

ВЫРАЩИВАНИЕ СМЕШАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ GeSi МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЕВОЙ ЗАТРАВКИ

З.М.ЗЕЙНАЛОВ*, А.И.АЛЕКПЕРОВ, Г.Х.АЖДАРОВ

*Гянджинский Государственный Университет**

Гянджа, пр. Шах Исмаила, 187

Институт Физики НАН Азербайджана

AZ1143, г.Баку, пр.Джавида, 33

На базе вертикального метода Бриджмена развита основа нового способа выращивания твёрдых растворов GeSi с использованием кремниевого монокристалла, одновременно, в качестве подпитывающего и затравочного материала. Рассчитаны концентрационные зависимости компонентов вдоль кристаллов, выращенных из расплавов, подпитанных различными дозами кремния. Анализ полученных результатов позволяет определить оптимальные операционные параметры для выращивания кристаллов различного состава.

Классические полупроводники: кремний и германий - полностью растворяются друг в друге при любых соотношениях как в жидком, так и в твёрдом состояниях [1]. В последнее время объёмные кристаллы твёрдых растворов Ge-Si были выращены методами Чохральского [2-6], Бриджмена [7-9], зонной плавки [10-12], плавающей зоны [13,14] и мультикомпонентной зонной плавки [15]. Возросший интерес к этим материалам связан с необходимостью развития надёжной технологии выращивания полупроводниковых кристаллов твёрдых растворов с заданной композицией, а также с широкой областью потенциального использования твёрдых растворов GeSi в современной электронной технике [2,7]. В работах [2,6,15] описаны различные варианты выращивания из расплава монокристаллов Ge-Si с заданным распределением компонентов вдоль оси кристаллизации. Во всех этих случаях, относящихся к получению кристаллов богатых по составу германием, в качестве затравочного кристалла применяется германий.

В настоящей работе предложен новый вариант технологии выращивания монокристаллов GeSi, охватывающий весь непрерывный ряд составов и основанный на возможности одновременного использования монокристаллического кремния в качестве затравочного и подпитывающего материала. Отметим, что кремниевые затравки впервые были успешно использованы в работе [3] для выращивания монокристаллов GeSi и Ge методом Чохральского.

Рис.1 иллюстрирует схему процесса выращивания кристаллов GeSi этим методом, а также температурный профиль в рабочем объёме нагревателя. Выращивание монокристалла производится в два этапа.

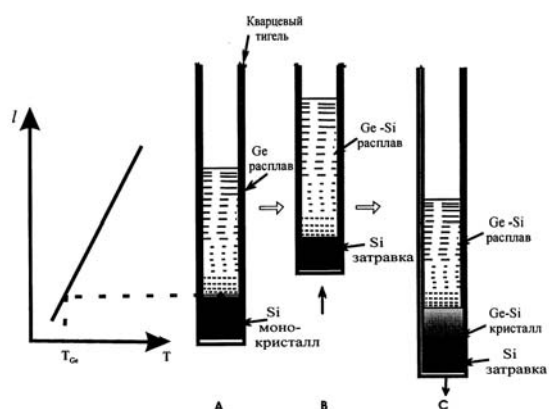


Рис1.

Температурный профиль в рабочем объёме нагревателя и схема выращивания монокристаллов GeSi, (А)-стартовая позиция, (В)- этап 1-частичное растворение кремниевой затравки, (С)- этап 2- рост кристалла GeSi.

Вначале после расплавления германиевой загрузки над монокристаллической затравкой кремния устанавливается фронт кристаллизации при температуре плавления чистого германия (стартовая позиция А). Затем в первой стадии (В) производится повышение температуры на фронте кристаллизации путём перемещения тигля вверх в область более высоких T . Рост температуры на фронте кристаллизации приводит к растворению в расплаве части монокристалла кремния. Количество растворённого кремния зависит как от величины перемещения тигля, так и градиента температуры в рабочем объёме нагревателя. Первая стадия завершается по достижению заданной концентрации расплава $GeSi$. После установления равновесного состояния на фронте кристаллизации между расплавом и твёрдой фазой, определяемой диаграммой фазового равновесия системы $GeSi$, включается механизм перемещения тигля вниз (этап С). На этом этапе происходит рост монокристалла $GeSi$ с убывающей концентрацией кремния вдоль оси кристаллизации.

Ниже приводится математическое решение задачи о композиционном профиле кристалла, выращенного в описанном технологическом режиме, демонстрирующее возможность получения материала с переменным составом в любом заданном интервале концентраций компонентов. 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, на первом этапе растворение части кремния, попадающей в область температур выше T ликвидуса расплава, осуществляется полностью.

Введём следующие обозначения: V_1^0, V_2^0 – стартовые объёмы расплава в тигле на первом и втором этапах; V_1^L, V_2^L – объёмы расплава в текущий момент первого и второго этапов; C_1^L, C_2^L – концентрации Si в расплаве на первом и втором этапах; C_1, C_2 – количество Si в расплаве на первом и втором этапах; V_c, V_{Si} – объёмы кристаллизующегося расплава и растворяющегося кремния в единицу времени; C_c – концентрация Si в кристалле; K – равновесный коэффициент сегрегации Si ; t – время.

С принятыми выше обозначениями на первом этапе, соответствующем растворению кристаллического кремния, имеем

$$C_1^L = \frac{C_1}{V_1^L} = \frac{V_{Si}t}{V_1^0 + V_{Si}t} = \frac{\alpha}{\alpha + 1}, \quad (1)$$

здесь $\alpha = V_{Si}t/V_1^0$ выражает долю растворённого объёма кремния в момент t в единицах начального объёма расплава. На Рис.2 представлена зависимость C_1^L от α , демонстрирующая возможность изменения состава расплава в широких пределах на первом этапе технологического цикла.

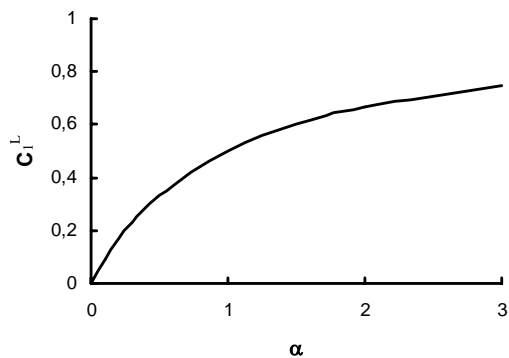


Рис.2.

Зависимость состава расплава на первом этапе $-C_1^L$ от $\alpha = V_{Si}t/V_1^0$.

На втором этапе в режиме кристаллизации расплава $C_2^L = C_2/V_2^L$ и тогда с началом нового отсчёта времени имеем

$$\frac{dC_2^L}{dt} = \frac{\dot{C}_2 V_2^L - \dot{V}_2^L}{(V_2^L)^2}. \quad (2)$$

Учитывая, что $C_c = C_2^L K$ и V_c не зависит от t по условию задачи, имеем

$$V_2^L = V_2^0 - V_c t, \quad \dot{V}_2^L = -V_c \quad \text{и} \quad \dot{C}_2 = -V_c C_2^L K. \quad (3)$$

Подставляя в (2) данные (3), после разделения переменных, находим

$$\frac{dC_2^L}{V_c C_2^L - V_c C_2^L K} = \frac{dt}{V_2^0 - V_c t}. \quad (4)$$

Определив стартовую концентрацию кремния в расплаве C_2^0 из (1), после интегрирования (4) имеем

$$\int_{C_2^0}^{C_2^L} \frac{dC_2^L}{C_2^L - C_2^L K} = \ln \frac{V_2^0}{V_2^0 - V_c t}. \quad (5)$$

Обозначив $V_c t / V_2^0$ символом β , который отражает долю закристаллизовавшегося расплава, имеющегося в тигле в начале второго этапа, запишем уравнение (5) в следующем виде (здесь не учитываем изменения объёма расплава при кристаллизации)

$$\beta = 1 - \exp \left[- \int_{C_2^L}^{C_2^0} \frac{dC_2^L}{C_2^L K - C_2^L} \right]. \quad (6)$$

Ввиду сложной зависимости коэффициента сегрегации K от состава расплава в системе Ge-Si [1] решение интеграла возможно только численным методом. Определив таким образом величину интеграла для нужных значений C_2^L из (6), находим соответствующее значение β . Поскольку каждому значению C_2^L соответствует конкретное сопряжённое значение $C_c = C_2^L K$, можно рассчитать распределение кремния вдоль кристалла, выражая его длину в долях закристаллизовавшегося расплава β . На Рис.3 для примера приведены зависимости концентрации кремния вдоль слитков, выращенных при четырёх значениях C_2^0 , соответствующих различным α на финише первого технологического этапа. Как видно, во всех случаях концентрация кремния максимальна в начальном участке слитка и уменьшается вдоль оси кристаллизации, стремясь к нулю в конце кристалла. Такое поведение связано с тем, что коэффициент сегрегации кремния больше единицы. Обращается внимание на относительно слабое изменение C_c в начальном участке слитка при больших значениях C_2^0 по сравнению со слабо концентрированными исходными расплавами. Такое различие в скоростях изменения C_c от C_2^0 объясняется существенным уменьшением коэффициента разделения кремния в системе Ge-Si с ростом его концентрации в расплаве [1].

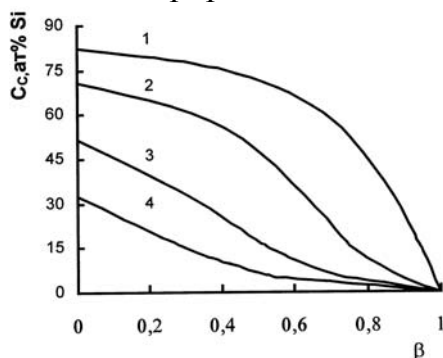


Рис.3.

Зависимости концентрации кремния $-C_c$ в кристаллах GeSi от доли закристаллизовавшегося расплава $-\beta = V_c t / V_2^0$. Кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют значениям концентрации кремния в расплаве в начале второго этапа 60, 40, 20 и 10 ат.%, соответственно.

Семейство кривых, представленных на Рис.3, демонстрирует возможность получения кристаллов Ge-Si с переменным составом во всём интервале концентраций компонентов. Анализ этих данных позволяет определить оптимальные значения операционных параметров (V_1^0 , V_2^0 , V_{Si} , V_c) для получения

кристаллов твёрдых растворов системы Ge-Si, с требуемым составом и градиентом концентраций компонентов методом Бриджмена, с использованием кремниевой затравки.

1. R.V.Olesinski, J.C.Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagram., **5** (1984) 180.
2. G.Kh.Azhdarov, T.Kucukomeroglu, A.Varilci. et. al., J. Crystal Growth, **226** (2001) 437.
3. I.onenaga, J. Crystal Growth., **198/199** (1999) 404.
4. I.Yonenaga, J. Crystal Growth., **226** (2001) 47.
5. N.V.Abrosimov, S.N.Rossolenko, W.Thieme et. al., J. Crystal Growth., **174** (1997) 182.
6. П.Г.Аждаров, Н.А.Агаев, Неорганические материалы, **35** (1999) 763.
7. C.Marin, A.G.Ostrogorsky, J. Crystal Growth., **211** (2000) 378.
8. P.Dold, A.Barz, S.Recha et. al., J. Crystal Growth., **192** (1998) 125.
9. L.Helmets, J.Schilz, G.Bachr, J. Crystal Growth., **165** (1996) 381.
10. A.Barz, P.Dold, U.Kerat.et. al., J. Vac. Sci. Technol. B., Microelectron Nanometer Struct., **16** (1998) 1627.
11. D.Bliss, B.Demczyk, B.Anselmo et. al., J. Crystal Growth., **174** (1997) 187.
12. J.Wollweber, D.Schulz, W.Schroeder, J. Crystal Growth., **163** (1996) 243.
13. J.Wollweber, D.Schulz, W.Schroeder, J. Crystal Growth., **158** (1996) 166.
14. T.A.Campbell, M.Schweizer, P.Dold et. al., J. Crystal Growth., **226** (2001) 231.
15. K.Nakajima, S.Kodama, S.Miyashita.et. al., J. Crystal Growth., **205** (1999) 270.

GeSi BƏRK MƏHLUL MONOKRİSTALLARININ BRİDJMEN METODU İLƏ Si ÜZƏRİNDƏ YETİŞDİRİLMƏSİ

Z.M.ZEYNALOV, Ə.İ. ƏLƏKPƏROV, H.X. ƏJDƏROV

Bridjmen metodu özlündə, Si monokristalını altlıq və eyni zamanda qidalandırıcı istifadə edilməsiylə, GeSi bərk məhlul monokristallarının yeni üsul ilə alınmasının əsası işlənilib, Si ilə müxtəlif dərəcədə qidalanmış ərintidən alınan kristalların boyunja komponentlərin paylanması nəzəri hesablanıb. Alınan nəticələrin təhlili müxtəlif tərkibli kristalların alınma texnoloqiyasının optimal parametrlərini təyin etməyə imkan verir.

BRIDGMAN GROWTH OF GeSi MIXED SINGLE CRYSTALS USING A SILICON SEED CRYSTAL

Z.M.ZEYNALOV, A.I.ALEKPEROV, G.Kh.AZH DAROV

A modified technique was developed to grow GeSi solid solutions on the basis of the vertical Bridgman method using Si single crystal as a feeding and a seed material. The longitudinal silicon profiles were calculated for crystals, grown from the melt with various degree of Si contamination. The optimum operational parameters for preparation of the crystals with various compositions can be determined based on the results obtained.

Редактор: М.Алиев