

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ СУРЬМЫ В КРИСТАЛЛАХ Ge-Si, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

З.М. ЗЕЙНАЛОВ*, М.А. АКПЕРОВ, Г.Х. АЖДАРОВ

*Гянджинский Государственный Университет**
Гянджа, пр. Шах Исмаила, 187
Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33

Решена задача распределения примеси сурьмы в твёрдых растворах германий-кремний, выращенных традиционным методом Чохральского с учётом изменения коэффициента сегрегации примеси в процессе роста кристалла. На основе моделирования распределения примеси в кристалле показано существенное влияние на концентрационный профиль сурьмы, изменение её коэффициента сегрегации, происходящее в результате непрерывного обеднения состава расплава кремнием в процессе кристаллизации.

Базовыми материалами современной микроэлектронной промышленности являются такие классические полупроводники как кремний и германий. Эти полупроводники, легированные различными химическими элементами, определяют работу многочисленных приборов, применяемых в различных областях техники. Среди химических элементов, применяемых при легировании этих полупроводников, особое место занимают элементы III и V групп периодической системы. Обладая достаточно большой растворимостью и малой энергией ионизации в кристаллах Si и Ge, эти элементы определяют электрические свойства матрицы в широкой области температур.

Сурьма, как примесь, наиболее часто применяется при легировании кремния и германия для придания материалу электронной проводимости. Энергия активации донорных уровней сурьмы в кремнии и германии составляет 30,6 и 10,0 мэВ, соответственно [1]. Достаточно большая растворимость электроактивной примеси сурьмы ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и её малая энергия активации позволяют управлять электронными свойствами матрицы в широких пределах.

Одним из главных вопросов в технологии легирования объёмных кристаллов является концентрационное распределение примеси по длине кристалла, связанное с сегрегацией легирующего элемента. Равновесный коэффициент сегрегации сурьмы при температуре кристаллизации Si и Ge составляет соответственно 0,023 и 0,003 [2]. Столь значительное отличие коэффициента сегрегации от единицы приводит к существенному градиенту концентрации примеси вдоль оси кристаллизации при выращивании из расплава. Вопросы, связанные с распределением примесей в кремнии и германии, решены в пфанновском приближении достаточно полно и освещены в литературе [3]. В кристаллах полупроводниковых твёрдых растворов решение этих вопросов находится пока на начальном этапе [2-6].

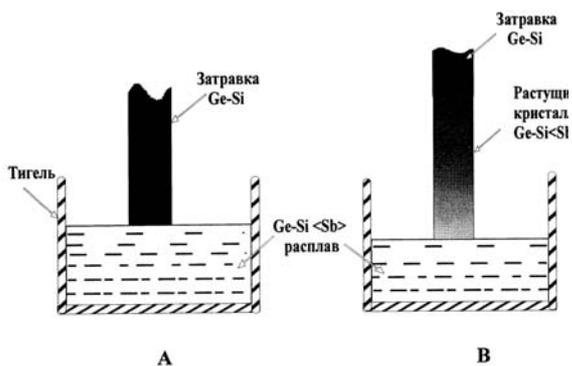


Рис.1.

Схема выращивания легированных сурьмой монокристаллов Ge-Si методом Чохральского. (А)- стартовая позиция, (В)-рост кристалла Ge-Si<Sb>.

Цель настоящей работы состояла в решении задачи распределения примеси сурьмы в слитках Ge-Si, выращенных методом Чохральского с учётом сложного характера изменения композиции расплава и коэффициента сегрегации примеси в процессе роста кристалла.

На Рис.1 представлена схема выращивания легированных монокристаллов Ge-Si методом Чохральского. Монокристаллическая затравка Ge-Si соответствующего состава приводится в соприкосновение с расплавом германия с кремнием и добавкой примеси сурьмы. Температура на фронте раздела твёрдой и жидкой фаз, а также соотношение композиций затравки и расплава определяются диаграммой состояния системы Ge-Si. По истечению стабилизационного времени (стартовая позиция А) включается механизм подъёма затравки, и выращивается монокристалл Ge-Si (этап В) с примесью сурьмы.

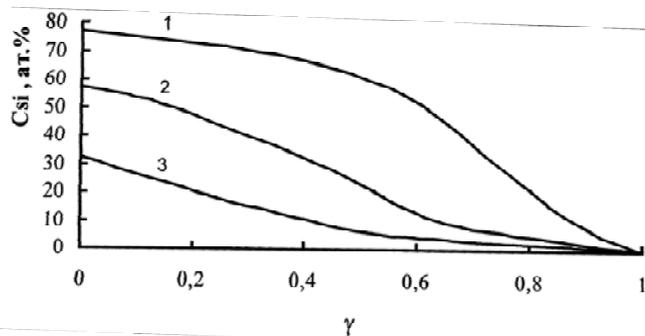
Поскольку характер распределения второго компонента Si и примеси сурьмы в растущем кристалле будут различны, рассмотрим отдельно концентрационные профили кремния и сурьмы в кристаллах. Согласно диаграмме состояния системы Ge-Si, коэффициент сегрегации кремния изменяется в зависимости от состава расплава сложным образом от 5,5 до 1. Такая зависимость не позволяет описать ход кривой концентрации Si по длине кристалла аналитическим уравнением, и он определяется следующим соотношением [6]

$$\gamma = 1 - \exp \left[- \int_{C_p}^{C_p^0} \frac{dC_p}{C_p K - C_p} \right], \quad (1)$$

здесь γ - доля закристаллизовавшегося расплава в единицах начального объёма расплава, C_p и C_p^0 концентрации кремния в расплаве в текущий и начальный моменты, K - коэффициент сегрегации кремния, зависящий от C_p .

Соотношение (1) справедливо при выполнении следующих стандартных условий: фронт кристаллизации на разделе фаз плоский, на фронте кристаллизации существует равновесие между твёрдой и жидкой фазами, диффузия компонентов в расплаве обеспечивает его однородность по всему объёму, диффузия атомов в твёрдой фазе пренебрежимо мала.

Для твёрдых растворов с известной диаграммой состояния, значение интеграла в (1) можно определить численным методом [6]. На Рис.2 представлены рассчитанные таким образом графики зависимости концентрации кремния $C_{Si}=C_p K$ в кристаллах Ge-Si от γ для трёх различных значений стартового состава расплава. Семейство кривых на Рис.2 даёт возможность определять нужные режимы получения кристаллов с



требуемой композицией и градиентом концентраций компонентов вдоль оси кристаллизации.

Рис.2.

Расчётные зависимости концентрации кремния вдоль трёх слитков Ge-Si, выращенных из расплава со стартовым составом 1)-50ат.%Si, 2)-25ат.%Si, 3)-5ат.%Si.

Нетрудно видеть, что одной из простых возможностей управления скоростью изменения C_{Si} вдоль длины кристалла является изменение поперечного сечения выращиваемого кристалла.

Вопрос концентрационного распределения сурьмы по длине кристалла решали учитывая зависимость коэффициента сегрегации примеси от состава

расплава в приближении виртуальной модели для двухкомпонентных систем. Согласно этой модели, коэффициент сегрегации сурьмы в системе $Ge_{1-x}Si_x$ меняется с составом расплава (x) линейно между соответствующими значениями в составных компонентах т.е.

$$K_{Sb}^{Ge_{1-x}Si_x} = K_{Sb}^{Ge} - x(K_{Sb}^{Ge} - K_{Sb}^{Si}). \quad (2)$$

На Рис.3 для примера представлена кривая зависимости концентрации сурьмы в расплаве C_{Sb} от γ , рассчитанная с учётом пренебрежительной малости доли примеси в твёрдой фазе по сравнению с жидкой в системе Ge-Si. Кривая относится к росту кристаллов из расплава со стартовой композицией 50ат.%Si. Здесь же представлена кривая зависимости коэффициента сегрегации примеси сурьмы от γ , рассчитанная по уравнению (2) для соответствующих значений композиции расплава по данным кривой (1) Рис.2. Начальная концентрация сурьмы в расплаве принята равной $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Данные кривых, представленные на Рис.3 позволяют определить концентрационный профиль примеси по длине кристалла Ge-Si с учётом изменения коэффициента сегрегации примеси с составом расплава. Для каждого значения γ концентрация примеси сурьмы в кристалле C_{Sb}^S определяется сопряжёнными величинами коэффициента сегрегации и концентрации примеси в расплаве по формуле $C_{Sb}^S = C_{Sb}^P \cdot K_{Sb}^{Ge-Si}$.

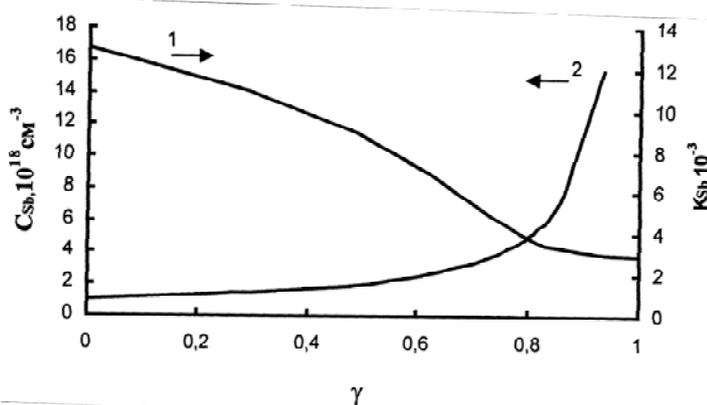


Рис.3.

Зависимости коэффициента сегрегации (кривая 1) и концентрации (кривая 2) сурьмы в расплаве с $C_p^0=50\text{ат.}\%Si$ от γ . Стрелки у кривых указывают на соответствующие оси ординат.

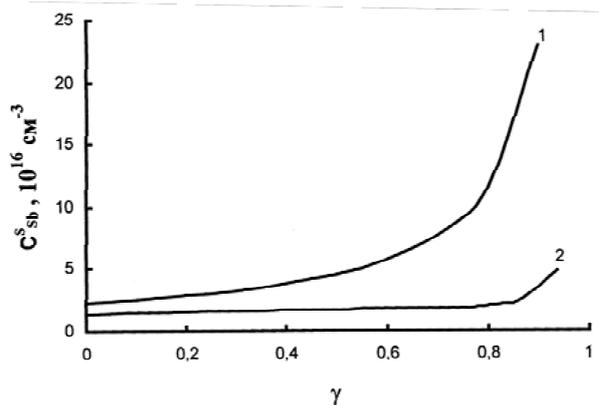


Рис.4.

Концентрационные профили примеси Sb вдоль кристалла кремния (кривая 1) и слитка Ge-Si, выращенного из расплава с $C_p^0=50\text{ат.}\%Si$ (кривая 2). В расчётах для обоих кристаллов принято, что стартовая концентрация сурьмы в расплаве составляет $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Кривая 2 рассчитана по данным Рис.3.

На Рис.4 представлена зависимость концентрации примеси сурьмы вдоль оси кристаллизации слитка Ge-Si, рассчитанная по данным кривых Рис.3. Здесь же для сравнения представлена кривая для кремния с той же исходной концентрацией примеси сурьмы в расплаве, рассчитанная по формуле Пфанна [2]. Как видно из Рис.4, скорость роста концентрации примеси по длине кристалла Ge-Si существенно меньше по сравнению с кремнием. Такое поведение объясняется ощутимым уменьшением коэффициента сегрегации сурьмы по мере обогащения расплава германием в процессе роста кристалла.

На основе вышеизложенных данных, можно сделать следующее заключение. В кристаллах твёрдых растворов Ge-Si, выращенных методом Чохральского, на скорость изменения концентрации примеси сурьмы вдоль оси кристаллизации

существенно влияет зависимость коэффициента сегрегации примеси от состава расплава. Учёт этого фактора является необходимым при решении вопросов, связанных с выращиванием кристаллов с заданным концентрационным профилем примеси сурьмы.

1. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, (1979) 416.
2. A.Barz, P.Dold, U.Kerat, S.Recha, K.W.Benz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B16** (1998) 1627.
3. В.М.Глазов, В.С.Земсков, *Физико-химические основы легирования полупроводников*, М.: Наука, (1967) 371.
4. Г.Х.Аждаров, *Известия ВУЗов России, Материалы электронной техники*, **2** (2004) 47.
5. G.Kh.Azhdarov, T.Kucukomerogly, A.Varilci, M.Altunbas, A.Kobyu, P.G.Azhdarov, *Journal of Crystal Growth*, **226** (2001) 437.
6. P.G.Azhdarov, N.A.Agaev, *Inorganic Materials*, **35** (1998) 763.

ÇOXRALSKI ÜSULU İLƏ ALINAN Ge-Si KRİSTALLARINDA Sb AŞQARININ PAYLANMASININ RİYAZİ MODELƏŞDİRİLMƏSİ

Z.M. ZEYNALOV, M.Ə. ƏKPƏROV, H.X. ƏJDƏROV

Sb aşqarının seqreqasiya əmsalının kristal alınma prosesində dəyişilməsi nəzərə alınmaqla, Çoxralski üsulu ilə alınan Ge-Si kristallarında Sb aşqarının paylanma məsələsi həll edilib. Aşqarın seqreqasiya əmsalının Ge-Si ərintisinin tərkibiylə dəyişməsi, kristallarda aşqarın konsentrasiya profilinə əhəmiyyətli təsiri göstərilib.

MATHEMATICAL MODELING OF Sb-IMPURITY DISTRIBUTION IN Ge-Si CRYSTALS GROWN BY THE CZOCHRALSKI METHOD

Z.M. ZEYNALOV, M.A. AKPEROV, G.KH. AZHDAROV

A problem of Sb-impurity distribution in Ge-Si crystals grown by the conventional Czochralski method has been solved in consideration of the changing impurity segregation coefficient during its growth. On the basis of a mathematical modeling a considerable influence of the changing of the impurity segregation coefficient on the Sb concentration profile in crystals has been shown.

Редактор:Ш.Нагиев