

## Content distribution control along the binary solid solution single crystals grown by Chokhralsky method using feeding alloys when the crucible is a truncated cone

V. I. Tahirov, T. G. Jafarov, E. N. Qakhramanov  
Sumqait State University, Republic of Azerbaijan

*It has been found the distribution of contents along the single crystals of binary solid solutions grown by Chokhralsky method using feeding alloys and a truncated cone crucible. The feeding alloy and the grown crystal cylinders with their starting parts in the form of identical paraboloids of revolution. The distribution is found by solving the continuity equation for the matter flow of the second component during crystallization using different initial and boundary conditions. The results have been tested on the Ge—Si solid solutions.*

УДК 621.383

## Получение монокристаллов бинарных твердых растворов со ступенчатым распределением состава и примеси

У. В. Тагиров, Н. Ф. Гахраманов, А. Р. Ибрагимова  
Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Республика Азербайджан

*Предложен новый метод получения монокристаллов бинарных твердых растворов со ступенчатым распределением состава вытягиванием из расплава с применением подпитывающего слитка. Подпитывающий слиток и выращенный кристалл имеют форму цилиндра с одинаковым начальным участком в виде параболоида вращения. Площади поперечного сечения и скорости перемещения цилиндрических участков подпитки и кристалла выбираются различными. Для получения каждой новой ступени распределения изменяется отношение скоростей, и оно поддерживается постоянным до конца данного режима. Число ступеней можно выбирать произвольно в зависимости от желания экспериментатора. Предложенный метод разработан в случае цилиндрического тигля на основе анализа решений уравнения непрерывности потока вещества второго компонента при кристаллизации для различных начальных условий. В полупроводниковой технике метод также с успехом может быть использован для легирования монокристаллов различными примесями в разной степени. Метод применен к системе твердых растворов германий—кремний.*

Твердые растворы, широко применяемые в твердотельной микроэлектронике, обычно обладают сильной сегрегацией при кристаллизации, что не только нарушает монокристалличность при росте кристалла, но и затрудняет получение однородных кристаллов вообще. Все это еще больше усложняется при их легировании. В то же время для практических целей чаще всего требуются монокристаллы с различным постоянным распределением состава. В литературе приводится много вариантов получения монокристаллов бинарных твердых растворов постоянного состава [1—4]. В настоящей работе разработан новый метод, позволяющий получать совершенные монокристаллы бинарных твердых растворов с одновременным ступенчатым распределе-

нием состава и концентрации легирующей примеси. Метод применен к системе твердых растворов Ge—Si. Для обоснования предложенного метода будем исходить из анализа решений уравнения непрерывности потока вещества второго компонента, полученных при различных начальных и граничных условиях. При решении задачи геометрическая форма тигля играет существенную роль. Тигли могут иметь форму полусферы, цилиндра и усеченного конуса. Все эти формы могут быть использованы успешно, однако в случае цилиндрического тигля математический аппарат сильно упрощается, вследствие чего здесь будет использоваться цилиндрический тигель.

В работах [4, 5] показано, что для получения совершенных монокристаллов бинарных твердых растворов необходимо медленное увеличение концентрации второго компонента от нуля до требуемой величины, которая в дальнейшем поддерживается постоянной. Это условие обеспечивается применением подпитывающего слитка постоянного состава цилиндрической формы, начало которого имеет форму параболоида вращения (рис. 1, а). Выращиваемый вытягиванием из расплава монокристалл имеет такую же форму (см. рис. 1, б).

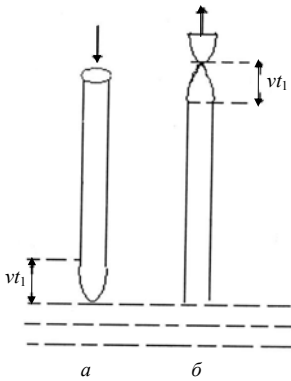


Рис. 1. Выращивание монокристаллов цилиндрической формы:

а — с начальной формы параболоида вращения;  
б — вытягиванием из расплава

Если предположить, что: отсутствует обмен вещества между жидкой и твердой фазами путем диффузии; расплав хорошо смешивается; испарением вещества при температуре кристаллизации можно пренебречь, то уравнение непрерывности будет иметь следующий вид [4]:

$$\dot{C}_3(t) + P(t)C_3(t) = Q(t), \quad (1)$$

где  $C_3$  — концентрация второго компонента в расплаве;

$\dot{C}_3(t)$  — ее первая производная по времени;

$P$  и  $Q$  выражаются следующими формулами:

$$P(t) = \frac{\dot{V}_1(t) + k\dot{V}_2(t)}{V_3(t)}; \quad Q(t) = \frac{\dot{V}_1(t)C_1(t)}{V_3(t)}; \quad k = \frac{C_2}{C_3}.$$

Здесь и в дальнейшем параметры с индексами 1, 2, 3 относятся к подпитке, выращиваемому кристаллу и расплаву, соответственно;

$V_1(t)$  — объем подпитки, израсходованный до момента времени  $t$ ;

$V_2$  — объем кристалла, выращенный за тот же период;

$V_3(t)$  — объем расплава в момент  $t$ ;

$k$  — коэффициент распределения.

Уравнение (1) имеет следующее общее решение [6]:

$$C_3(t) = \exp(-\int P(t) dt) \left\{ \int Q(t) \exp(\int P(t) dt) dt + A \right\}, \quad (2)$$

где  $A$  — постоянная интегрирования, которая определяется из начальных (или граничных) условий.

Процесс получения монокристалла со ступенчатым распределением состава состоит из непрерывных этапов, число которых равно числу ступеней.

**I этап.** Начальный этап одновременно создает условия для выращивания монокристалла твердого раствора и обеспечивает достижение минимального постоянного состава. Здесь удобнее, чтобы геометрии кристалла и подпитки были одинаковы. В этом случае скорости перемещения и площади поперечных сечений подпитки и кристалла равны ( $v_1 = v_2 = v$ ;  $s_1 = s_2 = s$ ). Тогда объем можно выразить так:

$$V_1 = \frac{1}{2} \pi r_{10}^2 h_1 \cdot \frac{t^2}{t_1} = V_{n.b} \cdot \frac{t^2}{t_1^2};$$

$$V_2 = \frac{1}{2} \pi r_{20}^2 h_1 \cdot \frac{t^2}{t_1^2} = V_{n.b} \cdot \frac{t^2}{t_1^2}; \quad (3)$$

$$V_3(t) = V_3(0) = \text{const},$$

где  $r_{10} = r_{20}$  — радиусы кристалла и подпитки;

$h_1$  — высота параболоида вращения;

$V_{n.b}$  — объем параболоида вращения;

$t, v = h_1$ .

Выражения (3) позволяют представить  $P$  и  $Q$  в явном виде

$$P(t) = \frac{kV_{n.b}}{V_3(0)} \cdot \frac{2t}{t_1^2}; \quad Q = \frac{C_1 V_{n.b}}{V_3(0)} \cdot \frac{2t}{t_1^2}, \quad (4)$$

а выражения (4) — вычислить решение (2) для первого этапа.

При начальном условии —  $t = 0, C_3(0) = 0$  это решение имеет следующий вид [4]:

$$C_3(t) = \frac{C_1}{k} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{kV_{n.b}}{V_3(0)} \cdot \frac{t^2}{t_1^2}\right) \right\} \text{ при } 0 \leq t \leq t_1; \quad (5)$$

$$C_2(t) = kC_3(t).$$

**II этап.** На втором этапе удовлетворяется условие  $s_1 v_1 < s_2 v_2$ . Для удобства поперечные сечения подпитки и кристалла будем брать одинаковыми. Тогда  $v_1$  должно быть меньше  $v_2$ . Поскольку при этом расход расплава больше, чем поступление, уровень жидкой фазы постепенно будет опускаться вниз. Скорость перемещения уровня расплава ( $v_3$ ) пока неизвестна, но ее можно найти из закона сохранения массы. Изменение массы материала в тигле в определенном промежутке времени равно разности изменения массы кристалла и расходуемого объема подпитки за то же время.

В дальнейшем будем пользоваться двойной индексацией параметров. Первые индексы те же самые, которые мы использовали до сих пор, а вторые — показывают номер этапа. Например,  $v_{12}$  — скорость перемещения подпитки во втором этапе.

Баланс массы запишется следующим образом:

$$\rho_{liq} \cdot v_{32} S_3 (t - t_1) = \rho_{st} (V_{22} - V_{12}) (t - t_1), \quad (6)$$

где  $\rho_{liq}$  и  $\rho_{st}$  — плотность вещества в жидком и твердом состоянии, соответственно.

На этом этапе объемы выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} V_{12} &= V_{n.b} + s(v_{12} - v_{32})(t - t_1); \\ V_{22} &= V_{n.b} + s(v_{22} + v_{32})(t - t_1); \\ V_{32} &= V_3(0) - v_{32}s_3(t - t_1). \end{aligned} \quad (7)$$

Из (6) и (7) после несложных вычислений получим

$$v_{32} = \frac{\eta s(v_{22} - v_{12})}{s_3 - 2\eta s}; \quad \eta = \frac{\rho_{st}}{\rho_{liq}}.$$

Выражения (7) позволяют вычислить  $P$  и  $Q$  для данного этапа

$$P = \frac{-v_{32}s_3 + k(v_{22} + v_{32})s}{V_3(0) - v_{32}s_3(t - t_1)}; \quad (8)$$

$$Q = \frac{s(v_{12} - v_{32})C_1}{V_3(0) - v_{32}s_3(t - t_1)}.$$

Подставив (8) в (2), мы можем вычислить  $C_3(t)$  для данного этапа. При этом постоянную интегрирования находим совмещением полученного решения и (5) при  $t = t_1$ . Выполнив все эти вычисления, получим

$$\begin{aligned} C_3(t) &= \frac{C_1}{k} \left\{ \frac{s(v_{12} - v_{32})}{s(v_{22} + v_{32}) - \frac{s_3 v_{32}}{k}} - \left[ 1 - \exp\left(-\frac{kV_{n.b}}{V_3(0)}\right) - \frac{s(v_{13} - v_{32})}{s(v_{22} + v_{32}) - \frac{s_3 v_{32}}{k}} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( \frac{V_3(0)}{V_3(0) - s_3 v_{32}(t - t_1)} \right)^{1 - \frac{ks(v_{22} + v_{32})}{s_3 v_{32}}} \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

$$t_1 \leq t \leq t_2.$$

Здесь  $t_2$  — момент времени завершения второго этапа. Распределение концентрации вдоль кристалла на этом этапе определяется формулой

$$C_2(t) = kC_3(t).$$

**III этап.** На этом этапе выбирается условие

$$v_{13}s_1 = v_{23}s_2.$$

Поскольку  $s_1 = s_2 = s$ , то скорости перемещения  $v_{13}$  и  $v_{23}$  тоже равны ( $v_{13} = v_{23}$ ). Очевидно, уровень поверхности расплава на этом этапе остается неизменным, т. е.  $v_{33} = 0$ .

Выражения объемов на этом этапе будут такими:

$$\begin{aligned} V_{13} &= V_{n.b} + s(v_{12} - v_{32})(t_2 - t_1) + sv_{13}(t - t_2); \\ V_{23} &= V_{n.b} + s(v_{22} + v_{32})(t_2 - t_1) + sv_{23}(t - t_2); \quad (10) \\ V_{33} &= V_3(0) - s_3 v_{32}(t_2 - t_1) = \text{const}. \end{aligned}$$

Выражения (10) позволяют получить выражения для  $P$  и  $Q$

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{ksv_{23}}{V_3(0) - s_3 v_{32}(t_2 - t_1)}; \\ Q &= \frac{sv_{13}C_1}{V_3(0) - s_3 v_{32}(t_2 - t_1)}. \quad (11) \end{aligned}$$

Поставив (11) в (2), найдем

$$C_3(t) = \frac{C_1}{k} + A_3 \exp\left(-\frac{kv_{23}st}{V_3(0) - v_{32}(t_2 - t_1)}\right), \quad t_2 \leq t \leq t_3. \quad (12)$$

$A_3$  — постоянная интегрирования — найдем совмещением (12) и (9) при  $t = t_2$

$$\begin{aligned} A_3 &= \frac{C_1}{k} \left\{ -1 + \frac{s(v_{12} - v_{32})}{s(v_{22} + v_{32}) - \frac{s_3 v_{32}}{k}} - \left[ 1 - \exp\left(-\frac{kV_{n.b}}{V_3(0)}\right) - \frac{s(v_{13} - v_{32})}{s(v_{22} + v_{32}) - \frac{s_3 v_{32}}{k}} \right] \left( \frac{V_3(0)}{V_3(0) - s_3 v_{32}(t_2 - t_1)} \right)^{1 - \frac{ks(v_{22} + v_{32})}{s_3 v_{32}}} \right\} \times \\ &\quad \times \exp\left(\frac{kv_{23}st_2}{V_3(0) - v_{32}(t_2 - t_1)}\right). \quad (13) \end{aligned}$$

Для данного этапа распределение концентрации второго компонента по кристаллу получим из (12) и (13)

$$\begin{aligned} C_2(t) &= kC_3(t) = C_1 + kA_3 \exp\left(-\frac{kv_{23}st}{V_3(0) - v_{32}(t_2 - t_1)}\right), \\ & \quad t_2 \leq t \leq t_3. \end{aligned}$$

где  $t_3$  — момент времени завершения данного этапа.

**IV этап.** На этом этапе мы можем выбрать режим кристаллизации таким, чтобы в растущем монокристалле концентрация второго компонента  $C_2$  стала заметно больше, чем ее величина в подпитывающем слитке  $C_1$  ( $C_2 > C_1$ ). Это обеспечивается выполнением условия

$$S_{14}V_{14} > S_{24}V_{24}.$$

Поскольку площадь поперечного сечения кристалла сохраняется неизменной ( $S_{24} = S_{14} = S$ ), то нужно выбрать  $v_{14} > v_{24}$ . При этом опять уровень поверхности расплава будет изменяться, но на этот раз он перемещается с постоянной скоростью  $v_{34}$  вертикально вверх.

Запишем выражения скоростей:

$$\begin{aligned} V_{14}(t) &= V_{13}(t_3) + S_{14}(V_{14} + v_{34})(t - t_3) = \\ &= V_{13}(t_3) + S(V_{14} + v_{34})(t - t_3); \end{aligned}$$

$$V_{24}(t) = V_{23}(t_3) + S(V_{24} - v_{34})(t - t_3);$$

$$\begin{aligned} V_{34}(t) &= V_{32}(t_2) + S_{34}v_{34}(t - t_3) = \\ &= V_3(0) - S_3v_{32}(t_2 - t_1) + S_3v_{34}(t - t_3), \end{aligned}$$

$v_{34}$  находим таким же образом, как это делали на втором этапе, т. е.

$$S_{34}v_{34}(t - t_3) = \eta S[(V_{14} + v_{34}) - (V_{24} - v_{34})](t - t_3).$$

$$\text{Откуда } v_{34} = \frac{\eta S(V_{14} - V_{24})}{S_3 - 2\eta S}.$$

Параметры  $P$  и  $Q$  для данного этапа имеют следующий вид:

$$P(t) = \frac{S_3v_{34} + k(V_{24} - v_{34})S}{V_3(0) - S_3v_{32}(t_2 - t_1) + S_3v_{34}(t - t_3)} = \frac{a}{a_2 + b_2t}; \quad (14)$$

$$Q(t) = \frac{C_1S(V_{14} + v_{34})}{V_3(0) - S_3v_{32}(t_2 - t_1) + S_3v_{34}(t - t_3)} = \frac{b_1}{a_2 + b_2t}. \quad (15)$$

Здесь для сокращения записей были приняты следующие обозначения:

$$S_3v_{34} + kS(V_{24} - v_{34}) = a_1;$$

$$V_3(0) - S_3v_{32}(t_2 - t_1) - S_3v_{34}t_3 = a_2;$$

$$C_1S(V_{14} + v_{34}) = b_1;$$

$$S_3v_{34} = b_2.$$

Подставив (14) и (15) в (2), найдем  $C_3(t)$ :

$$\begin{aligned} C_3(t) &= \exp\left(-\int \frac{a_1 dt}{a_2 + b_2t}\right) \left\{ \int \frac{b_1}{a_2 + b_2t} \exp\left(\int \frac{a_1 dt}{a_2 + b_2t}\right) dt + A_4 \right\} = \\ &= \exp\left(-\frac{a_1}{b_2} \ln(a_2 + b_2t)\right) \left\{ \int \frac{b_1}{a_2 + b_2t} \exp\left(\frac{a_1}{b_2} \ln(a_2 + b_2t)\right) dt + A_4 \right\} = \\ &= (a_2 + b_2t)^{-\frac{a_1}{b_2}} \left\{ \int \frac{b_1}{a_2 + b_2t} (a_2 + b_2t)^{\frac{a_1}{b_2}} dt + A_4 \right\} = \\ &= (a_2 + b_2t)^{-\frac{a_1}{b_2}} \left\{ b_1 \int (a_2 + b_2t)^{\frac{a_1}{b_2}-1} dt + A_4 \right\}. \quad (16) \end{aligned}$$

Для вычисления интеграла введем следующую замену:

$$a_2 + b_2t = x^{b_2}; \quad t = \frac{x^{b_2} - a_2}{b_2}; \quad dt = x^{b_2-1} dx;$$

$$\begin{aligned} \int (a_2 + b_2t)^{\frac{a_1}{b_2}-1} dt &= \int x^{\frac{a_1}{b_2} \cdot \frac{a_2-b_2}{b_2}} \times \\ &\times x^{b_2-1} dx = \int x^{a_1-1} dx = \frac{1}{a_1} x^{a_1} = \\ &= \frac{1}{a_1} (a_2 + b_2t)^{\frac{a_1}{b_2}}. \quad (17) \end{aligned}$$

Подставив (17) в (18), получим

$$\begin{aligned} C_3(t) &= (a_2 + b_2t)^{-\frac{a_1}{b_2}} \left\{ \frac{b_1}{a_1} (a_2 + b_2t)^{\frac{a_1}{b_2}} + A_4 \right\} = \\ &= \frac{b_1}{a_1} + A_4 (a_2 + b_2t)^{-\frac{a_1}{b_2}}; \quad t_3 \leq t \leq t_4. \quad (18) \end{aligned}$$

Таким образом, четвертый этап завершается при  $t = t_4$ .

Постоянную интегрирования  $A_4$  находим совмещением решений (18) и (12) при  $t = t_3$ , т. е.

$$\begin{aligned} A_4 &= \left[ \frac{C_1}{k} - \frac{b_1}{a_1} + A_3 \exp\left(-\frac{kSv_{23}t_3}{V_3(0) - v_{32}(t_2 - t_1)}\right) \right] \times \\ &\times (a_2 + b_2t_3)^{\frac{a_1}{b_2}}. \end{aligned}$$

На этом этапе распределение концентрации второго компонента определяется следующей формулой:

$$\begin{aligned} C_2(t) &= kC_3(t) = k \frac{b_1}{a_1} + kA_4 (a_2 + b_2t)^{-\frac{a_1}{b_2}}, \\ &t_3 \leq t \leq t_4 \end{aligned}$$

На очередных этапах нужно использовать условия:  $v_1s_1 < v_2s_2$ ,  $v_1s_1 = v_2s_2$  и т. д. Очевидно, число этапов может быть каким угодно, причем условия роста нужно чередовать таким образом, чтобы накопленный в тигле на одном этапе материал расходовался на очередном этапе. Кроме того, на завершающем этапе желательно использовать условие  $v_1s_1 < v_2s_2$  и продолжать получение кристалла до израсходования расплава в тигле (это позволит экономно использовать материал).

На рис. 2 показано ступенчатое распределение относительной концентрации  $C_2(t)/C_1$  кремния в монокристалле германий—кремний после четырех этапов роста, описанных в настоящей работе. Цифры 1—4 в индексах показывают номера последовательных этапов, а пунктирные кривые указывают на возможное продолжение процесса. Используются следующие значения параметров:

$$C_1 = 10 \text{ ат. \% Si}; \quad k = 6, 8; \quad v_{11} = v_{21} = 2,5 \text{ мм/ч};$$

$$v_{12} = 2 \text{ мм/ч}; \quad v_{22} = 2,5 \text{ мм/ч}; \quad v_{13} = v_{23} = 2,5 \text{ мм/ч};$$

$$v_{14} = 2,5 \text{ мм/ч}; \quad v_{24} = 2 \text{ мм/ч}.$$

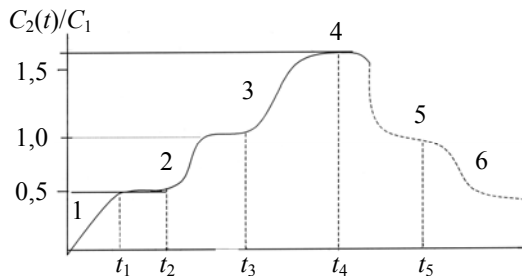


Рис. 2. Ступенчатое распределение относительной концентрации кремния в монокристалле после четырех этапов роста

На рис. 3 показана лауэграмма, полученная из последнего участка выращенного кристалла.

Отметим, что применение предложенного метода в полупроводниковой технике для легирования монокристаллов различными примесями предполагает большие выгоды.



Рис. 3. Лауэграмма, полученная из последнего участка выращенного кристалла

#### Л и т е р а т у р а

1. Петров Д. А., Земсков В. С. Рост кристаллов. — М., 1957.
2. Шапков Ю. М. Металлургия полупроводников. — М.: Металлургиздат, 1960.
3. Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. — М.: Высшая школа, 1970.
4. Тагиров В. И. Полупроводниковые твердые растворы германий—кремний. — Баку: Элм, 1983.
5. Тагиров В. И., Таиров С. И., Кулиев А. А., Шахтахтинский М. Г. // Кристаллография, 1965. № 10. С. 751.
6. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 2. — М.: Наука, 1966.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2004 г.

## A new method of single crystal growth of binary solid solutions with stepwise distribution of components

U. V. Tahirov, N. F. Qakhramanov, A. R. Ibragimova  
Sumgait State University, Sumgait, Republic of Azerbaijan

*A new method of single crystal growth from melt using a feeding rod for binary solid solutions with stepwise distribution of components has been proposed. The feeding rod and the growing crystal are cylinders with starting parts in the form of identical paraboloids of revolution. Cross-section areas and displacement rates of the cylindrical parts of the feeding rod and the crystal are chosen different. To obtain a new step of distribution, the ratio of the rates is changed and kept constant until the end of the process. The number of steps depends on the will of the researcher. The proposed method has been worked out for a cylindrical crucible and is based on the analyses of solutions of continuity equation for the matter flow of the second component during crystallization using different initial conditions. The method can also be applied to the semiconductor technology for doping single crystals with various impurities. The method has been applied to Ge—Si solid solutions.*

УДК 621.383

## Технологические аспекты изготовления микроболометрических матриц

Т. Н. Гришина, Т. В. Киселева, Н. В. Кравченко, А. В. Кульманов,  
Г. В. Либерова, Т. Н. Мищенко, А. Е. Трошков, А. Г. Шарипов  
ФГУП «Научно-производственное объединение "Орион"» — Государственный научный центр РФ,