

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №5

Розрахунок розподілу домішки в монокристалі і розплаві і градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолоджень

При вирощуванні монокристалів напівпровідників з розплавів концентрація легуючої домішки закономірно зраджується по його довжині. Для подальшого використання (виготовлення пластин або підкладок для епітаксійного нарощування) годна тільки частина монокристала з концентрацією легуючого елементу $\bar{N}^{TB}(1+p)$, де $\bar{N}^{TB} \cdot p$ - відхилення концентрації, що допускається, від заданої \bar{N}^{TB} . Тому необхідно уміти розраховувати розподіл домішкового легуючого елементу по довжині монокристала. Залежність концентрації домішкового компоненту $\bar{N}^{TB}(x)$ (ат/см³) в монокристалі, одержаному методів Чохральського або нормальної направленої кристалізації, від відстані x (см), пройденого фронтом кристалізації, в наближенні молекулярної дифузії в розплаві описується рівнянням:

$$N^{TB}(x) = N_0^{JK} \left[1 - (1 - K_0) \exp\left(-\frac{K_0 \cdot f}{D} \cdot x\right) \right], \quad (5.1)$$

де f - швидкість кристалізації, см/с; K_0 - рівноважний коефіцієнт розподілу домішкового компоненту при виразі концентрації, ат/см³; D - коефіцієнт взаємодифузії в розплаві при температурі плавлення основного компоненту, см²/с; N_0^{JK} - початкова концентрація домішки в розплаві, ат/см³.

Величини K_0 і D , що входять, в рівняння (5.1) можуть бути розраховані по викладених вище методиках (див. розділ 9). З рівняння (5.1) виходить, що при значенні передекспоненціального виразу, рівному $-5 \cdot (e^{-5} - 0,0007)$ спостерігається практична рівність концентрацій домішки в твердій фазі-монокристалі і початковому розплаві. Таке полягання $N^{TB}(x) = N_0^{JK}$ процесу називається стаціонарним (рис.5.1).

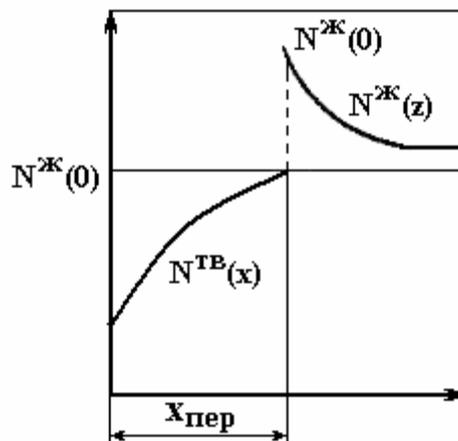


Рисунок 5.1 – Схема, що пояснює настання стаціонарного полягання

Шлях, пройдений фронтом кристалізації (довжина монокристал) до встановлення стаціонарного полягання

$$x_{\text{пер}} = 5D/(K_0 \cdot f) \quad (5.2)$$

Знаючи величину $x_{\text{пер}}$, яка в значній мірі залежить від K_0 , можна розрахувати об'єм монокристал перетином F , що закристалізовувався до встановлення стаціонарного полягання:

$$V_{\text{ТВ}} = F \cdot x_{\text{пер}} \quad (5.3)$$

У реальних умовах вирощування монокристалів величина $x_{\text{пер}}$ має значно більші значення, ніж значення, одержуване по рівнянню (5.2), що указує на недостатню достовірність наближення існування лише молекулярній дифузії в розплаві. Природні конвективні потоки, що виникають в розплаві при нормальній направленій кристалізації, або створюваний в процесі Чохральського перебіг розплаву за рахунок обертання кристал і тигля приводять до більш інтенсивного відведення домішки при $K_0 < 1$ від фронту кристалізації (або підводу домішки при $K_0 > 1$ до фронту кристалізації) конвективною дифузиею. З урахуванням цього в приведених вище рівняннях може бути використаний ефективний коефіцієнт дифузії $D_{\text{эф}}$, величина якого на 1,5...2 порядку більше D . Стаціонарне полягання може наступити і в процесі зонної перекристалізації при одному проході розплавленої зони, при цьому

$$N^{\text{ТВ}}(x) = N_0 = N_0^{\text{Ж}},$$

де N_0 - однакова початкова концентрація домішки в кристалі, що піддається зонної перекристалізації.

Рівняння розподілу домішки в розплаві при стаціонарно поляганні для процесів Чохральського, нормальній направленій кристалізації і зонної перекристалізації (при одному проході розплавленої зони) однаково і має вигляд:

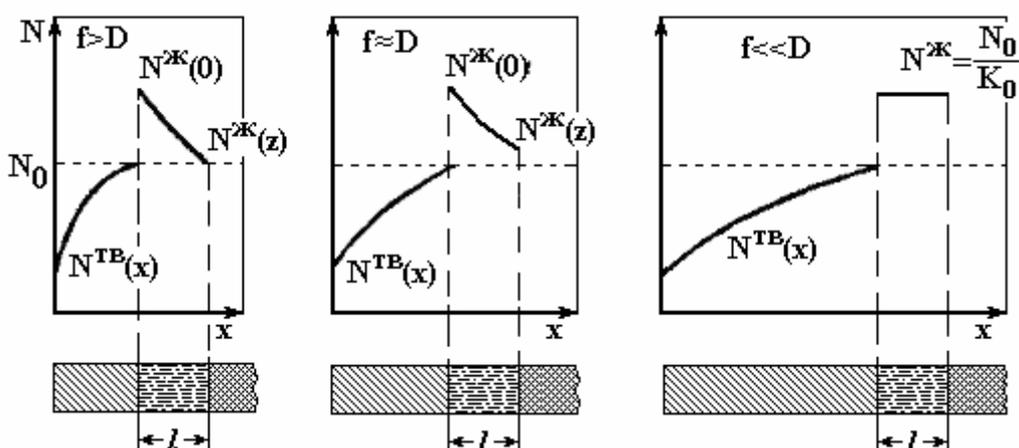
$$N^{\text{Ж}}(z) = \frac{N_0^{\text{Ж}}}{K_0} \left[K_0 (1 - K_0) \exp\left(-\frac{f \cdot z}{D}\right) \right], \quad (5.4)$$

де z - відстань від фронту кристалізації в глибіню розплаву, см.

При $z=0$, тобто на фронті кристалізації $N^{\text{Ж}}(0) = N_0^{\text{Ж}} / K_0$ і, отже

$$N^{\text{ТВ}}(x) = N^{\text{Ж}}(0) \cdot K_0 = N_0^{\text{Ж}}.$$

При збільшенні z концентрація домішки або зменшується при $K_0 < 1$, або зростає при $K_0 > 1$. Більш різка зміна концентрації спостерігається при більшій величині відношення f/D . При значення $z = D \cdot \ln[(1 - K_0)/0,005 K_0]/f$ величина $N^{\text{ж}}(z)$ складає $1,005 N_0^{\text{ж}}$, тобто практично рівна початковій концентрації домішки в розплаві. У процесі зонної кристалізації на фронті плавлення ($z=1$, де l - довжина розплавленої зони), при $f/D = \ln[(1 - K_0)/(0,005 \cdot K_0)]/l$, величина $N^{\text{ж}}(1)$ рівна $1,005 N_0$ - концентрації домішки в підживляючому кристалі (рис.27). При зменшенні швидкості кристалізації на фронті плавлення виникає "стрибок" концентрації $N^{\text{ж}}(1)/N_0 > 1$ тим більший, чим менше швидкість кристалізації. При $f \ll D$ концентрація домішки практично не змінюється по довжині розплавленої зони і рівна N_0/K_0 .

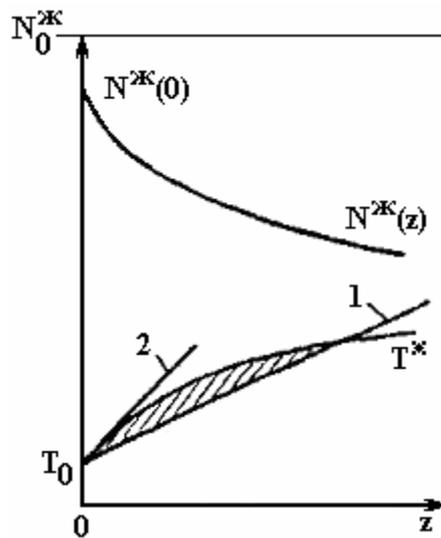


Малюнок 5.2 – Зміна і розподіл концентрації домішки в твердій фазі і розплавленій зоні при різних співвідношеннях f і D

У процесі вирощування монокристалів в розплаві біля фронту кристалізації може виникнути концентраційне переохолодження, якщо температура розплаву дещо нижче за лінію ліквідуса - температуру початку кристалізації розплаву з певною концентрацією домішкового (або легуючого) компоненту (див. рис.5.3).

Переохолодженням розплаву, необхідним для протікання процесу кристалізації, при розгляді концентраційного переохолодження звичайно нехтують. При концентраційному переохолодженні виникає комірчастий фронт кристалізації, що приводить до нерівномірного розподілу домішки по перетину кристала (по поверхні епітаксійного шару). При великій величині концентраційного переохолодження може відбутися "зрив" процесу зростання монокристала або епітаксійного шару.

Для усунення концентраційного переохолодження необхідно мати в розплаві біля фронту кристалізації градієнт температури, мінімальна величина якого $G_{\text{min}}^{\text{ж}}$ рівна градієнту температури початку кристалізації (рівноважної температури) біля цього фронту.



1- при концентраційному переохолодженні; 2 - без концентраційного переохолодження.

Рисунок 5.3 – Зміна концентрації легкоплавкого компонента в розплаві і температури (T^* - лінія ліквідуса)

Величина $G_{\min}^{\text{жк}}$, К/см, знаходиться з граничної умови на фронті кристалізації, що використовується для вирішення рівняння масообміну в розплаві в будь-якому процесі кристалізації:

$$G_{\min}^{\text{жк}} = \left(\frac{dT}{dz} \right)^{\text{жк}} \Big|_{z=0} = \frac{[f \cdot m(N^{\text{TB}} - N^{\text{жк}})]_{\max}}{D}, \quad (5.5)$$

де f - швидкість кристалізації, см/с; m - величина тангенса кута нахилу лінії ліквідуса на T - x проекції діаграми полягання ($m=dT/dN^{\text{жк}}$, К·см³/ат); D - коефіцієнт взаємодифузії компонента, швидкість кристалізації якого лімітує швидкість процесу в цілому, або коефіцієнт взаємодифузії домішки, см²/с; $N^{\text{жк}}$ - концентрація компонента B у розплаві, з якого кристалізується тверда фаза з концентрацією N^{TB} , ат/см³.

Для розрахунку треба визначити умови, при яких чисельник правої частини рівняння (5.5) має максимальне значення.

Для розрахунку мінімального градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолодження в процесах Чохральського і нормальній напрямленій кристалізації, рівняння (10.5) можна представити у вигляді:

$$G_{\min}^{\text{жк}} = -f \cdot m \cdot N_{\max}^{\text{TB}} (1 - K_0) / (K_0 \cdot D). \quad (5.6)$$

Така можливість обумовлена тим, що швидкість кристалізації f часто задається; величина $m > 0$ при $K_0 > 1$ і $m < 0$ при $K_0 < 1$, визначувана диференціюванням рівняння лінії ліквідуса в області малих концентрацій домішкового компоненту:

$$N_B^{\text{ж}} = \frac{\rho_A^{\text{ж}} \cdot N^A \cdot \Delta H_{\text{плА}}}{M_A \cdot R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{плА}}} \right), \quad (5.7)$$

є величиною постійною:

$$m_T \rightarrow T_{\text{плА}} = - \frac{T_{\text{плА}}^2 M_A \cdot R}{\rho_A^{\text{ж}} \cdot N^A \cdot \Delta H_{\text{плА}}}, \quad (5.8)$$

де $T_{\text{плА}}$ - температура плавлення речовини, з якої вирощується монокристал (германій, кремній), К; $\rho_A^{\text{ж}}$ - густина цієї речовини при температурі плавлення, г/см³; M_A - молекулярна маса, г/моль; $\Delta H_{\text{пл,А}}$ - ентальпія плавлення, Дж/моль; N_A - число Авагадро, $6,02 \cdot 10^{23}$, моль⁻¹.

При вирощуванні монокристалів максимальна концентрація домішки, спостерігається на початку монокристала при $K_0 > 1$, а при $K_0 < 1$ - в кінці його частини, в якій, визначуваній по рівнянню:

$$N_{\text{max}}^{\text{ТВ}} = \bar{N}^{\text{ТВ}} (1 + p). \quad (5.9)$$

Варіанти розрахунку нестационарного процесу вирощування монокристалів по методу Чохральського і градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолодження, представлені в табл.4.1; варіанти розрахунку стаціонарного процесу зонної перекристалізації при трьох значеннях швидкості f дані в табл.4.2.

Приклад 1.

Розрахувати об'єм легованого галієм монокристала германію, по методу Чохральського до встановлення стаціонарного полягання, записати рівняння розподілу галію по довжині монокристала і розрахувати мінімальний градієнт температури, необхідної для усунення концентраційного переохолодження. Швидкість вирощування монокристала $f=1,5$ мм/хв, частота обертання монокристала - 40 об/хв, діаметр монокристала $d=60$ мм, необхідна концентрація галію в монокристалі $\bar{N}^{\text{ТВ}} = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $p = 0,1$.

Рішення.

1. Розрахунок рівноважного коефіцієнта розподілу галію в розплаві германію по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину $K_0=0,087$.

2. Розраховуємо необхідну концентрацію галію в розплаві:

$$N_0^{\text{ж}} = N^{\text{ТВ}}(0)/K_0 = \bar{N}^{\text{ТВ}}(1-p)/K_0 = 5 \cdot 10^{17} (1-0,1)/0,087 = 5,6 \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-3}.$$

3. Розрахунок коефіцієнта дифузії по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину $D = 0,85 \cdot 10^{-34} \text{ см}^2/\text{с}$.

4. Розраховуємо по рівнянню (5.2) довжину монокристала до встановлення стаціонарного полягання без урахування конвекції в розплаві:

$$x_{\text{пер}} = \frac{5 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot 60}{0,087 \cdot 0,16} = 1,95, \text{ см}$$

5. Розраховуємо площу поперечного перетину монокристала:

$$F = 3,14 \cdot 32 = 28,26, \text{ см}^2.$$

6. Розраховуємо об'єм монокристала, вирощеного до виходу на стаціонарний режим:

$$V_{\text{ТВ}} = 28,26 \cdot 1,95 = 55,11 \text{ см}^3.$$

7. Розраховуємо розподіл домішки по довжині монокристала до встановлення стаціонарного полягання. Рівняння (5.1) записується у вигляді:

$$N^{\text{ТВ}}(x) = 5,6 \cdot 10^{18} \left[1 - 0,913 \exp \left(- \frac{0,087 \cdot 0,15}{60 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4}} \cdot x \right) \right] = 5,6 \cdot 10^{18} (1 - 0,913 e^{-2,56x}).$$

Будуємо графік розподілу домішки по довжині монокристала.

З одержаних даних (величина $x_{\text{пер}}$, розподіл домішки по довжині монокристала) виходить, що наближення молекулярної дифузії домішки в розплаві недостатньо коректне; при вирощуванні монокристалів германію значно більшої довжини стаціонарне полягання звичайно не досягається.

8. Приймемо $D_{\text{кр}}=20D$. Тоді довжина монокристала, вирощеного до встановлення стаціонарного полягання:

$$x_{\text{пер}} = \frac{5 \cdot 20 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot 60}{0,087 \cdot 0,16} = 39, \text{ см.}$$

9. Розраховуємо величину m по рівнянню (5.8):

$$m = -\frac{1210^2 \cdot 72,59 \cdot 8,314}{5,62 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 34800} = -7,5 \cdot 10^{-21}, \text{ К} \cdot \text{см}^3.$$

10. Розраховуємо максимальну концентрацію галію в кристалі по рівнянню (5.9):

$$N_{\text{max}}^{\text{ТВ}} = 5 \cdot 10^{17} (1 + 0,1) = 5,5 \cdot 10^{17}, \text{ см}^{-3}.$$

11. Розраховуємо градієнт температури, необхідної для усунення концентраційного переохолодження, по рівнянню (5.6):

$$G_{\text{min}}^{\text{ж}} = -\frac{0,15(-7,5 \cdot 10^{-21}) \cdot 5,5 \cdot 10^{17} (1 - 0,087)}{60 \cdot 0,087 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4}} = 1,3, \text{ К/см}$$

Приклад 2.

Розрахувати розподіл галію в розплаві в стаціонарному процесі зонної перекристалізації германію. Довжина розплавленої зони $l=1$ см. Швидкість кристалізації $f=0,088; 0,175$ і $0,35$ мм/хв. Початкова концентрація домішки в злитку рівна $N_0=2 \cdot 10^{18}$ ат/см³.

Рішення.

1. Розрахунок рівноважного коефіцієнта розподілу галію в розплаві германію по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину $K_0=0,087$.

2. Розрахунок коефіцієнта дифузії по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину $D=0,85 \cdot 10^{-4}$ см²/с.

3. Записуємо рівняння (5.4) розподілу галію по довжині розплавленої зони при трьох заданих значеннях швидкості:

$$N^{\text{ж}}(z) = \frac{2 \cdot 10^{18}}{0,087} \left[0,087 + 0,913 \exp \left(-\frac{0,088 \cdot 10^{-1}}{60 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4}} \cdot z \right) \right] = 2,3 \cdot 10^{19} (0,087 + 0,913 e^{-1,725z}),$$

$$N^{\text{ж}}(z) = 2,3 \cdot 10^{19} \left(0,087 + 0,913e^{-3,43z} \right), \text{ ат/см}^3;$$

$$N^{\text{ж}}(z) = 2,3 \cdot 10^{19} \left(0,087 + 0,913e^{-6,86z} \right), \text{ ат/см}^3;$$

Результати розрахунку концентрації $N^{\text{ж}}(z) \cdot 10^{-19}$, ат/см³, при різних значеннях f і z записуємо у вигляді:

f, мм/хв	z, см					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
0,088	2,30	1,69	1,25	0,94	0,73	0,57
0,175	2,30	1,24	0,73	0,47	0,34	0,27
0,350	2,30	0,73	0,34	0,23	0,21	0,20

Будуємо графік розподілу галію по довжині розплавленої зони $\lg N^{\text{ж}} = f(z)$ при трьох швидкостях її руху.

Таблиця 5.1 – Варіанти завдань для розрахунку

Номер варіанту	f, мм/хв	f, мм/хв	f, мм/хв	l, см	Номер варіанту	f, мм/хв	f, мм/хв	f, мм/хв	l, см
1	0,20	1,00	5,00	1	15	0,05	0,25	1,20	1
2	0,08	0,40	2,00	2	16	0,04	0,20	1,00	2
3	0,10	0,50	2,50	3	17	0,20	1,00	5,00	3
4	0,06	0,30	1,50	4	18	0,08	0,40	2,00	4
5	0,32	1,60	8,00	5	19	0,07	0,35	1,80	5
6	0,30	1,50	7,50	1	20	0,05	0,25	1,30	1
7	0,02	0,80	4,00	2	21	0,03	0,15	0,70	2
8	0,07	0,35	1,60	3	22	0,30	1,50	7,50	3
9	0,05	0,30	1,50	4	23	0,12	0,60	3,00	4
10	0,07	0,35	1,60	5	24	0,10	0,50	2,50	5
11	0,12	0,60	3,00	1	25	0,12	0,60	3,00	1
12	0,10	0,50	2,50	2	26	0,30	0,30	1,50	2
13	0,04	0,20	1,00	3	27	0,30	1,50	7,50	3
14	0,04	0,20	1,00	4	28	0,20	1,00	5,00	4