

УДК 546.28-121

МОДЕЛЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ЗОННОЙ ПЛАВКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ InAs–GaAs

© 2019 г. З. А. Агамалиев¹, М. А. Рамазанов¹, Г. Х. Аждаров^{2, *}

¹Бакинский государственный университет, Азербайджан, AZ 1143 Баку, ул. З. Халилова, 23

²Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 113

*e-mail: zangi@physics.ab.az

Поступила в редакцию 22.02.2018 г.

После доработки 13.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Даны концепция и теоретическая основа нового модифицированного метода зонной плавки для выращивания монокристаллов полупроводниковых твердых растворов с использованием затравок составных компонентов. В приближении полностью размешанного расплава решена задача концентрационного распределения компонентов по длине кристаллов системы InAs–GaAs, выращенных при различных технологических параметрах, таких как длина расплавленной зоны, материал исходных затравок и макрооднородных стержней твердых растворов. Анализ полученных результатов определяет оптимальные условия для выращивания монокристаллов с заданными однородным и градиентным составами во всем ряду непрерывных твердых растворов InAs–GaAs. Показана перспективность модифицированного метода зонной плавки для выращивания монокристаллов полупроводниковых твердых растворов.

Ключевые слова: монокристалл, материалы затравок, распределение компонентов

DOI: 10.1134/S0002337X19030011

ВВЕДЕНИЕ

Научная значимость и перспективность масштабного практического использования полупроводниковых твердых растворов ставят технологические задачи по выращиванию их объемных монокристаллов в разряд приоритетных. Это обстоятельство мотивирует исследования, направленные на совершенствование и модификацию существующих методов, а также на создание новых методов выращивания и легирования монокристаллов твердых растворов [1–10].

В настоящей работе представлены концепция и теоретическая основа выращивания монокристаллов полупроводниковых твердых растворов новым модифицированным методом зонной плавки с использованием затравок составных компонентов, а также результаты математического моделирования концентрационного распределения компонентов в кристаллах системы InAs–GaAs, выращенных этим методом при различных технологических параметрах.

Цель работы — создание модели модифицированного метода зонной плавки твердых растворов с использованием затравок составных компонентов для выращивания монокристаллов с заданными однородным и градиентным составами.

КОНЦЕПЦИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для примера рассмотрим известную систему твердых растворов InAs–GaAs. Составные компоненты этой системы растворяются друг в друге при любых соотношениях. На рис. 1 представлены концептуальные схемы выращивания кристаллов InAs–GaAs с использованием затравок из InAs (A) и GaAs (B). В обоих случаях в тигель цилиндрической формы закладываются предварительно изготовленные стержни с соответствующими составами и размерами. В случае с монокристаллической затравкой из менее тугоплавкого компонента InAs (рис. 1A, а) в тигле над затравкой последовательно размещаются стержень из поликристаллического InAs и предварительно изготовленный макрооднородный подпитывающий стержень из $(1-x)\text{InAs} \cdot x\text{GaAs}$ с заданным x . В условиях вакуума проводится расплавление стержня из InAs, расположенного непосредственно над затравкой (рис. 1A, б). Рост кристалла идет на затравке с момента включения механизма перемещения нагревателя относительно тигля и продолжается до полной перекристаллизации подпитывающего стержня $(1-x)\text{InAs} \cdot x\text{GaAs}$. Длина зоны расплава Z , до момента образования конечной расплавленной зоны (рис. 1A, в), поддерживается постоянной. Заметим, что в отличие от традиционного

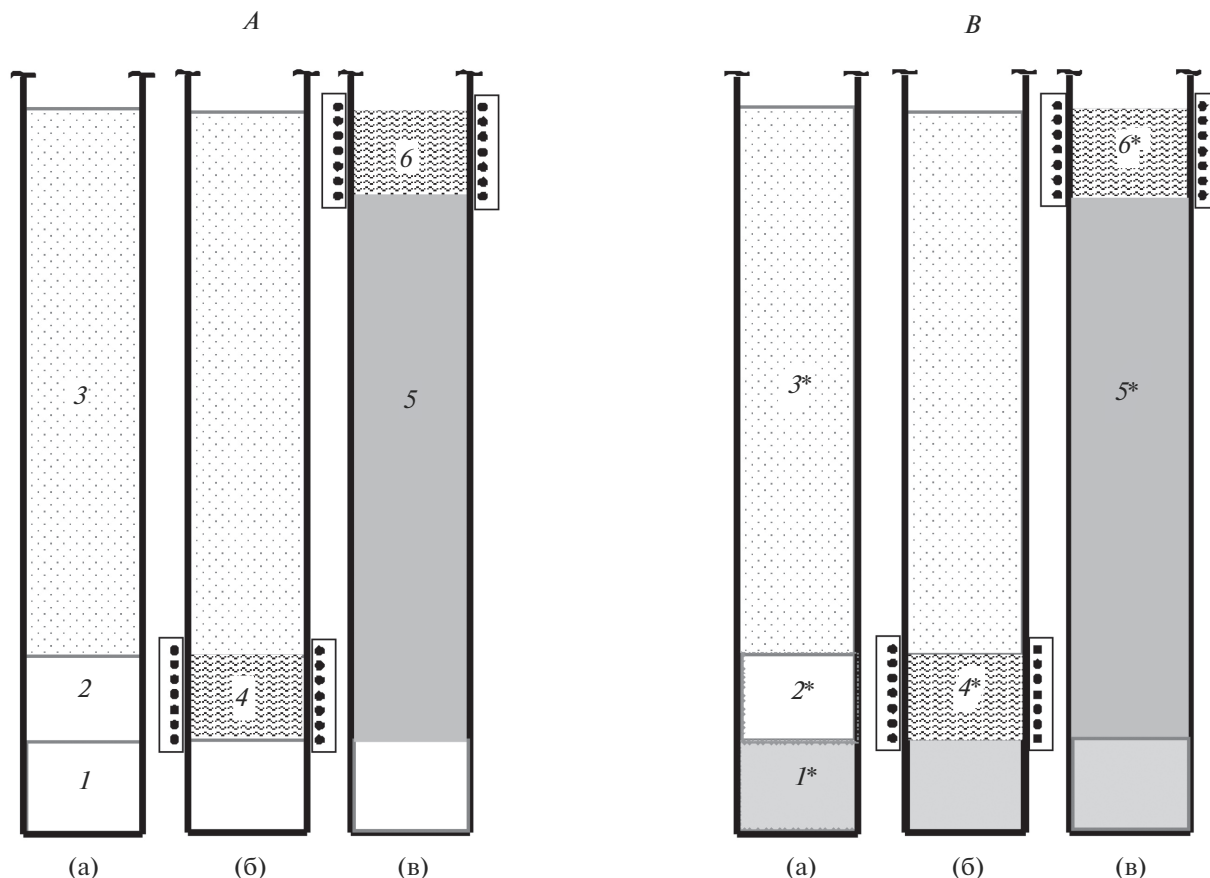


Рис. 1. Схемы выращивания кристаллов InAs–GaAs модифицированным методом зонной плавки с использованием затравок из InAs (А) и GaAs (В): а – порядок загрузки тигля стержнями исходных материалов, б – предстартовый момент кристаллизации первичной расплавленной зоны длиной Z , в – момент образования финальной расплавленной зоны длиной Z ; 1, 1* – затравки из InAs и GaAs соответственно; 2, 2* – InAs- и GaAs-стержни соответственно; 3, 3* – стержни $(1-x)\text{InAs} \cdot x\text{GaAs}$; 4, 4* – стартовые расплавленные зоны из InAs и $(1-x^*)\text{InAs} \cdot x^*\text{GaAs}$ соответственно; 5, 5* – растущие монокристаллы InAs–GaAs; 6, 6* – финальные расплавленные зоны длиной Z .

метода зонной плавки здесь стартовый материал расплавленной зоны идентичен с таковым затравки. Это обстоятельство решает проблему затравки, необходимой для получения монокристаллов InAs–GaAs с различным составом путем использования затравки из InAs.

Для выращивания монокристаллов InAs–GaAs с использованием затравки из более тугоплавкого компонента GaAs (рис. 1В, а) в тигель над затравкой закладываются макрооднородные стержни с составами $(1-x^*)\text{InAs} \cdot x^*\text{GaAs}$ и $(1-x)\text{InAs} \cdot x\text{GaAs}$. Стержень, размещенный непосредственно над затравкой, служит для создания начальной расплавленной зоны длиной Z (рис. 1В, б). Его состав x^* определяем из диаграммы равновесного фазового состояния системы InAs–GaAs, который равен составу расплава, находящегося в фазовом равновесии с верхним подпитывающим стержнем с заданным x . В стартовый момент кристаллизации расплава температура на границах расплава с затравкой и верхним стержнем равна температуре

ликвидуса твердого раствора $(1-x^*)\text{InAs} \cdot x^*\text{GaAs}$. Как и в случае с использованием затравки из InAs, длина зоны расплава в процессе перекристаллизации верхнего стержня поддерживается неизменной вплоть до образования финальной расплавленной зоны (рис. 1В, в).

Отметим, что в работе [9] с использованием затравки из более тугоплавкого компонента были успешно выращены монокристаллы Ge–Si переменного состава из расплавов с различным содержанием Si.

Задачу аксиального распределения компонентов в кристаллах твердых растворов, выращенных модифицированным методом зонной плавки, решали в приближении полностью размешанного расплава [11].

Введем следующие обозначения: L – общая длина исходных стержней над затравкой; Z , ℓ – длины расплавленной зоны и перекристаллизованной части материала от затравки соответ-

ственно; V_m^0 и V_m — объемы расплавленной зоны в начальный и текущий моменты; C — общая концентрационная доля молекул второго компонента (GaAs) в расплаве; C_m^0 — концентрационная доля GaAs в расплавленной зоне в начальный момент; C_c, C_i, C_m — концентрационные доли атомов GaAs в растущем кристалле, подпитывающем стержне (рис. 1) и в расплавленной зоне соответственно; V_c — объем расплава кристаллизующийся в единицу времени; V_i — объем подпитывающего стержня, расплавляющийся в единицу времени; $K = C_c/C_m$ — равновесный коэффициент сегрегации GaAs.

В принятых обозначениях имеем:

$$C_m = \frac{C}{V_m}, \quad (1)$$

$$\frac{dC_m}{d\tau} = \frac{\dot{C}V_m - \dot{V}_m C}{V_m^2} \text{ и } V_m = V_m^0 - (V_c - V_i)\tau.$$

По условию задачи считаем, что до момента образования финальной расплавленной зоны значения параметров Z и V_i остаются неизменными; в процессе всего технологического цикла перекристаллизации материала V_c не зависит от времени. В этом случае на участке длиной $L-Z$ при использовании затравки из InAs (рис. 1А) справедливы следующие уравнения:

$$V_m = V_m^0, \quad C_m^0 = 0, \quad (2)$$

$$V_i = V_c \text{ и } \dot{C} = V_i C_i - V_c C_m K.$$

Учитывая уравнения (2), из (1) после ряда преобразований и интегрирования имеем:

$$\int_0^{C_m} \frac{dC_m}{C_i - C_m K} = \frac{V_c \tau}{V_m^0} = \frac{l}{Z}. \quad (3)$$

Для случая с использованием затравки из GaAs (рис. 1В) до момента образования конечной расплавленной зоны

$$V_m = V_m^0, \quad V_i = V_c, \quad \dot{C} = 0, \quad (4)$$

$$C_m = C_m^0 \text{ и } C_c = C_m^0 K^* = C_i.$$

Здесь K^* — коэффициент сегрегации GaAs, соответствующий исходному составу расплава с $C_m^0 = x^*$. Согласно уравнению (4), до начала образования конечной расплавленной зоны имеет место рост полностью однородного кристалла InAs—GaAs с составом, аналогичным составу исходного подпитывающего слитка.

С момента образования конечной расплавленной зоны при использовании затравки как из первого, так и из второго компонентов системы InAs—GaAs имеем:

$$V_m = V_m^0 - V_c \tau, \quad \dot{V}_m = -V_c, \quad \dot{C} = -V_c C_m K. \quad (5)$$

С учетом (5) из (1) после ряда преобразований и интегрирования получим

$$\int_{C_m^0}^{C_m} \frac{dC_m}{C_m^0 - C_m K} = \ln \frac{V_m^0}{V_m^0 - V_c \tau}. \quad (6)$$

Здесь C_m^0 — концентрационная доля InAs в расплаве в момент образования финальной расплавленной зоны длиной Z . Обозначив длину и долю закристаллизованной части расплава конечной зоны ($V_c \tau/V_m^0$) в момент τ соответственно символами l^* и γ , запишем (6) в следующем виде:

$$\gamma \equiv \frac{l^*}{Z} = 1 - \exp \left[- \int_{C_m^0}^{C_m} \frac{dC_m}{C_m K - C_m} \right]. \quad (7)$$

Пары уравнений (3), (7) и (4), (7) определяют аксиальное концентрационное распределение компонентов в кристаллах InAs—GaAs, выращенных модифицированным методом зонной плавки с использованием затравок из первого и второго компонентов соответственно.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ InAs—GaAs И УСЛОВИЯ РОСТА ИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Расчет концентрационного распределения компонентов по длине кристаллов требует решения интегралов в уравнениях (3) и (7), в которые входит коэффициент сегрегации K , зависящий от C_m . В рассматриваемой системе K изменяется с составом расплава сложным образом и в широких пределах: от ~ 20.4 при $C_m \rightarrow 1$ до ~ 1 при $C_m \rightarrow 0$ [12]. В этом случае интегралы в (3) и (7) вычисляются путем определения сопряженных значений K в соответствующих интервалах изменения C_m по данным диаграммы равновесного фазового состояния системы.

На рис. 2 представлены характерные кривые концентрационного распределения GaAs по длине кристаллов InAs—GaAs, выращенных модифицированным методом зонной плавки с использованием затравок из InAs и GaAs. Расчеты проведены для пяти различных значений C_i исходного подпитывающего стержня InAs—GaAs при длине расплавленной зоны $Z = 0.1L$. Кривые, относящиеся к использованию затравки из InAs (рис. 2а), рассчитаны из уравнений (3) и (7) с учетом соотношения $C_c = C_m K$. Как видно из рис. 2а, в начальной части всех кристаллов имеет место резкое возрастание аксиальной концентрации GaAs,

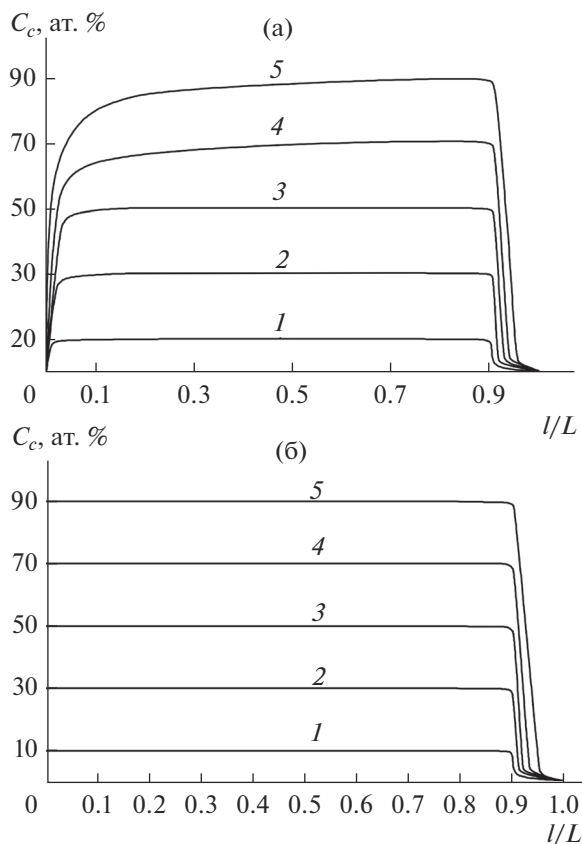


Рис. 2. Расчетные кривые концентрационного распределения GaAs по длине кристаллов InAs–GaAs, выращенных с использованием затравок из InAs (а) и GaAs (б) при $Z = 0.1L$: кривые 1–5 отвечают значениям $C_i = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ и 0.9 соответственно.

затем, по мере дальнейшего роста кристалла, достигается насыщение, при котором $C_c \approx C_i$. Протяженность начального участка с растущей концентрацией GaAs зависит от состава исходного подпитывающего слитка C_i , значения K и скорости его изменения с составом расплавленной зоны. Стоит обратить внимание на достаточно быстрый переход кривых 1–3 в область плато, свидетельствующий о росте однородных кристаллов InAs–GaAs на достаточно большой длине.

Кривые для случая с GaAs-затравкой (рис. 2б) рассчитаны из уравнений (4) и (7) для участков от затравки до конечной расплавленной зоны и после ее образования соответственно. Как видно, здесь для всех пяти значений C_i , с момента начала кристаллизации до образования финальной расплавленной зоны, идет рост полностью однородных кристаллов с концентрацией GaAs, равной соответствующему значению C_i .

Концентрационное распределение GaAs в конечной зоне при использовании затравок как из InAs, так и из GaAs для рассмотренных случаев

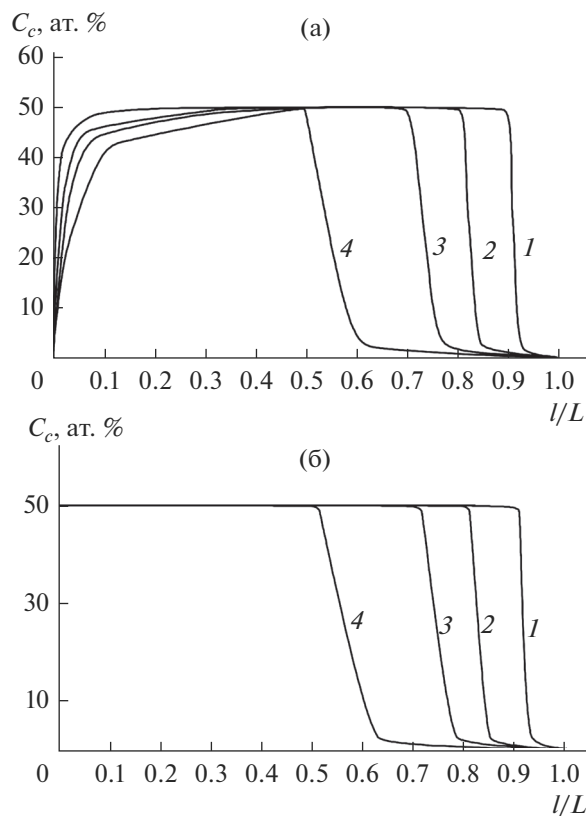


Рис. 3. Концентрационные профили GaAs в кристаллах InAs–GaAs, выращенных с использованием затравок из InAs (а) и GaAs (б) при $C_i = 0.5$: кривые 1–4 соответственно для $Z = 0.1, 0.2, 0.3$ и $0.5L$.

идентично для соответствующих значений C_i подпитывающих стержней. На этом участке все кривые демонстрируют крутой спад концентрации GaAs по длине кристалла от $C_c \approx C_i$ до $C_c \approx 0$.

На рис. 3 представлены расчетные кривые концентрационного распределения молекул GaAs вдоль кристаллов InAs–GaAs, выращенных с использованием затравок из InAs (а) и GaAs (б) при четырех различных значениях длины расплавленной зоны Z . Для примера, в расчетах состав всех подпитывающих слитков принят $C_i = 0.5$. Как видно из рис. 3, операционный параметр Z существенно влияет на перераспределение компонентов при зонной перекристаллизации исходного стержня InAs–GaAs заданного состава. При этом длины как однородной, так и неоднородной по составу частей слитка определяются величиной Z расплавленной зоны.

Семейства кривых на рис. 2 и 3 наглядно демонстрируют потенциал модифицированного метода зонной плавки с использованием затравок составных компонентов для получения монокристаллов InAs–GaAs с требуемыми однородным и переменным составами во всем ряду непрерывных твердых растворов. При этом целенаправ-

ленное математическое моделирование концентрационных профилей компонентов в кристаллах дает возможность оценить оптимальные технологические параметры (Z , C_i , материал заправки InAs/GaAs) для получения твердых растворов с конкретными параметрами.

Задачи по определению условий и режимов кристаллизации расплава, обеспечивающих рост монокристаллов твердых растворов, решаются следующим образом. Известно, что специфической особенностью технологии твердых растворов является то, что их монокристалличность обеспечивается только при достаточно малых скоростях роста кристалла [1, 7]. Например, для концентрированных твердых растворов Ge–Si скорость роста монокристаллов более чем на два порядка ниже скорости роста их составных компонентов [7]. Связано это с явлением концентрационного переохлаждения расплава вблизи зоны основного фронта кристаллизации. Возникает оно в результате существенной сегрегации компонентов в процессе кристаллизации расплава и является причиной нарушения монокристалличности растущего твердого раствора. Критическая скорость v_c , выше значения которой происходит поликристаллизация растущего кристалла, может быть оценена с помощью следующей известной формулы Тиллера, заимствованной из [5]:

$$v_c = \frac{D \nabla \Theta k}{\nabla T_\ell x(k-1)} \quad (k > 1). \quad (8)$$

Здесь $\nabla \Theta$ – аксиальный градиент температуры в расплаве; ∇T_ℓ – наклон кривой ликвидуса при соответствующем составе расплава, D – коэффициент диффузии GaAs в расплаве, k – коэффициент сегрегации GaAs, x – доля GaAs в кристалле. Согласно (8), для любой заданной системы технологическим параметром, определяющим критическую скорость v_c , является аксиальный градиент температуры в расплаве $\nabla \Theta$ у фронта кристаллизации. Увеличивая этот параметр, удается преодолеть концентрационное переохлаждение при практически приемлемых скоростях роста монокристаллов, удовлетворяющих условию $v < v_c$. Для обеспечения монокристалличности твердых растворов InAs–GaAs, выращенных рассмотренным методом, необходимо применение таких технологических режимов, при которых в процессе выращивания кристалла скорость его роста на участках как с переменным, так и с однородным составами (рис. 2 и 3) не будет превышать соответствующие значения v_c , оцениваемые по (8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа данных математического моделирования концентрационных профилей компонентов в кристаллах системы InAs–GaAs, выращенных новым модифицированным методом зон-

ной плавки, определяют оптимальные условия для получения монокристаллов с заданными однородным и градиентным составами во всем ряду непрерывных твердых растворов InAs–GaAs и указывают на перспективность метода для выращивания монокристаллов полупроводниковых твердых растворов с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schilz J., Romanenko V.N. Bulk Growth of Silicon-Germanium Solid Solutions // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 1995. V. 6. P. 265–278. doi 10.1007/BF00125881
2. Adachi S., Ogata Y., Koshikawa N. et al. Homogeneous SiGe Crystals Grown by Using the Traveling Liquidus-Zone Method // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. № 3–4. P. 372–377. doi 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.007
3. Azhdarov G.Kh., Zeynalov Z.M., Agamaliyev Z.A., Kyzimova A.I. Growth of Single Crystals Solid Solutions by Double Feeding of the Melt Method // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 4. P. 716–719. doi 10.1134/s1063774510040309
4. Azhdarov G.Kh., Kucukomeroglu T., Varilci A. et al. Distribution of Components in Ge–Si Bulk Single Crystals Grown under the Continuous Feeding of the Melt with the Second Component (Si) // J. Cryst. Growth. 2001. V. 226. P. 437–442. doi 10.1016/S0022-0248(01)01270-2
5. Yonenaga I. Growth and Fundamental Properties of SiGe Bulk Crystals // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. 91–98. doi 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.071
6. Захрабекова З.М., Зейналов З.М., Кязимова В.К., Аждаров Г.Х. Сегрегация примесей Al и In в кристаллах $(1-x)\text{Ge} \cdot x\text{Si}$ // Неорган. материалы. 2007. Т 43. № 1. С. 5–9. doi 10.1134/S0020168507010025
7. Аждаров Г.Х., Агамалиев З.А., Исламзаде Э.М. Гибридный метод выращивания однородных монокристаллов полупроводниковых твердых растворов // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 489–493. doi 10.1134/S1063774514020059
8. Agamaliyev Z.A., Islamzade E.M., Azhdarov G.Kh. Modeling the Distribution of Ga and Sb Impurities in Ge–Si Single Crystals Grown by Double Feeding of the Melt: Growth Conditions for Homogeneous Single Crystals // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 327–330. doi 10.1134/S1063774516020024
9. Nakajima K., Kusunoki T., Azuma Y. et al. Compositional Variation in Si-Rich SiGe Single Crystals Grown by Multi-Component Zone Melting Method Using Si Seed and Source Crystals // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 373–381. doi 10.1016/S0022-0248(02)00940-5
10. Mullin J.B. Progress in the Melt Growth of III–V Compounds // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 578–592. doi 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.036
11. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 371 с.
12. Аждаров П.Г., Кязимова В.К., Акперов М.А., Алекперов А.И. Условия роста полностью однородных монокристаллов твердых растворов InAs–GaAs методом двойной подпитки расплава // Trans. Natl. Acad. Sci. Az. 2012. Т. 32. № 2. С. 21–24.