УДК 621.315.592

© 2001 р. А.І. Раренко

Чернівецький національний університет імені Ю.Федьковича, Чернівці

ОСОБЛИВОСТІ КЕРУВАННЯ ПАРАМЕТРАМИ ПРОЦЕСУ ВИРОЩУВАННЯ ОДНОРІДНИХ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Проведено аналіз, розрахунки та програмування параметрів процесів вирощування однорідних за складом монокристалів напівпровідникових твердих розчинів методами спрямованої кристалізації і зонної плавки за один прохід: коли швидкість руху фронту кристалізації знаходиться в межах 0,1-1 мм/год. Показано що в цих технологічних умовах доцільно програмувати тільки зміну довжини розплавленої зони.

It has been carried out the analysis, calculations and programming of parameters of growing processes of semiconductor solid solution monocrystals, homogeneous on composition, by the directed crystallization and zone melting methods during one passage: when velocity of crystallization front motion is 0,1-1 mm/hour. It is shown that in these technological conditions it is expediently only to programme the change of melted zone length.

При вирощуванні однорідних і структурно досконалих монокристалів твердих розчинів застосовуються малі швидкості руху фронту кристалізації в межах 0,1-1 мм/год. Для одержання злитка довжиною 200 мм у середньому необхідно 40-50 діб неперервної стабільної роботи технологічної апаратури. Тому застосування методів зонного вирівнювання, які звичайно дають досить однорідні злитки, в цьому випадку утруднено. При цьому потрібно врахувати також, що зонне вирівнювання більш ефективне при значеннях коефіцієнта сегрегації $k_0 \ll 1$ або навпаки $k_0 \gg 1$. У випадку неперервних твердих розчинів напівпровідникових систем величина k_0 не набагато відрізняється від 1 (як правило знаходиться в межах $0{,}2 \le k \le 5$). Тому тут необхідні методи, які дозволяють вирощувати монокристали однорідні за складом з одного циклу спрямованої кристалізації або зонної перекристалізації. В такому випадку виникає задача визначити кінетичні, термічні і кількісні умови росту, які забезпечують як об'ємну, так і локальну мікрооднорідність складу в більшій або достатньо великій частині вирощуваного злитка. Як звичайна спрямована кристалізація, так і однопрохідна зонна плавка через розплав не можуть дати рівномірного розподілу компонентів вздовж злитку внаслідок відмінності у складі в рівноважних точках ліквідусу і солідусу на коноді *T-X* діаграми стану, в якій існує твердий розчин.

Враховуючи вищесказане, для вирощування однорідних кристалів через розплав у закритих контейнерах, що необхідно у випадку великого тиску парів компонентів, доцільно застосувати методи програмування зміни параметрів процесу вирощування.

Задача полягає в тому, щоб розрахувати ділянку вирощуваного кристала, де співвідношення C/C_0 буде забезпечуватись завданим або постійним за рахунок зміни параметрів системи і росту: кількості розплаву, його складу, швидкості кристалізації. Тут C_0 і C відповідно – концентрація домішки (кількість компонента) у твердій однорідній полікристалічній фазі після закалки розчину та в злитку після спрямованої кристалізації чи зонної плавки. Спочатку проведені розрахунки для коефіцієнта розподілу $k=C/C_0>1$, що, наприклад, відповідає коефіцієнту сегрегації для кадмію в системі CdTe-HgTe або для цинку в системі ZnSb-CdSb.

Аналіз випадку нормальної кристалізації

Бартон, Прім і Сліхтер [1] вказали, що для одержання нормального розподілу домішки необхідне поступове зниження швидкості росту. При цьому ними розглянуто випадок $k<1$. Використаємо вираз для ефективного коефіцієнта сегрегації k [1] і проведемо розрахунок для $k>1$:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)\exp(-f\delta/D)}, \qquad (1)$$

де f – швидкість росту кристала, δ – товщина ди-

фузійного шару та D – коефіцієнт дифузії в розплаві, k_0 – рівноважний коефіцієнт сегрегації. При загальній довжині контейнера із матеріалом, що дорівнює одиниці, зв'язок закристалізованої частини злитку g із k задається формулою

$$\frac{C(g)}{C_0}=\frac{k(g)}{1-g}\exp\left(-\int_0^g\frac{k(g)dg}{1-g}\right). \qquad (2)$$

Для програмованого росту кристала з постійним складом потрібно, щоб C/C_0=const, тобто C/C_0 на якійсь ділянці кристала не повинно залежати від g. Продиференціювавши (2) і позначивши початкову і проміжні закристалізовані частини злитка через g_1 і відповідно g_2, використовуючи (1), одержуємо

$$\frac{1-g_1}{1-g_2}=\exp\left[(f_1-f_2)\delta/D\right], \qquad (3)$$

де f_1 і f_2 – швидкості руху фронту кристалізації на початку і в процесі програмування. Із аналізу рівняння (3) витікає, що для $g_1<g_2$ необхідно, щоб $f_1>f_2$. Тому спрямуємо f_2 до 0 і одержимо

$$\frac{1-g_1}{1-g_2}=\exp(f_1\delta/D), \qquad (4)$$

що збігається із виразом для програмованого росту [1] при $k<1$. Звідси випливає, що ділянка програмованого росту для $k>1$ одержується також шляхом зниження швидкості росту. Оскільки межі зміни швидкості невеликі, то згідно з (1) будуть спостерігатись і невеликі зміни ефективного коефіцієнта сегрегації.

Із аналізу формули (4) випливає, що $C/C_0=k$ тільки при $g_2=0$. Використовуючи (4), ділянку програмованого росту Δx можна визначити як

$$\Delta x=(1-g_1)[1-\exp(f_1\delta/D)]. \qquad (5)$$

Програмований ріст із заданим C/C_0 можливий тільки для частини злитка Δx, коли в затверділій частині злитка g_1 встановиться склад $C/C_0=k$. При проведенні розрахунків із використанням (5), параметра δ/D і коефіцієнта сегрегації k_0 задавались відповідно ряд фіксованих значень 10 с/мм, 100 с/мм, 1000 с/мм, 2, 3, 4, а швидкість змінювалась від значень 0,1 мм/год до 5 мм/год. Тобто використовувались найширші межі можливої зміни вказаних параметрів у випадку спрямованої кристалізації твердих розчинів. Встановлено, що g_1 мало залежить від δ/D і змінюється не більше ніж, на 4-6 %, k_0 змінюється на 15-20 %, а g_1 досягає половини довжини початкової загрузки матеріалу в контейнері. При всьому вищеописаному ділянка програмованого росту із фіксованим складом не перевищувала 1 % довжини злитка. Аналіз показав, що ділянки із C/C_0=0,9 або 1,1 складають не більше 2-3 % від довжини злитка.

У результаті проведених досліджень і розрахунків був зроблений однозначний висновок, що при швидкостях кристалізації $0,1\le f\le 5$ мм/год і $k\ge 2$, (що має місце для росту кристалів твердих розчинів типу $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xZn_{1-x}Sb$ та ін. і при програмованій швидкості росту) ділянка постійного заданого складу не перевищує 2-3 % від довжини злитка й із зниженням швидкості росту зменшується. Тому метод спрямованої кристалізації не може бути рекомендований для широкого і тим більше промислового застосування для одержання однорідних за складом кристалів твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ та $Cd_xZn_{1-x}Sb$ у звичайних умовах при дії сил гравітації.

Аналіз випадку зонної плавки

У випадку зонної плавки можлива зміна як швидкості росту, так і довжини зони l. Знайдемо вираз для C/C_0 у залежності від x, k і l. Використаємо рівняння зонної плавки [2, 3]

$$\frac{dN}{dx}=\frac{k}{l}N=C_0, \qquad (6)$$

де $N(x)$ – кількість домішки в зоні при будь-якій її віддалі x від початку контейнера. Вважають, що для спрощення ширина зони дорівнює одиниці. Розв'язок рівняння (6) має вигляд:

$$N(x)=\exp\left(-\int_0^x\frac{k}{l}dx_1\right)\times \left[\int_0^x C_0\exp\left(-\int_0^{x_2}\frac{k}{l}dx_1\right)dx_2+A\right], \qquad (7)$$

де dx_2-dx_1=dl – зміна довжини зони при її русі. Розв'язок (7) при очевидній умові $N(x)=Cl/k$ і початковій умові $N_0=C_0l_0$ має вигляд:

$$\frac{C}{C_0}=\frac{k}{l}\exp\left(-\int_0^x\frac{k}{l}dx_1\right)\times \left[\int_0^x\exp\left(-\int_0^{x_2}\frac{k}{l}dx_1\right)dx_2+l_0\right]. \qquad (8)$$

Позначивши $\gamma=C_0/C$ і враховуючи, що для ділянки програмованого росту відношення γ не повинно залежати від x, продиференціювавши (8) по x, одержимо рівняння, яке дає залежність між k, l і довжиною перекристалізованої частини. Вводячи позначення $k/l=W$ і враховуючи, що $C/C_0=\gamma/W$ після нескладних обчислень одержимо диференційне рівняння

$$\gamma\frac{dW}{dx}=W^2(\gamma-1). \qquad (9)$$

Його розв'язок

$$W=\frac{k}{l}=\frac{\gamma}{A+x(1-\gamma)}, \qquad (10)$$

де A – постійна інтегрування, яка визначається за відомими параметрами із рівняння (10) для початку (або кінця) програмованого росту, а саме

$$A=\frac{l'\gamma}{k'}-x'(1-\gamma), \qquad (11)$$

де штрихи відповідають значенням l, k і x на початку програмованого росту і k визначається за відомою швидкістю із формули (1). Якщо $\gamma>1$, то із (11) видно, що $A>0$. Оскільки ліва частина в (10) додатна, то й права – теж додатна. По-перше, параметр $A>[x(1-\gamma)]$, по-друге, із вигляду функції (11) зрозуміло, що з ростом x росте k/l. Звідси витікає, що для процесу зонної перекристалізації через розплав необхідно зменшувати довжини зони l або збільшувати k. Розглянемо ділянку із $C/C_0\to1$. Початок програмованого росту x′ настане, коли C/C_0 досягне заданої величини. Координату x' початку програмованого росту визначимо із загальноприйнятої формули [2, 3]

$$\frac{C}{C_0}=1-(1-k')\exp(k'x'/l), \qquad (12)$$

яка одержується із (8) при постійних k і l. Тому, із самого початку зонної плавки при незмінних f і l маємо

$$x'=-\frac{l'\ln\left(\frac{\gamma-1}{k'-1}\right)}{k'}, \qquad (13)$$

а ділянку програмованого росту Δx визначимо із (10) і (11)

$$\Delta x=\frac{\gamma}{1-\gamma}\left(\frac{l''}{k''}-\frac{l'}{k'}\right), \qquad (14)$$

де подвійний штрих відповідає кінцю процесу програмованого росту.

Аналогічно випадку спрямованої кристалізації у випадку зонної плавки проведені розрахунки за формулами (13) і (14). Була складена програма для визначення початку ділянки програмування x' і величини самої ділянки Δx. Вибіркові результати розрахунків наведені в табл. 1 (де l_1, l_2 – початкова і кінцева довжина зони в мм, f – швидкість її руху в мм/год, C_0, $C(x)$ – відповідно початкова і проміжна концентрація домішки, δ – товщина дифузійного шару в мм, D – коефіцієнт дифузії в с/мм^2, k – коефіцієнт сегрегації домішки, Δx – ділянка злитку із заданим складом в мм, x' – ділянка злитка до початку програмування параметрів зонної плавки в мм). Із даних розрахунку виходить, що варіювання довжиною зони l у межах, які реально застосовуються, змінює ділянку програмованого росту в 10-10^3 разів. При цьому x' змінюється незначно, пропорційно зменшенню k_0 збільшується Δx. Розрахунки визначення впливу швидкості руху зони на x' і Δx показали, що ним можна знехтувати в межах швидкостей, які застосовуються для кристалізації твердих розчинів (0,1 мм/год$\le f\le$5 мм/год), що нами і застосовується при вирощуванні монокристалів твердих розчинів.

Із вищенаведеного випливає, що при цілком припустимих параметрах росту, єдиним допустимим для реалізації є програмування довжини розплавленої зони. Наприклад, при γ=1,01, l'=30 мм, l''=15 мм і k_0=2 ділянка програмованого росту для f=0,3 мм/год може досягати до 5000 мм, при цьому x' (ділянка до початку програмування) в залежності від інших параметрів, не перевищує 30-60 мм. При тих самих параметрах δ/D зменшення k_0 суттєво збільшує Δx. Тому в основу практичної реалізації керованих методів вирощування кристалів твердих розчинів було покладено керування довжиною розплавленої зони.

Оскільки найчутливішим параметром росту є довжина зони l, то її найменша зміна буде суттєво впливати на однорідність вирощуваного кристала в макро і мікромасштабах. Тому була проведена оцінка впливу малих періодичних змін довжини і складу в зоні, які виникають у технологічних процесах за різних причин. При цьому доцільно зазначити, що мікронеоднорідності будуть особливо суттєво впливати на ефективну масу і відповідно рухливості носіїв заряду поблизу безщілинних складів $Cd_xHg_{1-x}Te$ та вузькощілинних складів $Cd_xZn_{1-x}Sb$. Тут буде відбуватися усереднення, яке перешкоджає прояву екстремальних параметрів. У підтвердження цього, можна навести факт досягнення в наших зразках значно більших рухливостей електронів у $Cd_xHg_{1-x}Te$ (μ_{n80K}=2·10^6 см^2/В·с), ніж в одержаних іншими дослідниками.

Позначивши мінімальний розмір довжини зони l_0, максимальний l_1, можна записати

$$l=l_1-x\left(\frac{l_1-l_0}{L}\right), \qquad (15)$$

де L – відрізок, який закристалізувався під час одного проходу зони зі зміною її довжини.

Таблиця 1. Взаємозв'язок параметрів зонної плавки і складу кристала, отриманого після зонної переплавки злитка з твердого розчину (вибіркові результати)

l_1	l_2	f	$\gamma=C(x)/C_0$	δ/D	k=2		k=3		k=4	
					Δx	x'	Δx	x'	Δx	x'
15	15	0,3	1,05	10	0,01	22,4	0,01	18,4	0,01	15,3
				100	0,02	22,4	0,16	18,4	0,18	15,3
				1000	1,2	22,5	1,6	18,6	1,8	15,6
20	15	0,3	1,05	10	52,5	29,9	35	24,5	26,0	20,4
				100	52,6	29,9	35,2	24,6	26,5	20,5
				1000	54,0	30,0	37,2	24,8	28,7	20,7
20	15	0,6	1,05	10	52,5	29,9	35,0	24,6	26,3	20,5
				100	52,8	29,9	35,4	24,6	26,7	20,5
				1000	55,8	30,1	39,4	25,0	31,2	21,1
20	15	0,3	1,01	10	252,5	46,0	168,4	35	126	28,5
				100	253,3	46,0	169	35	127	28,5
				1000	260,5	46,2	179	35	138	29
30	15	0,3	1,01	10	757	69	505	53	379	42,8
				100	759	69	507	53	380	42,9
				1000	769	69,4	521	53	397	43,6
20	15	0,3-0,1	1,05	10	52,5	29,3	35,0	24,6	26,3	20,4
				100	52,6	30	35,1	24,6	26,4	20,5
				1000	53,7	30	36,6	24,8	28	20,7

Використовуючи (15) і провівши відповідні оцінки, одержимо, що періодична зміна зони l_1-l_0 приводить до відносної зміни концентрації пропорційно відношенню $(l_1-l_0)/l_0$, що й спостерігається на експерименті при вертикальних та горизонтальних методах вирощування зонною плавкою.

Проведений також розрахунок умов росту і визначені критичні параметри для зонної плавки із заданою початковою загрузкою для визначення умов одержання постійного розподілу складу по всій довжині злитка.

Нехай l – довжина зони, яку будемо вважати постійною. Задамо на злитку від його початку на віддалі l концентрацію домішки C_0, а на решті частині C_1, причому $C_1=C_0k$. Визначимо $N(x)$ – кількість домішки в зоні при будь-якому x – віддалі в злитку від кінця зони. При x=0, $N(x)=N_0$ зміна $N(x)$ визначиться рівнянням

$$\frac{dN(x)}{dx}+\frac{k}{l}N=C_1. \qquad (16)$$

Розв'язок цього рівняння із врахуванням початкових умов $N_0=C_0l$, при x=0 має вигляд

$$N(x)=C_1\frac{l}{k}-C_1\frac{l}{k}\exp(-kx/l)+ \\ +C_0l\exp(-kx/l). \qquad (17)$$

Враховуючи те, що кількість домішки (компонента) в зоні при будь-якому x визначається у вигляді

$$N(x)=\frac{C(x)l}{k} \qquad (18)$$

і що $C_1=C_0k$, перетворимо (18) у вигляді $C(x)=C_1$. Це означає, що концентрація в перекристалізованій частині повинна бути постійною і рівною концентрації в основній загрузці. Склад розплаву цільової загрузки повинен точно дорівнювати складу рідкої фази, яка відповідає на Т-Х діаграмі стану твердій фазі C_0 і відповідно складу кристала, який потрібно виростити, пройшовши розплавом цільової загрузки через весь початковий полікристалічний злиток того ж складу C_0. Найменші відхилення кількості розплаву в зоні в цьому процесі приведуть до зміни концентрації у кристалі, що формується. Критичність параметрів зони залишається в силі і у випадку зонної плавки через розчин-розплав.

Висновки

Однорідні за складом монокристали напівпровідникових та інших твердих розчинів, які вирощують методом однопрохідної зонної плавки на загальновживаних низьких швидкостях руху фронту кристалізації f=0,1-1 мм/год можна одержувати шляхом зміни довжини розплавленої зони. Показано, що при цих швидкостях зміна параметрів спрямованої кристалізації не приводить до одержання однорідного за складом злитка.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бартон И.А., Прим Р.С., Шлихтер В.Р.* Аналитические методы определения режима зонной плавки // Германий. - М.: ИЛ, 1975. - С.74-81.
2. *Пфанн В.* Зоннная плавка. - М.: Мир, 1970.
3. *Крапухин В.В.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. - М.: Мир, 1989.