

УДК 544.35.03

https://doi.org/10.33619/2414-2948/64/20

ПОЛУЧЕНИЕ ВАРИЗОННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Si_{1-x}Ge_x$ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

©**Раззаков А. Ш.**, канд. физ.-мат. наук, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан, razzokov.a@bk.ru

©**Латипова М. А.**, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан, latipova_1976@list.ru

©**Кадиров А. Х.**, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан, alibek_qodirov89@mail.ru

GETTING VARIABLE-GAP SOLID SOLUTION $Si_{1-x}Ge_x$ FROM A LIQUID PHASE

©**Razzakov A., Ph.D.**, Urgench State University, Urgench, Uzbekistan, razzokov.a@bk.ru

©**Latipova M.**, Urgench State University, Urgench, Uzbekistan, latipova_1976@list.ru

©**Qodirov A.**, Urgench State University, Urgench, Uzbekistan, alibek_qodirov89@mail.ru

Аннотация. Приведены теоретические расчеты с использованием экспериментальных данных, а также результаты исследований зависимости состава растворов-расплавов ($Sn + Ge + Si$, $Ga + Ge + Si$) от температурного режима. Получены монокристаллические пленки варизонного твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 < x < 1$) на подложках Si $\langle 111 \rangle$ методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного оловянного, галлиевого раствора-расплава. Найдены оптимальные технологические режимы роста, для получения кристаллических совершенных эпитаксиальных слоев и структур.

Abstract. Using experimental data, as well as using theoretical calculations, the results of studies of the composition of melt solutions ($Sn + Ge + Si$, $Ga + Ge + Si$) from temperature conditions are presented. Single-crystal films of a graded-gap solid solution $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 < x < 1$) on Si $\langle 111 \rangle$ substrates were obtained by liquid-phase epitaxy from a limited tin, gallium solution-melt. Optimal technological growth modes are found for obtaining crystalline perfect epitaxial layers and structures.

Ключевые слова: дислокация, эпитаксия, кластер, твердый раствор, кристаллизация.

Keywords: dislocation, epitaxy, cluster, solid solution, crystallization.

С целью совершенствования технологии получения высококачественных тонких слоев полупроводникового материала методом жидкофазной эпитаксии, с заданными электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами, на такую дешевую подложку как кремний, является весьма актуальной.

Авторы [1–3] старались получить структурно совершенные эпитаксиальные слои $Si_{1-x}Ge_x$ и гетеропереходы $Si - (Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$, $Si - Si_{1-x}Ge_x - (Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $Si - Si_{1-x}Ge_x - GaAs$ на их основе. Для этого они исследовали технологические режимы роста, электрические и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$ и их структур [4].

В процессе роста из жидкой фазы эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$ используются

кремниевые подложки, у которых параметр решетки и коэффициент термического расширения (КТР) близки к образующимся эпитаксиальным слоям. Подбирались разные методы и переменный варизонный состав твердого раствора, чтобы избежать дислокаций и микротрещин, а также частичных растворений подложек (при положении не до пересыщенного раствора к компонентам подложки) и т. д.

В этой работе, в результате исследований, использованы апробированные экспериментальные научные методы, с помощью которых, получены экспериментальные данные. Обычно, при выращивание твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ используются подложки с определенными наименьшими уклонами во время роста пленок из жидкой фазы, которые способствуют образованию эпитаксиальных слоев на поверхности. Любая поверхность твердого тела имеет определенную шероховатость, поэтому, поверхностная энергия распределяется неравномерно и влияет на выращивание твердого раствора на подложке, а также на образование дислокаций, которые связаны с такими технологическими параметрами, как: температура начала кристаллизации ($T_{нк}$), скорость роста (v), зазор между подложками (d), состав компонентов в растворе-расплаве, с ориентациями подложек и т. д.

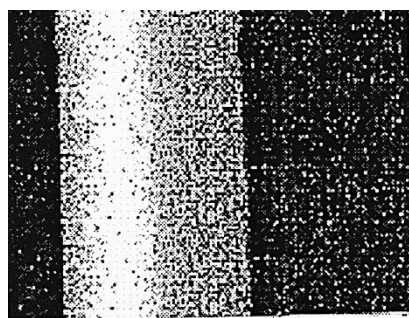
Выращивание производилось из жидкой фазы. В качестве металла-растворителя использовали Pb, Sn, In и Ga. Наиболее качественные слои выращивались при использовании Sn.

Подложками служили кремниевые шайбы диаметром 20 мм, с кристаллографической ориентацией (111) и (100), марки КДБ, с удельным сопротивлением $1 \div 10$ Ом·см.

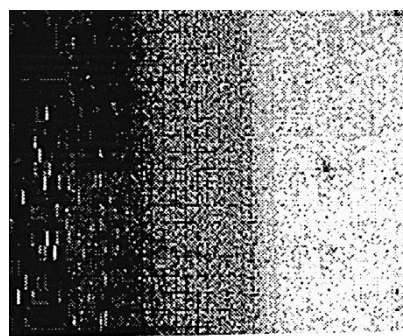
Эпитаксиальные пленки на кремниевых подложках кристаллографической ориентации (111) росли хорошо, тогда как на подложках с ориентацией (100) росли очень плохо или вообще не росли.

Для выращивания варизонного твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 < x < 1$), нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками на установке типа ЭПОС. Рост эпитаксиального слоя осуществлялся из ограниченного объема оловянного и галлиевого раствора-расплава, расположенного между двумя подложками в атмосфере, которые очищены палладием водорода, что дало возможность экономить количество расходуемого раствора-расплава. Сначала в реакторе создавался вакуум до остаточного давления 10^{-2} Па, затем в течение 20 мин через реактор пропусклся очищенный водород, и после этого начинался процесс нагревания. Когда температура доходила до необходимого значения, система переключалась в автоматический режим. В течение 40–60 min производилась гомогенизация раствора-расплава. Потом подложки на графитовом держателе приводились в контакт с раствором-расплавом, и после заполнения зазоров между подложками раствором-расплавом поднимались на 1 см выше уровня раствора. Рост эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$ в нужный момент прекращался сливом раствора-расплава с подложек, при помощи центрифуги [5].

Исследование химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$, были проведены на рентгеновском микроанализаторе Jeol JSMLV-1059-Japan. Полученные растровые картины свидетельствовали о почти однородном распределении по поверхности эпитаксиального слоя, и о варизонности твердого раствора по толщине (Рисунок 1). Включения макроскопических дефектов и второй фазы в слоях пленки отсутствуют.



$K_{\alpha}Ge$



$K_{\alpha}Si$

Рисунок 1. Растровые картины $Si-Si_{1-x}Ge_x$ структур, снятые при помощи Jeol JSMLV-1059-Japan.

Во время выращивания при контакте подложка-раствор-расплав смачивание подложки со стороны раствора и диффузионные движения компонентов, образующих твердый раствор, способствуют росту эпитаксиальных слоев, это приведено нами в работе [6]. Это недостаточно для выращивания структурно совершенных $Si_{1-x}Ge_x$ эпитаксиальных слоев и гетероструктур на их основе.

Проведя эксперименты, было выяснено: изменяя зазор между подложками “d” (то есть изменяя объем раствора-расплава между подложками), при одинаковом режиме роста, выращенные эпитаксиальные слои на нижних и на верхних подложках не отличались друг от друга, с кристаллическими совершенностями на поверхности и на границе подложки-пленки до $d < 1,2$ mm (Рисунок 2 а, б).

В условиях $d \geq 1,2$ mm всегда у верхних подложек образуются толстые и более низкокачественные слои, чем у нижних, которые связаны с диффузионным и с конвекционным потоками компонентов в ограниченном растворе (если плотность растворяемых компонентов меньше плотности растворителя) [7].

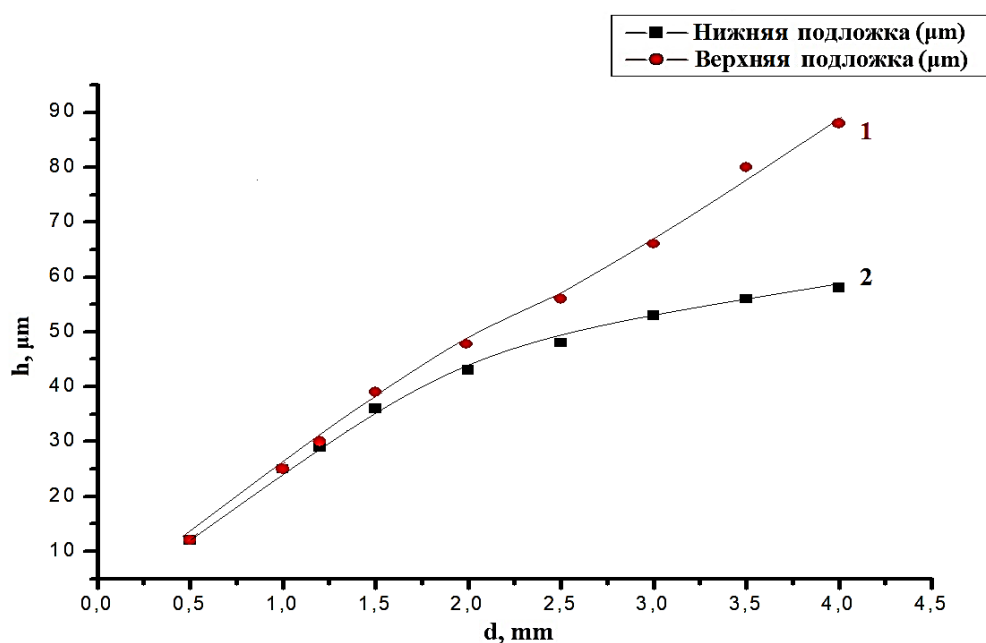


Рисунок 2а. Зависимость толщины эпитаксиальных слоев (h) от величины зазора между подложками (d): 1 — на верхней, 2 — на нижней подложках, при температуре начала кристаллизации $T_{нк} = 900$ °C из оловянного раствора-расплава.

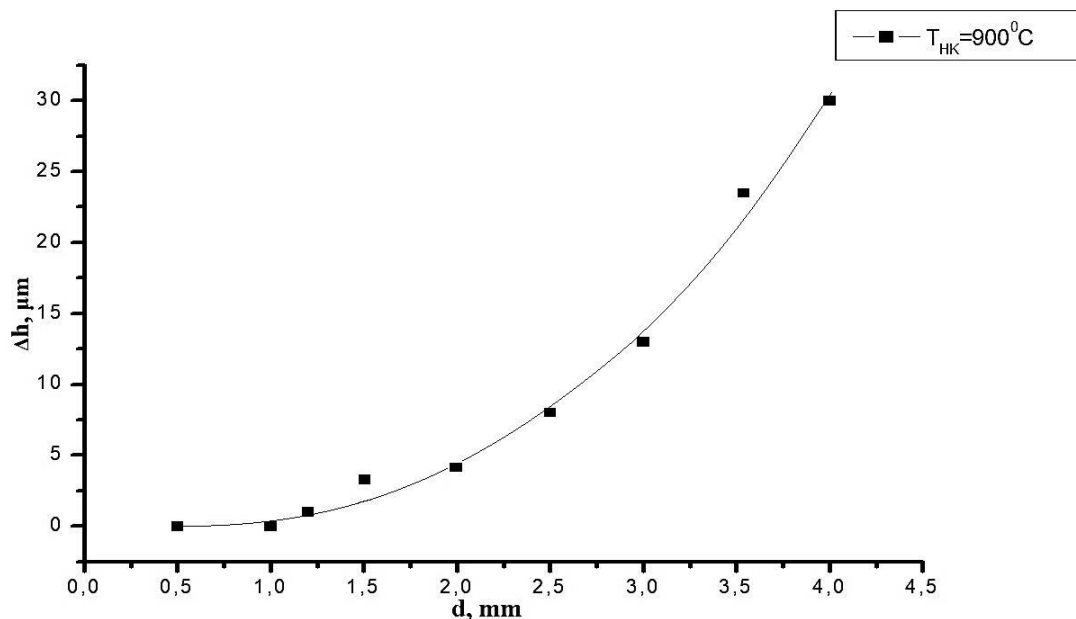


Рисунок 26. Зависимость разницы толщины верхней и нижней подложки эпитаксиальных слоев (Δh), от зазора между подложками (d) при температуре начала кристаллизации $T_{нк} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ из оловянного раствора-расплава.

Используя формулу Эйнштейна-Смолуховского, нами теоретически рассчитано, что во время роста в растворе-расплаве, некоторые атомы успевают объединиться за счет процесса коагуляции (чем больше температура, тем больше число коагуляций) одинаковых компонентов раствора и образуют кластеры размером 1–10 нм. Эти кластеры составляют незначительную часть доли всех растворенных элементов. Ионы участвуя в процессе роста, с наименьшими концентрациями, чем в выращиваемых компонентах не разрушают монокристалличность варизонного твердого раствора [8]. Они, способствуют образованию дислокаций, как на границу подложки-пленки, так вдоль направления роста пленки, и ухудшают кристаллическую совершенство пленок и структур, соответственно — их электрофизические и фотоэлектрические свойства, являющиеся важнейшими параметрами в применении приборостроения.

Учитывая вышеуказанное, можем предположить, что атомы Si и Ge внутри раствора образуют достаточно малое число молекулярных или кластерных соединений, участвующих в кристаллообразовании, и доминируют в процессе увеличения плотности дислокаций. Особенно, на эпитаксиальных слоях пленки, выращенных на верхней подложке, что объясняется результатом силы Архимеда и тяжести, проявляется укрупнением кластера и является незначительной величиной. Хотя там доминирует диффузионный процесс атомов и молекул.

Скопление кластеров, на верхней поверхности растворов, вблизи подложек и беспорядочные диффузионные движения, способствуют их участию во время роста и соответственно образованию дислокаций.

Было исследовано морфология поверхности полученных пленок, с помощью металлографического микроскопа МИМ-8М. Подобран состав травителя (использовались смеси концентрированных плавиковой (HF), азотной (HNO_3) и уксусной (CH_3COOH) кислот в соотношениях $1\text{чHF}+3\text{чHNO}_3+4\text{чCH}_3\text{COOH}$). Для выявления дислокационных ямок травления на плоскости (111) образцы подвергали травлению в растворе, затем травитель разбавляли деионизованной водой и промывали. Для определения плотности дислокаций

(N_D), на каждом послойном образце было сделано 6–7 подсчетов.

Полученные экспериментальные данные показали, что плотность дислокаций (N_D) выращенных полупроводниковых твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ зависит от всех технологических параметров: от температуры роста, скорости принудительного охлаждения, ориентации и чистоты подложек, типа растворителя. Содержание кремния, начиная с границы подложка-пленка $Si - Si_{1-x}Ge_x$ вдоль направления роста уменьшается, соответственно содержание германия увеличивается и таким образом выращиваем варизонные эпитаксиальные слои, у которых ширина запрещенной зоны (ΔE) изменяется плавно, начиная от кремния ($\Delta E_{Si} = 1.12 \text{ eV}$) заканчивая на германии ($\Delta E_{Ge} = 0.67 \text{ eV}$).

Нами были получены, зеркальногладкие эпитаксиальные слои полупроводникового твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ и определены оптимальные режимы роста для выращивания кристаллических совершенных $Si_{1-x}Ge_x$ эпитаксиальных слоев из ограниченного оловянного и галлиевого раствора-расплава на монокристаллических подложках Si с ориентацией.

Список литературы:

1. Fadaly E. M., Dijkstra A., Suckert J. R., Ziss D., van Tilburg M. A., Mao C., ... Bakkers E. P. Direct-bandgap emission from hexagonal Ge and SiGe alloys // *Nature*. 2020. V. 580. №7802. P. 205-209. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2150-y>
2. Jo K. W. et al. Impact of SiGe layer thickness in starting substrates on strained Ge-on-insulator pMOSFETs fabricated by Ge condensation method // *Applied Physics Letters*. 2019. V. 114. №6. P. 062101. <https://doi.org/10.1063/1.5068713>
3. Saidov A. S., Usmonov S. N., Amonov K. A., Niyazov S., Khudayberdiyeva A. I. Photothermovoltaic Effect in p-Si- n-(Si 2) 1-x-y (Ge 2) x (ZnSe) y Structure // *Applied Solar Energy*. 2019. V. 55. №5. P. 265-268. <https://doi.org/10.3103/S0003701X19050116>
4. Тимофеев В. А. Морфология и структура поверхности на начальных стадиях роста пленок GeSi и GeSiSn на Si(100): дисс. ... физ.-мат. наук. Новосибирск, 2014. 171 с.
5. Сапаев Б., Саидов М. С., Саидов А. С., Каражанов С. Ж. Твердые растворы (С IV 2) 1-x (А III В V) x, полученные из ограниченного объема оловянного раствора-расплава // *Физика и техника полупроводников*. 2004. Т. 38. №11. С. 1285-1293.
6. Раззаков А. Ш., Курбанов Д. Ш. Зависимость дислокаций на твердом растворе $Si_{1-x}Ge_x$ от температур роста на контактной фазе «твердое тело - жидкость» // РИАК-ХП-2020: Республиканская конференция. 2020. С. 275-277.
7. Боцелев С. П., Марончук И. Е., Марончук Ю. Е. Кристаллизация эпитаксиальных слоев AlGaAs из ограниченного объема раствора-расплава // *Неорганические материалы*. 1977. Т. 13. №5. С. 769-772.
8. Rudolph P., Jurisch M. Fundamental and technological aspects of Czochralski growth of high quality semi-insulating GaAs crystals // *Crystal Growth Technology*. 2003. P. 293-321. <https://doi.org/10.1002/0470871687>

References:

1. Fadaly, E. M., Dijkstra, A., Suckert, J. R., Ziss, D., van Tilburg, M. A., Mao, C., ... & Bakkers, E. P. (2020). Direct-bandgap emission from hexagonal Ge and SiGe alloys. *Nature*, 580(7802), 205-209. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2150-y>

2. Jo, K. W., Kim, W. K., Takenaka, M., & Takagi, S. (2019). Impact of SiGe layer thickness in starting substrates on strained Ge-on-insulator pMOSFETs fabricated by Ge condensation method. *Applied Physics Letters*, 114(6), 062101. <https://doi.org/10.1063/1.5068713>
3. Saidov, A. S., Usmonov, S. N., Amonov, K. A., Niyazov, S., & Khudayberdiyeva, A. I. (2019). Photothermovoltaic Effect in p-Si- n-(Si₂)_{1-x-y} (Ge₂)_x (ZnSe)_y Structure. *Applied Solar Energy*, 55(5), 265-268. <https://doi.org/10.3103/S0003701X19050116>
4. Timofeev, V. A. (2014). Morfologiya i struktura poverkhnosti na nachal'nykh stadiyakh rosta plenok GeSi i GeSiSn na Si(100): Ph.D. diss. Novosibirsk, 171. (in Russian).
5. Sapaev, B., Saidov, M. S., Saidov, A. S., & Karazhanov, S. Zh. (2004). Tverdye rastvory (C IV 2) 1-x (A III B V) x, poluchennye iz ogranichenogo ob'ema olovyannogo rastvora-rasplava. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 38(11), 1285-1293. (in Russian).
6. Razzakov, A. Sh., & Kurbanov, D. Sh. (2020). Zavisimost' dislokatsii na tverdom rastvore Si_{1-x}Ge_x ot temperatur rosta na kontaktnoi faze "tverdoe telo - zhidkost". *RIAK-XII-2020: Respublikanskaya konferentsiya*, 275-277. (in Russian).
7. Botshev, S. P., Maronchuk, I. E., & Maronchuk, Yu. E. (1977). Kristallizatsiya epitaksial'nykh sloev AlGaAs iz ogranichenogo ob'ema rastvora-rasplava. *Neorganicheskie materialy*, 13(5), 769-772. (in Russian).
8. Rudolph, P., & Jurisch, M. (2003). Fundamental and technological aspects of Czochralski growth of high quality semi-insulating GaAs crystals. *Crystal Growth Technology*, 293-321. <https://doi.org/10.1002/0470871687>

Работа поступила
в редакцию 17.02.2021 г.

Принята к публикации
22.02.2021 г.

Ссылка для цитирования:

Раззаков А. Ш., Латипова М. А., Кадиров А. Х. Получение варизонного твердого раствора Si_{1-x}Ge_x из жидкой фазы // Бюллетень науки и практики. 2021. Т. 7. №3. С. 200-205. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/64/20>

Cite as (APA):

Razzakov, A., Latipova, M., & Qodirov, A. (2021). Getting Variable-gap Solid Solution Si_{1-x}Ge_x From a Liquid Phase. *Bulletin of Science and Practice*, 7(3), 200-205. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/64/20>