

**О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСИ ИНДИЯ В КРИСТАЛЛАХ Ge-Si,
ВЫРАЩЕННЫХ МОДЕРНИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕРМАНИЕВОЙ ЗАТРАВКИ**

В.К.КЯЗИМОВА, З. М.ЗЕЙНАЛОВ*, Г.Х.АЖДАРОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33
Гянджинский Государственный Университет*
Гянджа, Азербайджан*

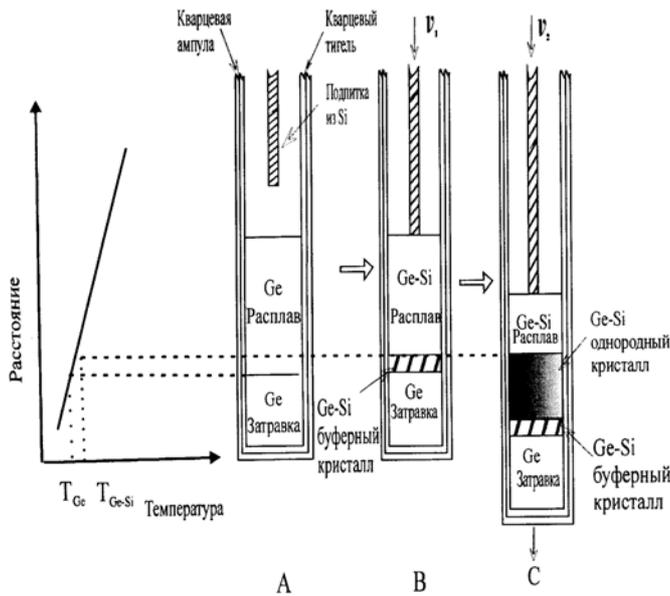
В пфанновском приближении решена задача распределения примеси индия в кристаллах Ge-Si, выращенных модернизированным методом Бриджмена с использованием германиевой затравки и подпитывающего стержня кремния. Показано существенное влияние зависимости коэффициента сегрегации примеси от состава кристалла и изменения объема расплава, связанного с его подпиткой, на концентрационный профиль индия вдоль оси кристаллизации сплава.

Актуальность работ, направленных на изучение поведения примесных элементов в полупроводниках, связана с определяющим влиянием этих элементов на электронные свойства матрицы. Классические полупроводники Si и Ge, легированные различными электроактивными примесями, являются базовыми материалами современной микроэлектронной промышленности. Одним из важнейших элементов, используемых для легирования этих кристаллов, является индий. Размещаясь в узлах кристаллической решётки матрицы, индий ведёт себя как акцепторный центр с энергией активации 155 мэВ в Si и 11,61 мэВ в Ge [1]. Обладая достаточно большой растворимостью как в кремнии $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, так и в германии $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [2], примесь индия позволяет управлять электрическими свойствами этих полупроводников в широких пределах как в области низких, так и комнатных температур. Одним из важнейших вопросов в исследовании примесных центров в полупроводниках является распределение примеси по длине кристалла, связанное с сегрегацией легирующего элемента. Равновесный коэффициент сегрегации индия при температуре кристаллизации Si и Ge составляет соответственно $K=4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3}$ [3]. Такие малые значения K приводят к существенному градиенту концентрации индия вдоль оси кристаллизации в слитках Si и Ge, выращенных традиционным методом Бриджмена.

В настоящей работе в пфанновском приближении и в рамках модели виртуального кристалла для твёрдых растворов решена задача распределения примеси In в однородных кристаллах Ge-Si, выращенных модернизированным методом Бриджмена с использованием германиевой затравки и подпитывающего слитка кремния [4,5]. Рис.1 иллюстрирует схему процесса выращивания кристаллов Ge-Si этим методом, а также температурный профиль в рабочем объеме нагревателя.

Выращивание монокристалла производится в двух режимах. Вначале, после расплавления германиевой загрузки над монокристаллической затравкой, устанавливается фронт кристаллизации (стартовая позиция А). Затем, в первой стадии (В), в расплав германия через его верхнюю поверхность с определённой скоростью v_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

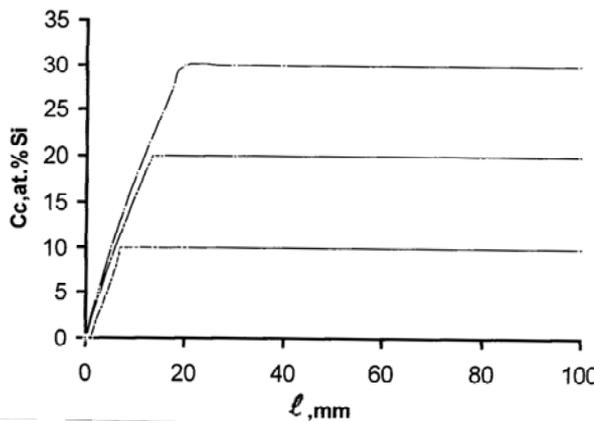


концентрации кремния в кристалле и температуры на фронте кристаллизации продолжается до значения, определяемого количеством введённого в расплав подпитывающего слитка. После этого на фронте кристаллизации устанавливается температура, определяемая температурой ликвидуса соответствующего состава системы Ge-Si.

Рис.1.

Температурный профиль в нагревателе и схема выращивания однородных монокристаллов Ge-Si: (A)– стартовая позиция, (B)– этап 1– рост буферного кристалла с переменным составом на германиевой затравке, (C)–этап 2 – рост однородного кристалла Ge-Si на буферном кристалле.

На втором этапе (C) включается механизм вытягивания тигля и производится выращивание однородного монокристалла Ge-Si путём поддержания достигнутой температуры на фронте кристаллизации за счёт балансировки состава расплава соответствующим соотношением скоростей его кристаллизации и подпитывания. На Рис.2 приведены, заимствованные из [4,5], 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 30ат.%. В расчётах принимали, что высота расплава в стартовой позиции равна 100мм, а градиент температуры в зоне роста буферного кристалла составляет 50⁰C/см. Начальная часть кривых с переменным составом на Рис.1, соответствует



первому этапу (B) роста кристалла в статическом режиме. Плато отвечает второму этапу роста кристалла (C) с заданным однородным составом.

Рис.2.

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 30ат.%. В расчётах принято, что высота расплава в стартовой позиции равна 100мм, а градиент температуры в зоне роста буферного кристалла составляет 50⁰C/см.

Задачу распределения примеси индия в кристалле, выращенном этим методом, решали при выполнении следующих стандартных условий [2]: фронт кристаллизации плоский, на фронте кристаллизации существует равновесие между твёрдой и жидкой фазами, диффузия примеси индия и конвекция в расплаве обеспечивают однородность жидкой фазы по всему объёму, диффузия атомов In в твёрдой фазе пренебрежимо мала. Отметим, что для системы Ge-Si эти условия выполняются практически при скоростях роста кристалла менее 1·10⁻⁶м/с [2, 6].

Введём следующие обозначения: V_i^0 , V_i – 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^0 , C_l - концентрации примеси In в расплаве в начальный и текущий моменты; C_c - концентрация примеси In в кристалле, C - общее количество примеси In в расплаве, $K = C_l / C_c$ - равновесный коэффициент сегрегации In в текущий момент, t - время. С принятыми выше обозначениями на первом этапе (В) роста буферного кристалла с переменным составом в статическом режиме имеем

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

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

$$V_l = V_l^0 - (V_c - V_{Si})t, \quad \dot{V}_l = -V_c + V_{Si} \text{ и } \dot{C} = -V_c C_l K \quad (2)$$

В рамках модели виртуального кристалла для твёрдых растворов считаем, что K зависит от концентрации кремния в кристалле линейно. В соответствие с кривыми Рис.2 на первом этапе в принятом приближении K будет зависеть и от t линейно. Заменяя K в (2) на $K = K_0 - At$, (K_0 - коэффициент сегрегации примеси в чистом германии, A - постоянный множитель) и подставляя его в (1), после несложных преобразований и интегрирования имеем

$$\ln \frac{C_l}{C_l^0} \left[\frac{V_l^0 - (V_c - V_{Si})t}{V_l^0} \right]^{\frac{(V_c - V_c K_0 - V_{Si})(V_c - V_{Si}) + AV_c V_l^0}{(V_c - V_{Si})^2}} = - \frac{AV_c t}{V_c - V_{Si}} \quad (3)$$

Введя следующие обозначения: $V_{Si}/V_c = \alpha$; $V_c/V_l^0 = \beta$; $V_c t/V_l^0 = \gamma$ из (3) имеем

$$\ln \frac{C_l}{C_l^0} [1 - \gamma + \alpha\gamma]^{\frac{(1 - K_0 - \alpha)(1 - \alpha) + \frac{A}{\beta}}{1 - 2\alpha + \alpha^2}} = - \frac{A\gamma}{\beta(1 - \alpha)} \quad (4)$$

Преобразуем в (4) член A/β следующим образом

$$\frac{A}{\beta} = \frac{K_0 - K}{t\beta} = \frac{(K_0 - K)V_c}{V_c t\beta} = \frac{K_0 - K}{\gamma} \quad (5)$$

С учётом (5) и того, что $C_c = C_l K$, из (4) находим

$$C_c = C_l K = C_l^0 K [1 - \gamma(1 - \alpha)]^{\frac{(1 - K_0 - \alpha)(1 - \alpha)\gamma + (K_0 - K)}{\gamma(1 - \alpha)^2}} \exp\left(\frac{K_0 - K}{1 - \alpha}\right) \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет определить концентрационный профиль примеси вдоль длины кристалла l путём построения зависимости C_c от $\gamma = V_c t/V_l^0 = l/L$, где L высота расплава в начале кристаллизации.

На втором этапе роста кристалла (Рис.1.С) состав твёрдого раствора остаётся неизменным со временем и, следовательно, коэффициент сегрегации примеси индия на протяжении всего этапа будет неизменным и равным таковому для соответствующего состава матрицы. Принимая в (6) $K_0 = K$, для этого случая имеем

$$C_c = C_l K = C_l^0 K [1 - \gamma(1 - \alpha)]^{\frac{(1 - K - \alpha)}{(1 - \alpha)}} \quad (7)$$

Рис.3, для примера, демонстрирует концентрационные профили примеси In вдоль трёх слитков Ge-Si, выращенных в вышеописанных технологических режимах, данные по продольному составу которых представлены на Рис.2. Здесь же, для сравнения, приведена эта зависимость для германия, выращенного традиционным методом Бриджмена. В расчётах заложены следующие исходные

данные и технологические параметры: $C_l^0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $L=100 \text{ мм}$, $K=K_0-x(K_0-K_1)$, здесь K_1 -коэффициент сегрегации индия в кремнии, длина буферного кристалла $\ell_B = 6,6; 13,2$ и 20 мм в слитках, с однородной частью $10; 20$ и $30 \text{ ат.}\% \text{ Si}$, соответственно; $\alpha = 0,345; 0,385$ и $0,435$ в зоне буферного кристалла и $0,247; 0,167$ и $0,087$ в однородной части слитков с композицией $10, 20$ и $30 \text{ ат.}\% \text{ Si}$, соответственно. Отметим, что значения ℓ_B определяются заданным градиентом температуры, диаграммой состояния системы Ge-Si и требуемой композицией в однородной части кристалла. Значения α вычислялись по данным работы [5].

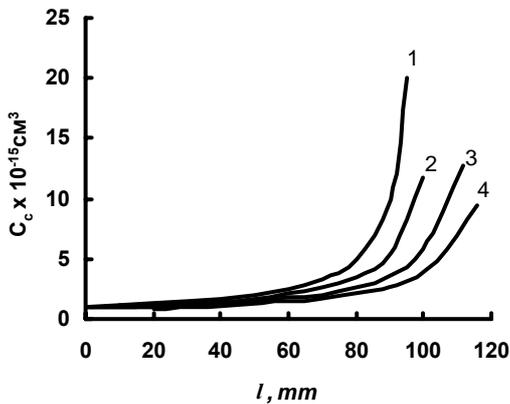


Рис.3.

Концентрационные профили примеси In вдоль кристалла Ge, выращенного традиционным методом Бриджмена (кривая 1) и трёх слитков Ge-Si, данные по продольному составу которых представлены на Рис.2. В расчётах для всех кристаллов принято, что $C_l^0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $L=100 \text{ мм}$. Кривые 2,3 и 4 относятся соответственно к кристаллам с однородной частью $10; 20$ и $30 \text{ ат.}\% \text{ Si}$

Как видно из Рис.3, скорость роста концентрации примеси по длине кристалла существенно уменьшается с увеличением содержания кремния в матрице, и это особенно сказывается в конечной части слитков. Такое поведение объясняется, с одной стороны, уменьшением коэффициента сегрегации индия с ростом концентрации кремния в расплаве, с другой, увеличением объёма расплава, обусловленного его подпитыванием кремнием.

На основе вышеизложенного материала, можно сделать следующее заключение. В кристаллах твёрдых растворов Ge-Si, выращенных модернизированным методом Бриджмена с использованием германиевой затравки и подпитывающего кремниевого стержня, на скорость изменения концентрации примеси индия вдоль оси кристаллизации существенно влияет зависимость коэффициента сегрегации примеси от состава Ge-Si и изменение объёма расплава, связанное с его подпиткой. Учёт этих факторов является необходимым условием при решении вопросов, связанных с выращиванием кристаллов с заданным концентрационным профилем примеси индия в кристаллах системы Ge-Si.

1. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, (1979) 416.
2. В.М.Глазов, В.С.Земсков, *Физико-химические основы легирования полупроводников*, М.: Наука, (1967) 371.
3. A.Barz, P.Dold, U.Kerat, S.Recha, and K.W.Benz, *Journal of Vac. Sci. Technol.*, **В 16** (1998) 1627.
4. Г.Х.Аждаров, *Известия ВУЗов России, Материалы электронной техники*, **2** (2004) 47.
5. Г.Х.Аждаров, Р.З.Кязимзаде, *Тезисы док. Национальной конференции по росту кристаллов*, Москва (2004) 109.
6. G.Kh.Azhdarov, T.Kucukomerogly, A.Varilci, M.Altunbas, A.Kobyay, P.G.Azhdarov. *Journal of Crystal Growth*, **226** (2001) 437.

Ge ÜZƏRİNDƏ MODERNİZƏ EDİLMİŞ BRİDCMEN ÜSULU İLƏ ALINAN Ge-Si KRİSTALLARINDA İNDİUM AŞQARININ PAYLANMASI

V.L.KAZIMOVA, Z.M.ZEYNALOV, H.X.ƏCDƏROV

Pfann yaxınlaşması çərçivəsində modernizə edilmiş Bridemen üsulu ilə ərintini Si ilə qidalandırma rejimində alınan Ge-Si kristallarında indium aşqarının paylanma məsələsi nəzəri həll edilib. Aşqarın seqreqasiya əmsalının Ge-Si kristalının tərkibindən asılılığı və ərintinin qidalandırma nəticəsində dəyişilən həcmi indium aşqarının kristallaşma oxu boyunca konsentrasiyasına əhəmiyyətli təsiri göstərilib.

DISTRIBUTION OF In-IMPURITY IN Ge-Si CRYSTALS, GROWN BY THE MODIFIED BRIDGMAN METHOD USING Ge SEED CRYSTAL

V.K.KAZIMOVA, Z.M.ZEYNALOV, H.Kh.AZH DAROV

A problem of In-impurity distribution in Ge-Si crystals grown by the modified Bridgman method using Ge seed and Si source crystals has been solved in consideration of the Pfann approximation. A considerable influence of the dependence of a segregation coefficient of the impurity on Ge-Si composition and a changing of the melt volume, due to feeding of the melt, on an axial profile of the In concentration was shown.

Редактор: Г.Аждаров