⁰⁵ Выращивание монокристаллов твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x(0 < x < 0.35)$ и исследование их свойств

© И.Г. Атабаев, Н.А. Матчанов, М.У. Хажиев, Ш.А. Юсупова

Физико-технический институт НПО "Физика–Солнце", АН РУз, Ташкент, Узбекистан Department of Electrical and Computer Engineering, Michigan State University, East Lansing, USA Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: sh.yusupova@mail.ioffe.ru

В окончательной редакции 21 сентября 2009 г.

Методом бестигельной зонной плавки выращены монокристаллы $Si_{1-x}Ge_x$ диаметром 10 mm и длиной до 10 cm с содержанием германия до 35 at.%, характеризующиеся однородным распределением Ge и низкой плотностью дислокаций. Исследованы структурные и электрофизические свойства полученного материала. Определены значения удельного объемного сопротивления, времени жизни, подвижности и концентрации носителей заряда в монокристаллах $Si_{1-x}Ge_x$ в зависимости от содержания Ge.

Твердые растворы Si_{1-x}Ge_x сохраняют многие лучшие свойства чистого Si и Ge, причем большинство свойств может плавно меняться в зависимости от содержания второго компонента. Это обстоятельство позволяет получать объемные Si_{1-x}Ge_x монокристаллы с заданными свойствами. На основе таких материалов в настоящее время изготавливаются эффективные детекторы ядерного излучения [1–4], монохроматоры тепловых нейтронов и приборы рентгеновской дифрактометрии [5,6], датчики давления, терморезисторы, работающие при низких температурах, эффективные высокотемпературные термоэлементы и т.п.

Основными способами выращивания объемных поли- и монокристаллов твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ являются методы Чохральского и бестигельной зонной плавки (БЗП). Качество выращенных кристаллов в первую очередь характеризуется удельным объемным сопротивлени-

45

ем ρ_v и временем жизни неосновных носителей заряда τ . Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению свойств объемных монокристаллов Si_{1-x}Ge_x, в литературе отсутствует информация по исследованию зависимости этих параметров от содержания Ge.

Целью данной работы является получение монокристаллов $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 0.35) методом БЗП и исследование их структурных и электрических характеристик.

Монокристаллические слитки Si_{1-x}Ge_x постоянного и переменного по длине слитка состава выращивались из затравок монокристаллического кремния и германия ориентации (111) и (100) методом электронно-лучевой БЗП в вакууме ~ $10^{-5}-10^{-7}$ Torr на установке JEBZ-3B (Japan). В качестве заготовок и затравочных материалов использовались кремний марок КДБ и КЭФ с $\rho_v \sim 0.1-1 \, \mathrm{k\Omega} \cdot \mathrm{cm}$, германий марки ГДГ с $\rho_v \sim 0.1-40 \, \Omega \cdot \mathrm{cm}$, а также монокристаллов (IKZ, Berlin, Germany). При скорости роста ~ $0.5 \cdot 10^{-4}-2 \cdot 10^{-4} \, \mathrm{cm/s}$ скорость вращения нижнего штока варьировалась в диапазоне ~ $3.5-5.5 \cdot 10^{-2}$ гоt/s. Выращенные слитки при длине до 10 cm имели диаметр около 10 mm. На рис. 1 приведены фотографии выращенного в идентичных условиях.

Полученные слитки Si_{1-x}Ge_x были разрезаны перпендикулярно направлению роста на пластины (образцы) толщиной ~ 0.7–1.0 mm. После стандартной химико-механической обработки образцы дополнительно подвергались химическому травлению в растворе HF : HNO₃ : CH₃CHOOH с целью получения зеркально-гладкой поверхности. В зависимости от условий роста образцы имели электронный или дырочный тип проводимости с удельным объемным сопротивлением 0.001–700 Ω · cm.

Во всех экспериментах в качестве контрольных образцов были использованы кремниевые пластины, отрезанные от слитка, выращенного в идентичных с исследуемыми $Si_{1-x}Ge_x$ кристаллами условиях.

Содержание Ge в объеме образцов определялось как методом гидростатического взвешивания [7], так и микроспектральным анализом с помощью сканирующего электронного микроскопа с интегрированной микроаналитической системой JED-2200, а структурное качество — по лауэграммам и по фигурам травления с помощью металлографического микроскопа METAM-P1.



Рис. 1. Фотографии монокристаллов Si_{1-x}Ge_x и Si: постоянного по длине слитка состава.

Для определения удельного объемного сопротивления был применен стандартный четырехзондовый метод; концентрация и подвижность свободных носителей измерялись методом Холла, время жизни τ методом модуляции проводимости в точечном контакте [8].

Проведенные в работе исследования показали, что выращенные слитки представляли собой монокристаллы. На рис. 2 приведена рентгеновская лауэграмма кристалла $Si_{1-x}Ge_x$ с содержанием Ge 14.3 at.% и ориентацией поверхности (001).

При выращивании монокристаллов твердых растворов Si_{1-x}Ge_x с большим содержанием германия обычно применяются максимально низкие скорости роста (~ $0.5 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ cm/s). Результаты наших экспериментов показали, что в монокристаллах переменного по длине

48



Рис. 2. Рентгеновская лауэграммма кристалла $Si_{1-x}Ge_x$ с содержанием Ge 14.3 аt.% и ориентацией поверхности (001); направления [-110] и [-1-10] расположены горизонтально и вертикально соответственно.

слитка состава, выращенных с минимальной скоростью $0.5 \cdot 10^{-4}$ cm/s, плотность дислокаций при изменении концентрации Ge по длине в интервале 0 < x < 0.35 составляла 10^3 sm⁻² в начале слитка и 10^5 cm⁻² в конце слитка соответственно. В монокристаллах постоянного состава, выращенных со скоростью $1.5 \cdot 10^{-4}$ cm/s, плотность дислокаций при концентрации Ge в слитке x < 0.15 составляла 10^2 cm⁻² в начале слитка и 10^3 cm⁻² в начале слитка и 10^3 cm⁻² в конце слитка. На рис. 3 представлена микрофотография поверхности пластины Si_{1-x}Ge_x (x = 0.14), обработанной в травителе Сиртла (CrO₃ : H₂O : HF) [9] для выявления дислокаций по ямкам травления.



Рис. 3. Микрофотография поверхности образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (x = 0.14). Плотность ямок травления, соответствующих выходам дислокаций на поверхность образца, $N_d = 10^4 \, \text{cm}^{-2}$.

Однородность распределения Ge по площади пластин контролировалась методом EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) на установке JEOL JSM-7001F. Было установлено, что атомы Ge в кристалле распределены достаточно равномерно, включений второй фазы не наблюдалось.

На рис. 4 представлено распределение Ge по длине нескольких слитков, определенное по данным гидростатического взвешивания. Концентрация Ge изменялась от 0.5 до 35% (слиток NU-1), от 0 до 15% (слиток N 05-07) и от 0 до 2.5% (слиток N 05-05). Видно, что результаты измерения концентрации Ge как методом гидростатического взвешивания, так и рентгеновским микроанализом (слиток NU-1) практически совпадают.

Как известно, время жизни носителей заряда τ является одним из наиболее чувствительных к структурному совершенству материала параметров, который может сильно влиять на работу полупроводниковых приборов. В [10,11] было показано, что в монокристаллах Si_{1-x}Ge_x с

50



Рис. 4. Распределение Ge по длине $Si_{1-x}Ge_x$ слитков.

увеличением концентрации Ge τ уменьшается. В наших экспериментах при возрастании концентрации Ge по длине слитка от ~ 2.5 до 10 at. % время жизни менялось слабо — от 0.15 до 0.45 µs, что не позволяет говорить о зависимости этой величины от структуры в данном диапазоне концентраций германия (см. рис. 5). Однако при этом удельное объемное сопротивление материала ρ_v уменьшалось с 80 до 50 $\Omega \cdot$ cm. Падение ρ_v может быть связано с тем, что в диапазоне достаточно малых концентраций Ge доминирует не влияние количества дефектов, а присутствие в нем материала (Ge) с собственной концентрацией носителей на 3 порядка выше, чем в чистом кремнии $(2 \cdot 10^{19} \, \mathrm{cm^{-3}})$ против $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Концентрация и подвижность дырок в Si_{1-x}Ge_x p-типа проводимости с содержанием $Ge \sim 15$ at.%, определенные методом Холла при комнатной температуре, составляли соответственно $3.8 \cdot 10^{14} \, \text{cm}^{-3}$ и $320 \, \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. Как видно, подвижность дырок в объемном сформированном БЗП $Si_{1-x}Ge_x$ ниже, чем в чистом кремнии, что может быть отнесено к наличию упругих напряжений, возникающих





Рис. 5. Содержание Ge, ρ_v и τ по длине слитка.

в процессе роста. Однако подвижность существенно выше, чем в слиточном $Si_{1-x}Ge_x$, выращенном методом Чохральского в работе [12].

Полученные в настоящей работе данные, по мнению авторов, подтверждают возможность использования метода БЗП для формирования монокристаллов твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ с высоким содержанием Ge (до 0.35 at. %).

Результаты дальнейшего, более детального исследования электрических характеристик объемных БЗП кристаллов $Si_{1-x}Ge_x$ как постоянного, так и переменного по длине выращенных слитков состава будут представлены авторами в последующих публикациях.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам IKZ (Berlin, Germany) Dr. H. Reeman и H.B. Абросимову за предоставленные исходные заготовки (затравочные материалы), Э.Н. Бахранову за помощь при проведении экспериментов и Л.С. Костиной за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке координационным центром по науке и технологиям Республики Узбекистан (контракт № Ф030-Ф096) и фондом УНТЦ (контракт № 3126).

Список литературы

52

- [1] Бачо И., Калинка Г., Келетий Й. и др. // ПТЭ. 1981. № 2. С. 221–222.
- [2] Саидов М.С., Муминов Р.А., Атабаев И.Г. и др. // Атомная энергия. 1996. Т. 81. В. 4. С. 270–273.
- [3] Ruzin A., Marunko S., Gusakov Y. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. Iss. 9. P. 5081– 5087.
- [4] Ruzin A., Marunko S., Abrosimov N.V., Riemann H. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2004. V. 518. Iss. 1–2. P. 373–375.
- [5] Кожух М.Л., Белокурова И.Н., Вахрушев С.Б., Трунов В.А. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 11. С. 686–688.
- [6] Erko A., Abrosimov N.V., Alex S.V. // J. Crystal. Res. Technol. 2002. V. 37. N 7. P. 685–704.
- [7] Бонштедт-Куплетская Э. Определение удельного веса минералов. М.: Изд. АН СССР, 1951. 128 с.
- [8] Lax D., Neustadter S.T. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 1148-1154.
- [9] Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Под ред. Б.Д. Луфт. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
- [10] Ulyashin A.G., Abrosimov N.V., Bentzen A. et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2006. V. 9. Iss. 4–5. P. 772–776.
- [11] Грехов И.В., Белякова Е.И., Костина Л.С. и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 23. С. 66–72.
- [12] Gaworzewski P., Tittelbach-Helmrich K., Penner U., Abrosimov N.V. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. N 10. P. 5258–5263.