и с диаметром и составом равным таковым растущего монокристалла.

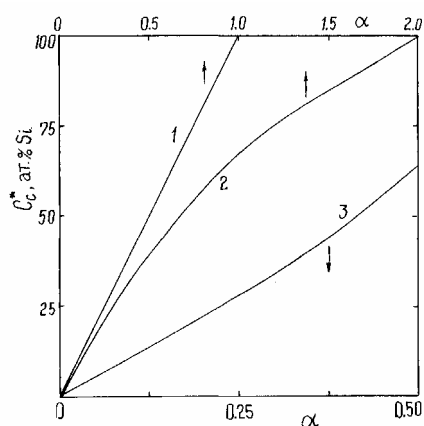


Рис.2.

Зависимость состава (C_{2c}^*) однородного кристалла Ge-Si от α (Si – вторая компонента с $K>1$) при выращивании методом двойной подпитки расплава.

1) $\alpha + \beta = 1$; 2) $\alpha + \beta = 2$; 3) $\alpha + \beta = 0.5$

Существенным недостатком этого метода является необходимость предварительного изготовления макрооднородных поликристаллических стержней различного состава, что, как отмечается в литературе [9], составляет довольно сложную технологическую задачу. Помимо этого в процессе изготовления подпитывающих стержней в них неминуемо вводятся неконтролируемые примеси, загрязняющие материал. В случае двойной подпитки расплава стержнями составных компонентов однородность состава материала, вводимого в расплав полностью гарантируется. Состав растущего однородного монокристалла при этом управляется простым изменением скоростей введения подпитывающих стержней в расплав.

На основе вышеизложенного материала можно сделать следующее заключение. Метод непрерывной двойной подпитки расплава германиевым и кремниевым стержнями обеспечивает выращивание однородных по всей длине монокристаллов Ge-Si во всём непрерывном ряду композиций и является перспективным.

1. В.М.Глазов, В.С.Земсков, *Физико-химические основы легирования полупроводников*, М.: Наука, (1967) 371.
2. Д.А. Петров, *Изв. АН СССР, Отд. Тех. наук*, **11** (1956) 82.
3. Агаев, В.В.Мир-Багиров, Г.Х. Аждаров, *Изв. АН СССР, Неорган. Материалы*, **25** (1989) 11 31.
4. G Kh.Azhdarov, T.Kucukomeroglu, A.Varilci, M.Altunbas, A.Kobyay, P.G.Azhdarov, *Journal of Crystal Growth*, **226** (2001) 437.
5. T.A.Campbell, M.Schweizer, P.Dold, A.Croll, K.W.Ben, *Journal of Crystal Growth*, **226** (2001) 231.
6. K.Nakajima, T.Kusunoki Y.Azuma, N.Usami, K.Fujima, T.Ujihara, G.Sazaki, T.Shishido, *Journal of Crystal Growth*, **240** (2002) 373.
7. П.Г.Аждаров, Н.А.Агаев, *Изв. АН СССР., Неорган. Материалы*, **35** (1999) 903.
8. A.Dahlen, Fattah, G.Hanke, Karthaus, *Cryst. Res. Technol.*, **29** (1994) 187.
9. N.V.Abrosimov, S.N.Rossolenko, W.Thieme, A.Gerhardt, W.Schroeder, *Journal of Crystal Growth*, **174** (1997) 182.

**GERMANIUM VƏ SİLİSİUM İLƏ QİDALANDIRILAN ƏRİNTİDƏN BİRCİNSLİ Ge-Si
MONOKRİSTALLARININ YETİŞDİRİLMƏSİ**

H.X.ƏJDƏROV, S.M.BAĞİROVA, Q.N.MƏMMƏDOV

Germanium-silicium ərintisini kəsirsiz Ge və Si ilə qidalandırma şəraitində bu sistemin istənilən tərkibdə tam bircinsli monokristallarının alınması təyin edilib. Yetiştirilən bircinsli Ge-Si monokristal tərkibinin ərintinin kristallaşma və qidalanma sürətlərinin münasibətindən asılılığı tənliki alınmışdır.

**GROWTH OF FULLY UNIFORM Ge-Si MIXED SINGLE CRYSTALS UNDER THE FEEDING
OF THE MELT WITH GERMANIUM AND SILICON RODS**

G.Kh. AZHDAROV, S.M.BAGIROVA, G.N.MAMEDOV

It was found that the fully uniform Ge-Si bulk alloy single crystals of desired composition can be grown under the continuous feeding of the melt with Ge and Si rods. An equation for the composition of the uniform Ge-Si as a function of the ration of the crystallization and feeding rates of the melt was established

Редактор:М.Алиев