

ПРИМЕНЕНИЕ РЕГУЛИРУЮЩЕГО КОЛЬЦА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Гахраманов Н.Ф.¹, Гараев Э.С.², Алекперов Э.Ш.³, Бархалов Б.Ш.⁴,
Гашимова А.И.⁵ Email: Gahramanov1147@scientifictext.ru

¹Гахраманов Надир Фаррух оглу – доктор физико-математических наук, профессор,
кафедра общей физики и методики преподавания физики;

²Гараев Эльдар Самед оглу - кандидат физико-математических наук, доцент;

³Алекперов Эльдар Шахсувар оглу - кандидат физико-математических наук, доцент,
кафедра общей физики и методики преподавания физики,
Бакинский государственный университет,
г. Баку;

⁴Бархалов Бархал Шабан оглу - доктор физико-математических наук, профессор,
кафедра физики твердого тела и полупроводников,
Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит,
главный научный сотрудник,
лаборатория твердотельной электроники,
Институт физики

Национальная академия наук Азербайджана, г. Баку;

⁵Гашимова Айнуур Ихтияр кызы - диссертант,
кафедра общей физики и методики преподавания физики,
Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит,
Республика Азербайджан

Аннотация: предложен новый метод с применением регулирующего кольца при выращивании однородных монокристаллов GeSi методом зонной плавки. В работе выращены монокристаллы бинарных твердых растворов, в составе которых концентрация второй компоненты меняется до концентрации в клинообразной части сплава. Монокристалличность и однородность полученных кристаллов определяли рентгеновскими, металлографическими методами и исследованием электрофизических свойств образцов, вырезанных из различных частей кристалла.

Ключевые слова: бинарный твердый раствор, сплав, зонная плавка, кристаллизация, монокристалл GeSi.

APPLICATION OF THE REGULATING RING WHEN RECEIVING SINGLE CRYSTALS OF BINARY SOLID SOLUTIONS

Gahramanov N.F.¹, Garayev E.S.², Alekperov E.Sh.³, Barkhalov B.Sh.⁴, Gashimova A.I.⁵

¹Gahramanov Nadir Farruh - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
DEPARTMENT OF GENERAL PHYSICS AND METHODS OF TEACHING PHYSICS;

²Garayev Eldar Samed - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate-Professor;

³Alekperov Eldar Shahsuvar - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate-Professor,
DEPARTMENT OF GENERAL PHYSICS AND METHODS OF TEACHING PHYSICS,
BAKU STATE UNIVERSITY,
BAKU;

⁴Barkhalov Barkhal Shaban - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS,
SUMGAIT STATE UNIVERSITY, SUMGAIT,
LABORATORY OF SOLID STATE ELECTRONICS,
INSTITUTE OF PHYSICS

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF AZERBAIJAN, BAKU;

⁵Gashimova Aynur Ikhtiyar - PhD on Physics,
DEPARTMENT OF GENERAL PHYSICS,
SUMGAIT STATE UNIVERSITY, SUMGAIT,
REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: a new method is proposed with the use of a regulating ring for growing homogeneous GeSi single crystals by the zone melting method. In this work single crystals of binary solid solutions have been grown, in which the concentration of the second component changes to a concentration in the wedge-shaped part of the alloy. The single-crystallinity and homogeneity of the crystals obtained were determined by X-ray, metallographic methods and by studying the electrophysical properties of samples cutted from different parts of the crystal.

Keywords: binary solid solution, alloy, zone melting, crystallization, GeSi single crystal.

С практической точки зрения более доступным является выращивание монокристаллов бинарных твердых веществ методом зонной плавки [1-3]. Однако при выращивании кристаллов бинарных твердых растворов необходимо делать так, чтобы концентрация второй компоненты во время процесса роста постепенно увеличивалась, начиная с нуля вначале до требуемого постоянного значения. С этой целью одному концу основного сплава с постоянным составом, взятом в виде прямоугольной прямой призмы, придают форму клина. Размеры монокристаллической затравки, изготовленной в клиновидной форме, выбираются так, чтобы при стыковании их клиновидных частей в противоположном направлении образовалась полная призма. Такая геометрия позволяет получать монокристалл. Однако, некоторая часть выращенного монокристалла из-за переменного состава остается неиспользованной. При выращивании крупноразмерных кристаллов количество этих потерь становится еще больше. Кроме того, для получения сплава в форме призмы приходится изготавливать специальные пресс-формы. Путем иного выбора геометрии сплава - последовательности «клин-усеченный конус-цилиндр», указанные в [4] недостатки частично устраняются. Однако и здесь после выращивания монокристалла состав в его усеченно-конической части неравномерно меняется. Предложенный в настоящем исследовании способ позволяет сохранять состав неизменной во всех частях «усеченного конуса-цилиндра» выращенного кристалла. В новом способе с сохранением прежней геометрической структуры изменено его «содержание».

На рис. 1 показан момент, когда передний фронт расплавленной зоны достиг малого основания усеченного конуса. Если клиновидную часть сплава мы мысленно разделим на слои, перпендикулярные к оси призмы, то в этом случае, если мы примем, что вещество второй компоненты вдоль соответствующего слоя распределено равномерно, тогда закон распределения концентрации C_p второй компоненты вдоль призмы можно выразить следующим образом:

$$C_p(t) = C_0 \frac{t}{t_1}. \quad (1)$$

Здесь C_0 - начальная концентрация второй компоненты, равномерно распределенной в клиновидной части, $t_1 = h_1/v$, h_1 - длина клина, v - скорость перемещения расплавленной зоны вдоль сплава. Передний фронт расплавленной зоны, распределение второго компонента вдоль выращенного кристалла до достижения малого основания усеченного конуса в сплаве, может быть выражен следующей формулой:

$$C_k = C_0 \left\{ t - \frac{l}{kv} \left[1 - \exp\left(-\frac{kv}{l}t\right) \right] \right\}, \quad 0 \leq t \leq \frac{h_1 - l}{v} \quad (2)$$

В этом случае концентрация второго компонента в зоне расплава выражается следующим образом:

$$C_z = \frac{C_0}{k} \left\{ \frac{h_1 - l}{v} - \frac{l}{kv} \left[1 - \exp\left(-\frac{k(h_1 - l)}{l}t\right) \right] \right\}. \quad (3)$$

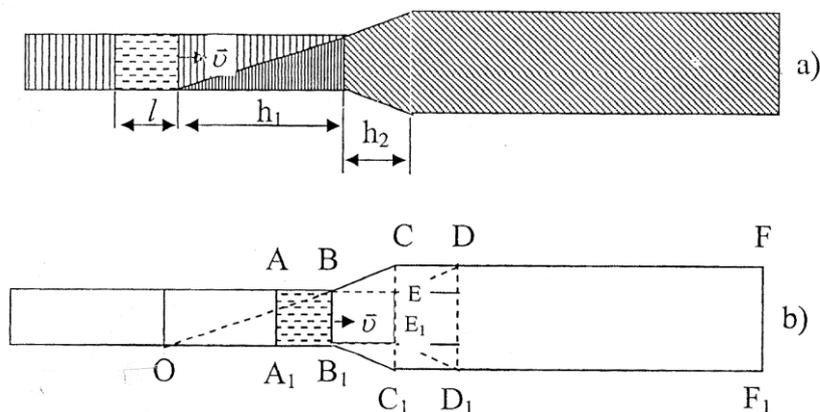


Рис. 1. Момент, когда передний фронт расплавленной зоны сплава достиг малого основания усеченного конуса

В процессе получения кристалла можно создать такие условия, чтобы в дальнейшем передний фронт расплавленной зоны до достижения конца сплава вдоль всего сплава («усеченный конус-цилиндр»)

концентрация второй компоненты была бы равна определенному постоянному значению, определяемому выражением (2). Основное условие для этого состоит в том, чтобы концентрация второй компоненты в расплавленной зоне оставалась неизменной. Предположим, что за некоторое время dt на фронте кристаллизации (на левой стороне) закристаллизовался слой толщиной $dx = vdt$ призмы. При этом в сплаве некоторое количество вещества второй компоненты поступило в закристаллизовавшуюся часть. Чтобы сохранить его концентрацию в сплаве постоянной, при этом с правой стороны из расплавленного слоя толщиной dx должно поступать такое же количество вещества второй компоненты.

Если в этой части концентрация и объем расплавленной части равны таковым в кристаллизовавшейся части этого вещества, тогда состав сплава остается постоянным. В этом случае концентрацию сплава можно взять равной этому значению, однако, при этом объем расплавленной части на правой стороне больше, чем объем кристаллизовавшейся части на левой стороне. Поэтому концентрация второй компоненты в таких условиях не может оставаться постоянной, и в результате, концентрация постепенно будет возрастать. Но можно сделать так, чтобы концентрация второй компоненты в объеме прямоугольной правильной призмы BB_1E_1E была равна концентрации в сечении AA_1 кристалла, а концентрация второй компоненты в объеме усеченного конуса BEC в $B_1E_1C_1$, охватывающего призму BB_1E_1E была равна ее концентрации в сплаве. Тогда состав в расплавленной зоне изменяться не будет, и в результате, будет оставаться постоянной до тех пор, пока передний фронт расплавленной зоны не достигнет сечения CC_1 . После этого в процессе произойдут некоторые изменения. Уже начиная с сечения BB_1 , слои закристаллизовавшейся части будут иметь форму усеченных конусов с малой высотой. Если взять $BE=CD=h_2$ (и $h_2=1$), то очевидно, что усеченный конус BB_1C_1C равен усеченному конусу EE_1D_1D , то есть, если концентрация второй компоненты в конусе EE_1D_1D будет равна концентрации в сечении AA_1 , тогда, вследствие того, что объем BB_1C_1C равен объему EE_1D_1D , концентрацию в объемах CED и $C_1E_1D_1$ следует принимать равной концентрации в сплаве. В этом случае концентрация второй компоненты в выращиваемом кристалле остается неизменной. После этого в сплаве само по себе обеспечивается постоянный состав сплава. Потому, что как уже кристаллизующиеся в левой части за единицу времени и плавящиеся с правой стороны и примешивающиеся в зону объема, так и концентрация второй компоненты в них оказываются одинаковыми. Таким образом, если концентрация второй компоненты в объеме BED и $D_1E_1B_1$ равна концентрации в сечении AA_1 , а концентрация в объеме $BEDC$ и $C_1D_1E_1B_1$ равна концентрации, определяемой выражением (3), тогда вдоль объема «усеченный конус-цилиндр» можно выращивать монокристаллы твердого раствора постоянного состава.

Сплав, приготовленный для получения монокристаллов бинарных твердых растворов большого объема методом зонной плавки состоит из трех частей:

1) клиновидная часть, внутри которой концентрация второй компоненты равна произвольному значению C_0 (рис. 2, a);

2) «цилиндр малого радиуса - усеченный конус - цилиндр большого радиуса» (рис. 2, b); в этой части концентрация второй компоненты выбирается в соответствии со значением $t = \frac{h_1 - l}{v}$ из выражения (2);

3) кольцо, образованное из двух усеченных конусов одинакового размера и соединяющего их двух цилиндров с малым радиусом и большим радиусом.

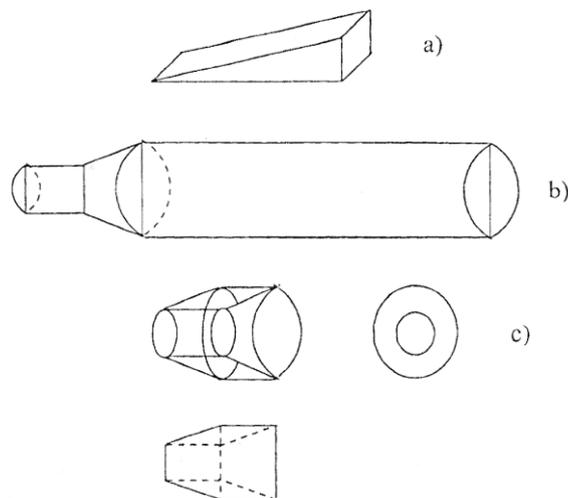


Рис. 2. Схема распределения второй компоненты внутри

В кольцеобразной части, показанной на рис. 2, концентрация второй компоненты равна ее значению внутри зоны, определяемому выражением (3). Третья часть также насаживается на «маленький цилиндрусеченный конус» второй части. Отдельные части сплава располагаются последовательно, как показано на рисунке 1, b. Монокристаллическая затравка в форме «прямоугольная призма-клин», как показано на рис. 1, помещается на часть сплава в виде клина так, чтобы они вместе образовали прямую прямоугольную призму (прямой параллелепипед).

Изготовление кольцевой части сплава выполняется следующим образом. Сначала из кварцевого стекла изготавливается пресс-форма требуемых размеров. Его маленький цилиндрический конец сваривается и закрывается в виде конуса с острым углом на вершине (рис. 3).

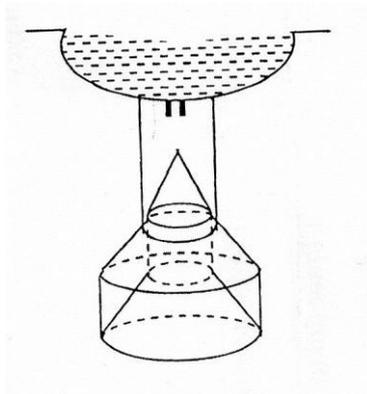


Рис. 3. Изготовление кольцевой части сплава и схема присоединения кварцевой трубки к тиглю

Пресс-форма с помощью кварцевой трубки, как показано на рис. 3, герметично присоединяется ко дну кварцевого тигля с отверстием диаметром 2 мм в нижней части. В процессе работы делается так, чтобы на месте соединения с пресс-формой, труба по всей ее окружности была связана с внутренней частью пресс-формы. В тигель помещаются германий и кремний в количестве, необходимом для требуемого состава и объема.

После получения высокого вакуума (10^{-4} - 10^{-5} mm Hg) в рабочем объеме, вещество в тигле расплавляется с помощью электрической печи. Вследствие того, что кремний с германием во всем интервале в жидком и твердом состоянии образует твердый раствор, нет необходимости в повышении температуры нагревателя до температуры плавления кремния. Приблизительно при температуре 940 °С кристаллы кремния в течение короткого времени растворяются в жидком расплаве германия. Силы поверхностного натяжения предотвращают самопроизвольное вытекание расплавленной массы в форму. После достижения однородности расплава, в рабочий объем запускается очищенный инертный газ (гелий) давлением $0,5 \pm 0,8$ атм.

Под давлением газа расплав сильной струей вытекает через маленькое отверстие на дне тигля и заполняет пресс-форму. Для того чтобы жидкость слишком быстро замораживаясь не закрывала путь в пресс-форму, нагревается до 800 °С (на рисунке нагреватели не показаны). Жидкая масса, заполнившая пресс-форму, быстро охлаждается, что обеспечивает однородность интегрального распределения состава полученного сплава. Для значений параметров $v = 2$ мм/час, $C_0 = 10$, ат. % Si, $k = 6.8$, $h_1 = 15$ мм, $l = 10$ мм распределение состава вдоль монокристалла, выращенного этим методом, показано на рис. 4.

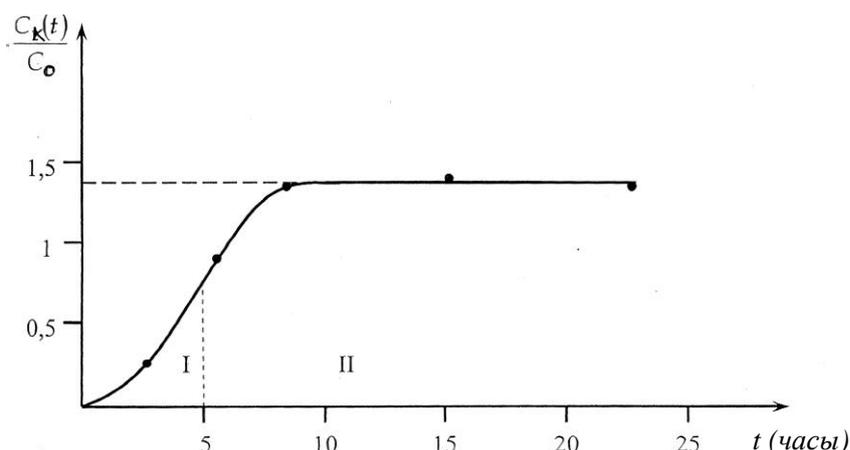


Рис. 4. Распределение состава вдоль кристалла при выращивании монокристалла твердого раствора GeSi

Монокристалличность и однородность полученного кристалла определяли рентгеновскими, металлографическими методами, указанными в [5-8] и исследованием электрофизических свойств образцов, вырезанных из различных частей кристалла [6].

Как видно из рис. 4, распределение концентрации Si вдоль кристалла твердого раствора Ge-Si, начиная с нуля возрастает с некоторой закономерностью и, достигая насыщения, остается постоянной.

Точки на графических зависимостях были получены рентгенографическим методом, по рассчитанным значениям, соответствующим различным точкам кристалла.

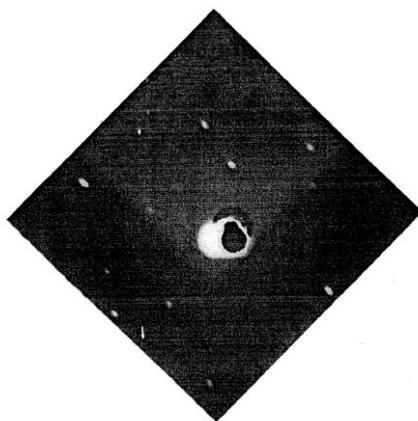


Рис. 5. Лауэграмма для кристаллика, взятого из выращенного монокристалла GeSi

На рис. 5 показана лауэграмма для кристаллика, взятого из монокристалла GeSi. Четкость лауэграммы подтверждает, что монокристалл обладает высокой степенью совершенства.

Список литературы / References

1. Тагиров В.И. Полупроводниковые твердые растворы германий-кремний. Баку: Элм., 1983. 220 с.
2. Аждаров П.Г., Агаев И.А. Распределение компонентов в кристаллах твердых растворов системы Ge-Si при выращивании из раствора // Неорганические материалы, 2000. Т. 36. № 8. С. 903-905.
3. Кязимова В.К., Зейналов З.М., Зохраббекова З.М. Распределение примесей в объемных кристаллах твердых растворов Ge-Si при выращивании из расплава / Тезисы III Межд. Конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века», 2006. Москва. С. 341-342.
4. Тагиров В.И., Тагиров У.В., Гахраманов Н.Ф., Садигова С.Р., Агамалиев З.А. Метод выращивания монокристаллов с постоянным поперечным сечением, 2010. М.С. Патент СГУ. № 2010-9993 DR. 07010.
5. Кузимова Р., Аждаров Г. Growth of homogeneous single crystals of GeSi solid solutions using a Ge seed by the modified Bridgman method // J. Crystallography Reports, 2005. V. 50. № 1. P. 149.
6. Гахраманов Н.Ф., Гашимова А.И., Нуруллаев Ю.Г., Гараев Э.С. Электрические свойства кристаллов твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$, полученных новым способом зонной плавки // Научно-методический журнал «Наука, техника и образование» (Москва), 2016. № 5 (23). С. 5-8.
7. Гашимова А.И., Гахраманов Н.Ф., Сардарова Н.С., Нуруллаев Ю.Г., Бархалов Б.Ш. Влияние примеси меди на энергетические уровни кристаллов твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ // Научно-методический журнал «Наука, техника и образование» (Москва), 2016. № 7 (25). С. 6-10.

8. *Сардарова Н.С., Бархалов Б.Ш., Нуруллаев Ю.Г., Вердиева Н.А., Джафаров М.Б.* Электрические свойства кристаллов твердых растворов $\text{TlInS}_2\text{-TlEuS}_2$ различного состава // Научно-методический журнал «Наука, техника и образование» (Москва), 2016. № 11 (29). С. 6-9.