

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ Ga В ОДНОРОДНЫХ  
МОНОКРИСТАЛЛАХ Ge-Si, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ  
ЧОХРАЛЬСКОГО ИЗ ПОДПИТЫВАЕМОГО РАСПЛАВА**

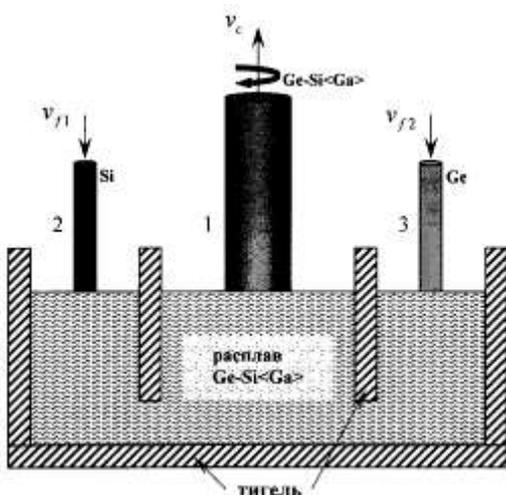
**Л.А.ГУСЕЙНЛИ, З.М.ЗЕЙНАЛОВ\*, З. А.АГАМАЛИЕВ, Г.Х.АЖДАРОВ**

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

Выполнено математическое моделирование распределения примеси галлия в однородных монокристаллах Ge-Si, выращенных методом Чохральского из расплава, подпитываемого германиевым и кремниевым слитками. Показана возможность управления в широких пределах аксиальным концентрационным профилем примеси в гомогенных кристаллах Ge-Si путём изменения соотношений скоростей кристаллизации и подпитывания расплава.

Важность исследований, направленных на изучение электроактивных примесей в полупроводниковых материалах, связана с тем, что работа многочисленных приборов, лежащих в основе современной микро- и оптоэлектронной промышленности, в подавляющем большинстве случаев определяется внедрёнными в кристалл различными рода примесями. Принимая во внимание то обстоятельство, что основными базовыми материалами современной полупроводниковой электронной промышленности являются кремний и германий, можно констатировать актуальность исследований по выращиванию легированных монокристаллов их твёрдых растворов для получения материала с требуемыми свойствами. В последние годы были достигнуты значительные успехи в деле выращивания и легирования объёмных кристаллов твёрдых растворов кремний-германий различными методами [1-10]. В стадии изучения находятся вопросы, направленные на получение кристаллов этой системы с заданным концентрационным распределением примеси в матрице [11-16]. Авторами этих работ определены закономерности изменения коэффициентов сегрегации и аксиального распределения примесей в кристаллах Ge-Si с переменным и постоянным составами, выращенных из расплава консервативными и неконсервативными методами.

В настоящей работе решены задачи концентрационного распределения примеси галлия в однородных по составу основных компонентов монокристаллах Ge-Si, выращенных методом Чохральского в режиме подпитки расплава германиевым и кремниевым стержнями. Заметим, что галлий, как мелкая акцепторная примесь, широко используется для легирования германия, кремния и их твёрдых растворов. Обладая большой растворимостью в указанных материалах, эта примесь может изменять электрические свойства матрицы в пределах нескольких порядков [16].



**Рис.1.**

Схема выращивания легированных монокристаллов твёрдых растворов германий-кремний методом Чохральского в режиме двойной подпитки расплава. 1 - растущий монокристалл; 2,3 - подпитывающие слитки из Si и Ge.

Цель работы - установление возможностей метода двойной подпитки для выращивания однородных монокристаллов системы Ge-Si с заданным составом и аксиальным концентрационным профилем примеси галлия.

Рис.1. схематически поясняет концепцию выращивания и легирования кристаллов твёрдых растворов методом Чохральского в режиме двойной подпитки расплава. С момента начала роста монокристалла из расплава Ge-Si заданного состава в него с определённой скоростью вводятся стержни из чистого кремния и германия. При соответствующем подборе соотношения скоростей подпитывания и кристаллизации расплава заданного состава концентрация основных компонентов в расплаве в процессе его кристаллизации остаётся неизменной. Это состояние обеспечивает рост однородного кристалла твёрдого раствора  $Ge_{1-x}Si_x$  в процессе всего цикла. Состав такого кристалла (x) определяется стартовым соотношением концентраций компонентов в расплаве и коэффициентами их сегрегации. В [17] в приближении полностью размешанного расплава получены следующие уравнения, удовлетворение которых обеспечивает рост однородных кристаллов твёрдых растворов из бинарного расплава, подпитываемого составными компонентам

$$C_l^{Si} = \frac{\alpha}{K_{Si}^x - 1 + \alpha + \beta} \quad \text{и} \quad C_c^{Si} = \frac{K_{Si}^x \alpha}{K_{Si}^x - 1 + \alpha + \beta}, \quad (1)$$

здесь  $C_l^{Si}$ ,  $C_c^{Si}$  - атомные доли кремния в расплаве и кристалле, соответственно;  $K_{Si}^x = C_c^{Si} / C_l^{Si}$  - равновесный коэффициент сегрегации кремния, зависящий от состава кристалла;  $\alpha$  и  $\beta$  соотношение скоростей подпитывания расплава вторым (Si) и первым (Ge) компонентами к скорости кристаллизации расплава.

Уравнения (1) показывают возможность роста полностью однородных монокристаллов твёрдых растворов при всех, остающихся постоянными, значениях параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $K_{Si}^x > 1$ .

Решение математической задачи концентрационного распределения примеси галлия в кристалле  $Ge_{1-x}Si_x$ , выращенном методом двойной подпитки расплава, проводили на основе схемы, представленной на Рис.1. Задачу решали при выполнении следующих стандартных условий: на фронте кристаллизации существует равновесное состояние между твёрдой и жидкой фазами; фронт кристаллизации плоский и перпендикулярен оси кристаллизации; диффузия примеси галлия и основных компонентов в расплаве обеспечивают однородность жидкой фазы по всему объёму; диффузия атомов Ga, Ge и Si в твёрдой фазе пренебрежимо мала.

Введём следующие обозначения:  $V_l^0$ ,  $V_l$  - объёмы расплава в тигле в начальном и текущий моменты;  $V_c$  - объём кристаллизующегося расплава в единицу времени;  $V_{Si}$ ,  $V_{Ge}$  - объёмы подпитывающих слитков из кремния и германия, вводимые в расплав в единицу времени;  $C_l^{0,im}$ ,  $C_l^{im}$  - концентрации примеси в расплаве в начальный и текущий моменты;  $C_c^{im}$  - концентрация примеси в растущем кристалле;  $C^{im}$  - общее количество примеси в расплаве;  $K_{im}^x = C_c^{im} / C_l^{im}$  - равновесный коэффициент сегрегации примеси, зависящий от состава кристалла (x). С принятыми обозначениями имеем

$$C_l^{im} = \frac{C^{im}}{V_l}, \quad \frac{dC_l^{im}}{dt} = \frac{\dot{C}^{im}V_l - \dot{V}_l C_l^{im}}{V_l^2} = \frac{\dot{C}^{im} - \dot{V}_l C_l^{im}}{V_l}. \quad (2)$$

По условию задачи считаем, что  $V_{Si}$ ,  $V_{Ge}$  и  $V_c$  не зависят от времени, и тогда

$$V_l = V_l^0 - (V_c - V_{Si} - V_{Ge})t, \quad \dot{V}_l = -V_c + (V_{Si} + V_{Ge}), \quad \dot{C}^{im} = -V_c C_l^{im} K_{im}^x. \quad (3)$$

С учётом (3) из уравнения (2) после разделения переменных и интегрирования, имеем

$$\frac{V_c - V_{Si}}{V_c - V_c K_{im}^x - V_{Si}} \int_{C_l^{0,im}}^{C_l^{im}} \frac{dC_l^{im}}{C_l^{im}} = \int_0^t \frac{dt(V_c - V_{Ge} - V_{Si})/V_l^0}{[1 - (V_c - V_l)/V_l^0]} \quad (4)$$

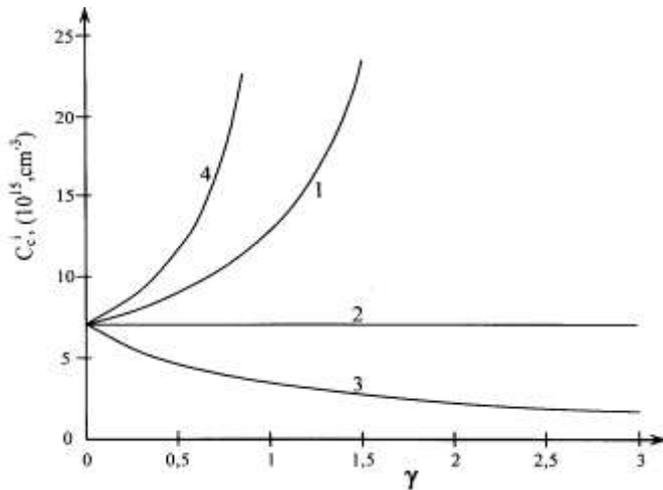
Введём обозначения -  $\gamma = V_c t / V_0$ ,  $\alpha = V_{Si} / V_c$ ,  $\beta = V_{Ge} / V_c$ , и после несложных преобразований и решения интегралов в уравнении (4) получим

$$C_c^{im} = C_l^{im} K_{im}^x = C_l^{0,im} K_{im}^x [1 - \gamma(1 - \alpha - \beta)]^{\frac{(K_{im}^x + \alpha + \beta - 1)}{(1 - \alpha - \beta)}} \quad (5)$$

Уравнение (5) математически описывает концентрационное распределение примеси вдоль однородного по составу основных компонентов кристалла твёрдого раствора, выращенного методом двойной подпитки расплава, при известных значениях  $C_l^{0,im}$ ,  $K_{im}^x$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ .

На Рис.2. для примера представлены характерные кривые аксиальной концентрации примеси галлия в кристалле  $Ge_{0,8}Si_{0,2}$ , выращенном из расплава в режиме двойной подпитки. Расчёты проведены по уравнению (5) для четырёх различных режимов подпитывания и кристаллизации расплава, обеспечивающих рост кристалла с составом  $Ge_{0,8}Si_{0,2}$ . Начальная концентрация примеси галлия в расплаве для всех случаев принята равной  $C_l^{0,Ga} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Значение коэффициента сегрегации галлия -  $K_{im}^x = C_c^{im} / C_l^{im}$ , соответствующее заданному составу кристалла, определили из данных [16], согласно которым коэффициент сегрегации примеси галлия изменяется линейно с концентрацией кремния в кристалле между

значениями в германии ( $K_{Ga}^0 = 0,087$ ) и кремнии ( $K_{Ga}^1 = 0,008$ ). Значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , определённые из условия роста однородного кристалла с составом  $Ge_{0,8}Si_{0,2}$  по уравнению (1), представлены в подрисуночной записи.



**Рис.2.**

Концентрационный профиль примеси галлия в монокристалле  $Ge_{0,8}Si_{0,2}$ , выращенном из расплава методом двойной подпитки (кривые 1-3) и из расплава, подпитываемого кремнием (кривая 4).  
1-  $\alpha + \beta = 0,5$ ,  $\alpha = 0,173$ ; 2-  $\alpha + \beta = 1$ ,  $\alpha = 0,2$ ; 3-  $\alpha + \beta = 2$ ,  $\alpha = 0,254$ ; 4-  $\alpha = 0,154$ ,  $\beta = 0$ ;  
 $C_l^{0,Ga} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $K_{Ga}^{0,2} = 0,071$ .

Как видно из Рис.2, в случае двойной подпитки расплава возникает возможность, позволяющая управлять не только величиной, но и знаком градиента концентрации примеси в кристалле путём соответствующего изменения параметров  $\alpha$  и  $\beta$ . При этом соответствующие значения этих параметров должны удовлетворять уравнению (1) для заданного состава основных компонентов кристалла. В частном случае метода двойной подпитки расплава, когда  $\beta = 0$  (кривая 4), что соответствует подпитыванию расплава только кремнием, имеет место непрерывный рост концентрации примесей галлия по длине кристалла вплоть до его конечной части. Очевидно, что управление градиентом концентрации примеси по длине кристалла при заданном значении  $\alpha$  здесь можно осуществить только изменением диаметра растущего кристалла.

Представленные на рисунке примеры демонстрируют, возможность метода двойной подпитки расплава для получения однородных кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x$  с заданным градиентом концентрации примеси, включая его равенство нулю.

На основе вышеизложенного материала, можно сделать следующее заключение. Метод Чохральского в режиме непрерывной подпитки расплава Ge-Si составными компонентами может успешно применяться для получения легированных кристаллов твёрдых растворов Ge-Si с заданным однородным составом основных компонентов и аксиальным распределением примеси галлия.

1. I.Yonenaga, *J. Crystal Growth*, **274** (2005) 91.
2. I.Yonenaga, *J. Crystal Growth*, **198/199** (1999) 404.
3. I.Yonenaga, *J. Crystal Growth*, **226** (2001) 47.
4. G.Kh.Azhdarov, T.Kucukomeroglu, A.Varilci et. al., *J. Crystal Growth*, **226** (2001) 437.
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. K.Kadakura, Y.Takano, *J. Crystal Growth*, **171** (1997) 56.
8. I.Yonenaga, T.Ayuzava, *J. Crystal Growth*, **297** (2006) 14.
9. K.Nakajima, S.Kodama, S.Miyashita et. al., *J. Crystal Growth*, **205** (1999) 270.
10. T.A.Campbell, M.Schweizer, P.Dold et. al., *J. Crystal Growth*, **226** (2001) 231.
11. A.Barz, P.Dold, U.Kerat et. al., *J. Vac.Sci.Technol. B., Microelectron Nanometer Struct.*, **16** (1998) 1627.
12. I.Yonenaga, T.Ayuzava, *J. Crystal Growth*, **297** (2006) 14.
13. Bok-Cheol Sim, Kwang Kim, Hong-Woo Lee, *J. Crystal Growth*, **290** (2006) 665.
14. З.М.Захрабекова, З.М.Зейналов, В.К.Кязимова, Г.Х.Аждаров, *Неорганические материалы*, **43** (2007) 5.
15. V.K.Kyazimova, Z.M.Zeynalov, Z.M.Zakhrabekova, G.Kh.Azhdarov, *Crystallography Reports*, **51** (2006) 192.
16. G.Kh.Azhdarov, Z.M.Zeynalov, L.A.Huseynli, *Crystallography Reports*, **54** (2009) 159.
17. Г.Х.Аждаров, С.М.Багирова, К.Н.Мамедов, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIII** №2 (2003) 35.

**QİDALANDIRILAN ƏRİNTİDƏN ÇOXRALSKI ÜSULU İLƏ GÖYƏRDİLƏN BİRCİNSLİ Ge Si MONOKRİSTALLARINDA Ga AŞQARININ PAYLANMASI**

L.A.HÜSEYNLİ, Z.M.ZEYNALOV, Z.Ə.AĞAMALIYEV, H.X.ƏJDƏROV

Silisium və germanium ilə qidalanan ərintidən Çoxralski üsulu ilə alınan germanium silisium bərk məhlul kristallarında qallium aşqarının paylanmasının riyazi modelləşdirilməsi aparılıb. Göstərilib ki ərintinin kristallaşma və silisium və germanium ilə qidalanma sürətlərinin nisbətini idarə etməklə bircinsli Ge Si kristallarında qallium aşqarının aksial konsentrasiyasını geniş intervalda idarə etmək olar.

**DISTRIBUTION OF Ga IMPURITY IN UNIFORM Ge-Si SINGLE CRYSTALS GROWN FROM THE FEEDED MELT BY CZOCHRALSKY METHOD**

L.A. GUSEYNLI, Z.M. ZEYNALOV, Z.A. AGAMALIYEV, G.Kh. AZHDAROV

A mathematical modeling of Ga impurity distribution in uniform germanium-silicon single crystals grown by Czochralski method using germanium and silicon source rods has been carried out. It has been shown that the axial concentration profile of the impurity in uniform Ge-Si crystals could have been controlled in a wide range by changing of the crystallization and feeding of the melt rates ratio.

Редактор: М.Алиев