

УДК 546.28-121

ДИНАМИКА РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА

© 2011 г. Г. Х. Аждаров, З. М. Зейналов*, З. А. Агамалиев, С. О. Мамедова*

Институт физики НАН Азербайджана, Баку

E-mail: zangi@physics.ab.az

*Гянджинский государственный университет, Азербайджан

Поступила в редакцию 04.10.2010 г.

В пфанновском приближении решена задача динамики роста кристаллов твердых растворов бинарных систем при выращивании методом направленного концентрационного переохлаждения расплава, непрерывно подпитываемого кремниевым стержнем. Рассчитаны зависимости изменения аксиальной скорости роста кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Показано значительное изменение скорости кристаллизации в процессе роста кристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. Анализ полученных результатов позволяет определять оптимальные условия и технологические параметры для выращивания монокристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) с заданным градиентом концентраций вдоль оси кристаллизации.

ВВЕДЕНИЕ

В течение двух последних десятилетий были достигнуты определенные успехи в деле выращивания монокристаллов твердых растворов кремний-германий. Наряду с традиционными методами Чохральского, Бриджмена, зонной плавки и их различных модификаций [1–16] для получения кристаллов этой системы был использован новый перспективный метод, развитый в [4]. Сущность этого метода заключается в том, что рост кристалла из расплава, подпитываемого кремнием, происходит путем непрерывного концентрационного переохлаждения расплава на фронте кристаллизации. В дальнейшем в [17, 18] этим методом были получены кристаллы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с линейно растущей концентрацией кремния вдоль оси кристаллизации.

Заметим, что в литературе название этого метода пока не утвердилось. Авторы [4, 17] назвали его методом мультикомпонентной зонной плавки и диффузией через жидкую фазу соответственно. В данной работе будем называть его методом направленного концентрационного переохлаждения расплава.

Известно, что необходимым условием роста монокристаллов полупроводниковых твердых растворов является малая скорость кристаллизации. Например, для концентрированных твердых растворов системы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ скорость роста монокристаллов более чем на 2 порядка ниже скорости роста их составных компонентов [2, 6, 9]. Связано это с концентрационным переохлаждением расплава вблизи зоны основного фронта кристаллизации. Критическая скорость v_c , выше которой

происходит поликристаллизация растущего кристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, может быть оценена следующим соотношением [2]:

$$v_c = \frac{D\nabla\theta K}{\nabla T_\ell x(K-1)}, \quad (K > 1). \quad (1)$$

Здесь K – коэффициент сегрегации кремния, x – доля атомов кремния в кристалле, $\nabla\theta$ – градиент температуры в расплаве, ∇T_ℓ – наклон кривой ликвидуса, $D = (30 - 24x) \times 10^{-5}$ см/с [2] – коэффициент диффузии кремния в расплаве.

В настоящей работе решена задача динамики роста кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с линейно изменяющимся составом вдоль оси кристаллизации при выращивании методом направленного концентрационного переохлаждения расплава, подпитываемого кремнием. Цель работы – установление операционных параметров и оптимальных режимов кристаллизации расплава для выращивания монокристаллов системы германий–кремний с заданным аксиальным градиентом концентраций компонентов.

КОНЦЕПЦИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлена схема выращивания монокристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ методом направленного концентрационного переохлаждения расплава. В нагревателе, обеспечивающем аксиальный линейный рост температуры в рабочем объеме, проводится расплавление германиевой загрузки над монокристаллической затравкой германия (рис. 1б). По истечении стабилизационного времени в расплав через его верхнюю границу вводится крем-

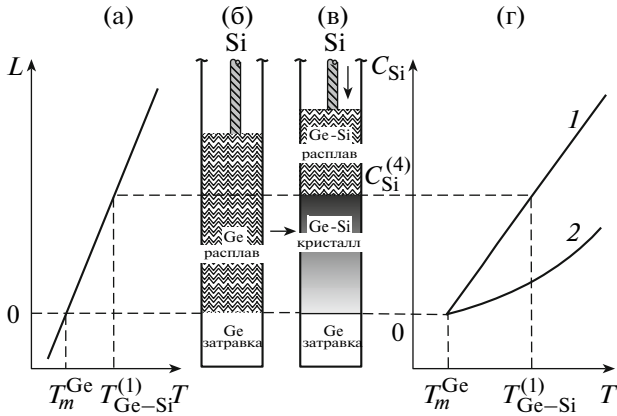


Рис. 1. Схема, поясняющая выращивание монокристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ с линейным концентрационным профилем компонентов методом направленного концентрационного переохлаждения расплава в статическом режиме: а – аксиальное температурное поле в расплаве; б – стартовая позиция кристаллизации расплава; в – кристаллизация расплава в момент времени t_1 ; г – диаграмма фазового состояния системы $Ge_{1-x}Si_x$ в интервале $0 \leq x \leq 0.3$ (1 – солидус, 2 – ликвидус) [19].

ниевый стержень с заданной скоростью. Рост кристалла происходит в статическом режиме, т.е. без использования механизма перемещения тигля относительно нагревателя. В стартовый момент времени температура на фронте кристаллизации равна температуре плавления германия. С течением времени часть растворенного кремния у верхней границы расплава за счет диффузии достигает фронта кристаллизации. Это приводит к формированию переохлажденного расплава у фронта кристаллизации и росту кристалла Ge–Si. Непрерывный рост концентрации кремния у фронта кристаллизации приводит к росту температуры ликвидуса расплава. Если в момент времени t_1 температура ликвидуса расплава достигает значения, обозначенного на рис. 1а через $T_{Ge-Si}^{(1)}$, то согласно диаграмме состояния, соответствующая концентрация кремния в кристалле будет равна $C_{Si}^{(1)}$. Дальнейшее прохождение процесса ведет к непрерывному переходу фронта кристаллизации в направлении высоких температур и росту концентрации кремния в матрице вдоль оси кристаллизации. Заметим, что в интервале 0–30 ат. % Si кривая солидуса системы показывает практически линейный рост концентрации кремния с температурой (рис. 1г) с градиентом $dx/dT \approx 0.31$ ат. % К [19].

Задачу динамики роста кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ с линейно изменяющимся составом вдоль оси кристаллизации методом направленного концентрационного переохлаждения расплава решали в пфанновском приближении при следующих стандартных условиях: на фронте кристаллиза-

ции существует равновесие между жидкой и твердой фазами, определяемое диаграммой фазового состояния системы; фронт кристаллизации, в сечениях, параллельных поверхности раздела фаз, – плоский; диффузия компонентов в расплаве протекает со скоростью, обеспечивающей его одинаковый состав по всему объему; подпитывающий стержень кремния полностью растворяется в расплаве по мере его погружения; диффузия компонентов в твердой фазе пренебрежимо мала. Отметим, что для системы кремний-германий эти условия практически выполняются при скоростях роста кристалла менее 5 мм/ч [6, 7].

Введем следующие обозначения: N_{Ge}^* – общее количество атомов германия в загрузке над заправкой; N_{Si}^* – общее количество вводимых в расплав атомов кремния, необходимое для кристаллизации всего расплава; L, L^* – длина кристалла в текущий момент времени и после полного завершения кристаллизации расплава соответственно; t^* – время полной кристаллизации расплава; x, x^* – доля атомов кремния у фронта кристаллизации в твердой фазе в текущий t и финальный t^* моменты времени; n_{Ge}, n_{Si}, n_x – концентрации атомов в кристаллах Ge, Si и $Ge_{1-x}Si_x$ соответственно; C_{Si}, C_{Si}^* – концентрации атомов кремния у фронта кристаллизации в твердой фазе в текущий и финальный моменты времени; R_{Si} – количество атомов кремния, вводимое в расплав в единицу времени; K – равновесный коэффициент сегрегации кремния, зависящий от состава.

По условию задачи считаем, что R_{Si} в период роста кристалла не зависит от времени. Тогда t^* и средняя скорость роста v^* всего кристалла определяются следующими уравнениями:

$$t^* = \frac{N_{Si}^*}{R_{Si}}, \quad v^* = \frac{L^*}{t^*}. \quad (2)$$

Динамику (скорость) роста кристалла вдоль оси кристаллизации определяли следующим образом. На заданном участке расплава от L_1 до L_2 средняя скорость роста кристалла

$$v_{1-2} = \frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta L_{2,1}}{\Delta t_{2,1}}. \quad (3)$$

В принятом приближении $\Delta t_{2,1}$ равно времени, необходимому для введения в расплав такого количества кремния $N_{Si}^{1,2}$, которое обеспечит кристаллизацию расплава на заданном участке, тогда с учетом (2) имеем:

$$\Delta t_{1,2} = \frac{N_{Si}^{1,2}}{R_{Si}} = \frac{N_{Si}^{1,2} L^*}{N_{Si}^* v^*}, \quad v_{1-2} = \frac{\Delta L_{2,1} N_{Si}^* v^*}{N_{Si}^{1,2} L^*}. \quad (4)$$

Параметры $L^*, N_{Si}^*, N_{Si}^{1,2}$ в правой части (4) определены ниже. Длина кристалла

$$L^* = x^* \left(\frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial L} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь по условию задачи выражение в скобках является заданной и постоянной величиной.

Для N_{Si}^* с учетом того, что в кристалле объемом dV у фронта кристаллизации $C_{Si} = dN_{Si}/dV$, имеем:

$$N_{Si}^* = \int_0^{V^*} C_{Si} dV = \int_0^{L^*} x n_x S dL, \quad (6)$$

где S — площадь поперечного сечения кристалла. Член n_x в (6) определяем в рамках модели виртуального кристалла для твердых растворов, согласно которой заданный параметр изменяется линейно с составом матрицы между значениями концентраций в составных компонентах [18], тогда из (6) и (5) имеем:

$$\begin{aligned} N_{Si}^* &= \int_0^{L^*} x [n_{Ge} + (n_{Si} - n_{Ge})x] S dL = \\ &= \int_0^{L^*} n_{Ge} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial L} \right) L S dL + \\ &+ (n_{Si} - n_{Ge}) \left(\frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial L} \right)^2 L^2 S dL = \\ &= \frac{n_{Ge} x^* L^* S}{2} + \frac{(n_{Si} - n_{Ge}) (x^*)^2 L^* S}{3}. \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогичным образом для общего количества германия с долей атомов в кристалле, равной $(1-x)$, имеем:

$$\begin{aligned} N_{Ge}^* &= \int_0^{L^*} [n_{Ge} + (n_{Si} - n_{Ge})x] (1-x) S dL = \\ &= \int_0^{L^*} [n_{Ge} - x(2n_{Ge} - n_{Si}) - (n_{Si} - n_{Ge})x^2] S dL = \\ &= n_{Ge} S L^* - \frac{(2n_{Ge} - n_{Si}) x^* L^* S}{2} - \frac{(n_{Si} - n_{Ge}) (x^*)^2 L^* S}{3}. \end{aligned} \quad (8)$$

Количество кремния, вводимого в расплав для кристаллизации участка $\Delta L_{1,2}$,

$$N_{Si}^{1,2} = (N_{Si}^{2c} + N_{Si}^{2m}) - (N_{Si}^{1c} + N_{Si}^{1m}), \quad (9)$$

где N_{Si}^{1c}, N_{Si}^{2c} — количество кремния в кристаллах длиной L_1 и L_2 соответственно; N_{Si}^{1m}, N_{Si}^{2m} — количество кремния в расплаве над твердой фазой в моменты нахождения фронта кристаллизации на уровнях L_1 и L_2 .

Значения N_{Si}^{1c}, N_{Si}^{2c} вычисляются с помощью (5) и (7) заменой L^* на L_1 и L_2 и x^* на x_1 и x_2 соответ-

ственно. Значение N_{Si}^{1m} определяем следующим образом. Доля атомов кремния в расплаве над фронтом кристаллизации при $L = L_1$ и $x = x_1$ равна x_1/K_1 (K_1 — коэффициент сегрегации, соответствующий составу x_1 солидуса). Тогда доля атомов германия в расплаве составляет $1 - x_1/K_1$ и выполняется следующее соотношение

$$N_{Si}^{1m} = \frac{N_{Ge}^{1m} \frac{x_1}{K_1}}{1 - \frac{x_1}{K_1}}. \quad (10)$$

Здесь количество германия в расплаве $N_{Ge}^{1m} = N_{Ge}^* - N_{Ge}^{1c}$ (N_{Ge}^{1c} — количество германия в кристалле длиной L_1) с учетом (5) и (8) определяется уравнением:

$$\begin{aligned} N_{Ge}^{1m} &= n_{Ge} S (L^* - L_1) - \frac{(2n_{Ge} - n_{Si})(x^* L^* - x_1 L_1) S}{2} - \\ &- \frac{(n_{Si} - n_{Ge})((x^*)^2 L^* - (x_1)^2 L_1) S}{3}. \end{aligned} \quad (11)$$

Составив для определения N_{Si}^{2m} уравнения, аналогичные (10) и (11), и подставив вычисленные приведенным выше образом значения всех параметров в правую часть (9), определяем $N_{Si}^{1,2}$.

Перепишем выражение (4) для v_{1-2} в следующем виде:

$$\frac{v_{1-2}}{v^*} = \frac{\Delta L_{2,1} N_{Si}^*}{L^* N_{Si}^{1,2}}. \quad (12)$$

В этом случае динамику роста кристалла вдоль оси кристаллизации определяем графиком зависимости v_{1-2}/v^* от L , построенным вычислением параметра $N_{Si}^{1,2}$ для различных участков $\Delta L_{2,1}$ вдоль длины L в интервале от нуля до L^* . На рис. 2 для примера представлена эта зависимость для кристалла $Ge_{1-x}Si_x$ с $x^* = 0.3$ при градиенте температуры в расплаве 25 К/см. Заметим, что в [17, 18] кристаллы $Ge_{1-x}Si_x$ были выращены при градиентах температуры в расплаве, близких к этому значению. Как видно из рис. 2, скорость роста кристалла существенно уменьшается по длине и, следовательно, с ростом содержания в нем кремния. В рассматриваемом примере значение v_{1-2} в начальной части кристалла примерно в 5 раз превышает скорость в его конечной части. Согласно критерию, выраженному формулой (1), такой характер изменения скорости роста кристалла является благоприятствующим фактором для роста монокристалла с растущей концентрацией кремния вдоль оси кристаллизации. На рис. 3 представлена кривая зависимости критической скорости v_c роста монокристалла $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 < x < 0.3$) от содержания кремния в матрице, вычисленная по

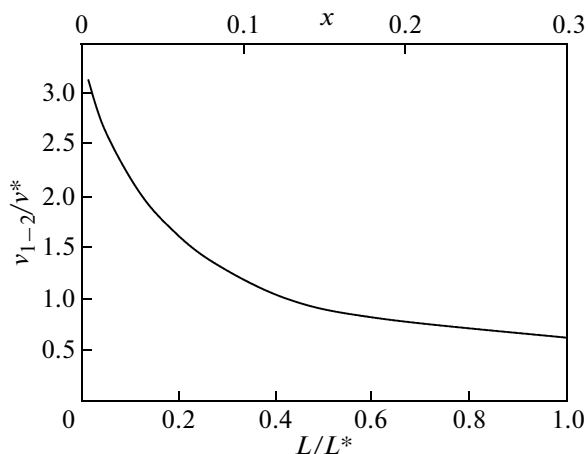


Рис. 2. Изменение относительной скорости роста кристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) вдоль оси кристаллизации при выращивании методом направленного концентрационного переохлаждения расплава в статическом режиме при $\nabla\theta = 25$ К/см.

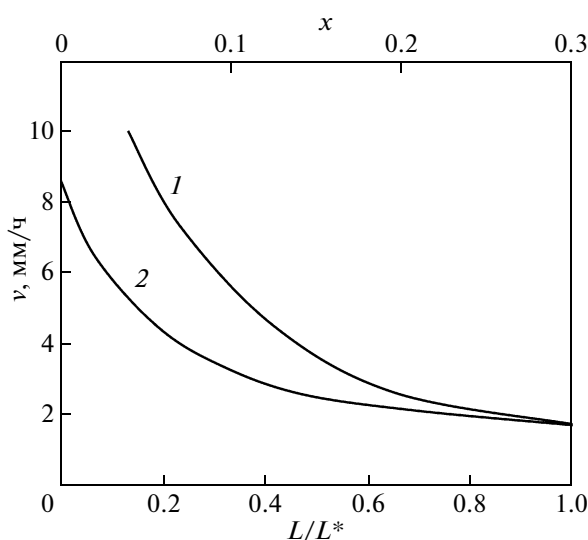


Рис. 3. Зависимость критической скорости v_c роста монокристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ от x (1), вычисленная по формуле (1), и изменение v_{1-2} от L и соответствующих значений x , рассчитанных по данным рис. 2 при $v_{1-2}^* = v_c^*$ (2).

(1). Значения K для соответствующих x определялись из диаграммы фазового состояния системы Ge–Si. Сравнение хода кривых на рис. 2 и 3 показывает, что динамика убывания v_c с x превышает такую для зависимости v_{1-2}/v^* от x . Это означает, что при значениях v^* , удовлетворяющих в конечной части слитка ($x \approx 0.3$) выполнению условия $v_{1-2}^* \leq v_c^*$, рост кристалла во всем интервале изменения x будет происходить при скоростях v_{1-2} ниже критической для соответствующих составов. На рис. 3 кривая (2), демонстрирующая из-

менение скорости роста кристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ вдоль оси кристаллизации L и от соответствующих значений x , рассчитана по данным кривой рис. 2 для режима $v_{1-2}^* = v_c^*$. Как видно из рис. 3, выполнение условия $v_{1-2}^* \leq v_c^*$ при выращивании кристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ методом направленного концентрационного переохлаждения обеспечивает его монокристалличность по всей длине.

Анализ хода кривых рис. 3 показывает возможность минимизации времени роста монокристалла применением относительно высоких значений средней скорости v^* в начальной части кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пфанновском приближении и в рамках модели виртуального кристалла для твердых растворов решена теоретическая задача динамики роста смешанных кристаллов бинарных систем с линейно изменяющимся составом вдоль оси кристаллизации при выращивании методом направленного концентрационного переохлаждения расплава. Показано существенное уменьшение скорости роста кристалла $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) вдоль оси кристаллизации с увеличением концентрации кремния. Соотношение этих скоростей в начальной и конечной частях кристалла составляет приблизительно пять. Полученные в работе соотношения по закономерностям изменения скорости роста кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ вдоль оси кристаллизации необходимы для определения оптимальных технологических параметров и условий для обеспечения монокристалличности при росте твердых растворов этой системы с заданным аксиальным градиентом концентраций компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yonenaga I. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198/199. P. 404.
2. Yonenaga I. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. 91.
3. Abrosimov N.V., Rossolenko S.N., Thieme W. et al. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 174. P. 182.
4. Nakajima K., Kodama S., Miyashita S. et al. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 205. P. 270.
5. Marin C., Ostrogorsky A.G. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 211. P. 378.
6. Azhdarov G.Kh., Kucukomeroglu T., Varilci A. et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 226. P. 437.
7. Аждаров П.Г., Агаев Н.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. (8). С. 763.
8. Varilci A., Kucukomeroglu T., Azhdarov G.Kh. // Chin. J. Phys. (Taipei, Taiwan). 2003. V. 41. P. 79.
9. Miyata H., Adachi S., Ogata Y. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 303. P. 607.
10. Adachi S., Ogata Y., Koshikawa N. et al. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. P. 372.

11. *Campbell T.A., Schweizer M., Dold P. et al.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 226. P. 231.
12. *Dold P., Barz A., Recha S. et al.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 192. P. 125.
13. *Kyazimova V.K., Zeynalov Z.M., Zakhrabekova Z.M., Azhdarov G.Kh.* // Crystallography Reports. 2006. V. 51. P. S192.
14. *Azhdarov G.Kh., Kyazimzade R.Z.* // Crystallography Reports. 2005. V. 50(1). P. S149.
15. *Аждаров Г.Х., Зейналов З.М., Гусейнли Л.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 137.
16. *Аждаров Г.Х., Зейналов З.М., Агамалиев З.А., Кязимова А.И.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 740.
17. *Yildiz M., Dost S., Lent B.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. P. 151.
18. *Захрабекова З.М., Зейналов З.М., Кязимова В.К., Аждаров Г.Х.* // Неорган. материалы. 2007. Т.43. № 1. С. 5.
19. *Глазов В.М., Земсков В.С.* Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 371 с.