

05;06.3;12

## Кристаллизация слоев полупроводниковых твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ из жидкой фазы

© А.С. Саидов, А.Ш. Раззаков, Э.А. Кошчанов

Физико-технический институт НПО "Физика–Солнце" АН РУз, Ташкент  
E-mail: atvi@physic.ursci.net

В окончательной редакции 19 марта 2001 г.

Методом жидкостной эпитаксии из ограниченного объема оловянного раствора-расплава выращены эпитаксиальные слои твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  на подложках германия в температурном интервале 740–450°С. На основании анализа результатов рентгенодифрактометрического и морфологического исследований образцов установлен оптимальный режим роста кристаллически совершенных пленок.

Расширение спектра фоточувствительности полупроводников в ИК области является одной из актуальных задач оптоэлектроники. В этой связи исследование возможности синтеза полупроводниковых твердых растворов на основе наиболее изученных узкозонных материалов, какими являются Ge и Sn, на наш взгляд, представляет определенный интерес. Хотя образование твердых растворов на основе системы Ge–Sn по аналогии с Si–Ge теоретически считалось возможным, однако до недавнего времени экспериментально такие твердые растворы не были получены.

В настоящем сообщении нами приводятся результаты исследования роста слоев твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  из оловянного раствора-расплава методом принудительного охлаждения в температурном интервале 740–450°С в водородной среде. Рост осуществлялся из объема раствора-расплава, расположенного между двумя горизонтальными подложками. Рост прекращался удалением раствора-расплава из зазора между подложками центрифугой. Подложками служили пластины германия с удельным сопротивлением 40  $\Omega \cdot \text{cm}$ , акцепторного типа проводимости, ориентированные по направлению  $\langle 111 \rangle$ . Диаметр и толщина подложки составляли 50 mm и 350–400  $\mu\text{m}$  соответственно. Состав раствора-расплава Sn+Ge, Sn+Ge+Zn, Sn+Ge+Zn+Se и соответствующий тем-

пературный интервал роста определялись из литературных данных и предварительных опытов [1].

Состав твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  и распределение компонентов в выращенных эпитаксиальных слоях изучены с помощью микроанализатора Jeol. Показано, что  $x$ , а также однородность распределения компонентов как по толщине эпитаксиального слоя, так и в направлениях, параллельных фронту кристаллизации, зависят от состава раствора-расплава и температуры начала кристаллизации. С увеличением содержания цинка, особенно селена и цинка в растворе-расплаве, содержание олова в твердом растворе резко возрастало, что, вероятно, связано с влиянием третьего компонента на эффективное значение коэффициента распределения. Установлено также, что с повышением температуры начала кристаллизации при одинаковых условиях и состава раствора-расплава увеличивается содержание Sn в твердом растворе  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Нами были выращены однородные зеркально-гладкие эпитаксиальные слои твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  из раствора-расплава  $\text{Ge} + \text{Sn} + \text{ZnSe}$  при температуре начала кристаллизации  $T_1 = 740^\circ\text{C}$   $x = 0.1$ ;  $T = 540^\circ\text{C}$   $x = 0.03$ . Анализ спектров рентгенофлуоресценции до и после последовательных удалений части выращенных слоев, которые содержат пики с высокими интенсивностями, соответствующими германию ( $\lambda = 1244 \text{ m}\text{\AA}$ ) и олову ( $\lambda = 925 \text{ m}\text{\AA}$ ), показал, что содержание Ge и Sn в твердом растворе одинаково по площади пленок и вдоль направления роста слоев. Толщина эпитаксиальных слоев, выращенных на Ge, изменялась в интервале  $5\text{--}35 \mu\text{m}$  в зависимости от толщины зазора  $d$  между подложками и от режима роста.

Качество эпитаксиальных слоев  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , выращиваемых на подложках Ge, зависело также от скорости принудительного охлаждения, значение которой варьировалось в интервале  $0.5\text{--}7.5 \text{ grad/min}$ . Наиболее оптимальной скоростью охлаждения для получения зеркально-гладких слоев твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  оказалась скорость  $0.5\text{--}1.5 \text{ grad/min}$ , что соответствовало фактической скорости кристаллизации слоев  $0.13\text{--}0.2 \mu\text{m/min}$ . Структурное совершенство выращиваемых слоев при прочих равных условиях зависело также от величины зазора  $\delta$  между горизонтально расположенными подложками, значение которой можно варьировать в интервале  $0.25\text{--}2.5 \text{ mm}$  при помощи специальных графитовых подпорок. При значениях величины зазора  $\delta < 0.25 \text{ mm}$  рост эпитаксиальных слоев вообще не наблюдался, вероятно, из-за отсутствия

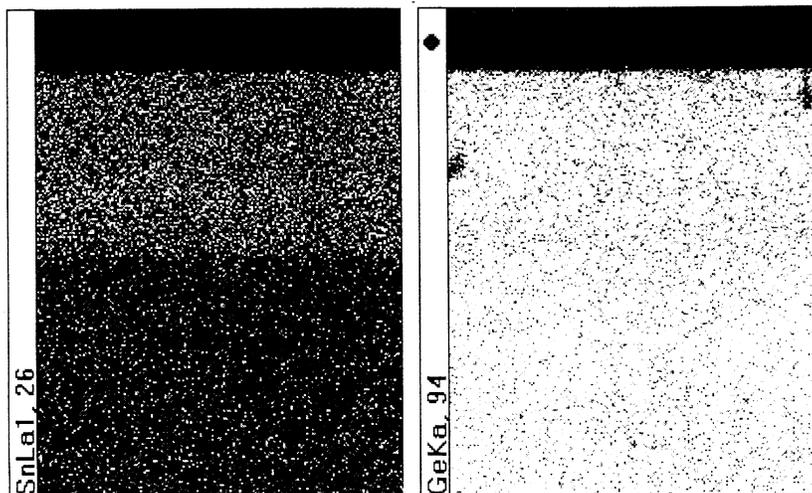


Рис. 1. Растровые картины скола структур  $\text{Ge-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ,  $x = 0.03$ .

смачиваемости подложек раствором-расплавом. Наиболее совершенные по структуре слои твердых растворов как на верхних, так и на нижних подложках выращены при значениях зазора  $\delta$ , лежащих в интервале 0.65–1 mm. При значениях  $\delta > 0.85$  mm качество слоев, выращенных на нижних и верхних подложках, сильно различалось. Качество эпитаксиальных слоев, выращенных на нижних подложках, оказывалось всегда выше, чем слоев, выращенных на верхних подложках. Это отражалось также на поверхностной плотности дислокаций выращенных слоев. Такое различие росло с увеличением  $\delta$ . На наш взгляд, это связано с преобладанием в механизме массопереноса к фронту кристаллизации конвекционных потоков по сравнению с молекулярной диффузией с увеличением зазора, что было установлено нами ранее [2].

Качественную оценку распределения растворообразующих компонентов по толщине эпитаксиального слоя также можно сделать, исследуя растровые картины сколов полученных структур  $\text{Ge-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , которые свидетельствуют о почти однородном распределении компонентов по толщине эпитаксиального слоя (рис. 1).

Анализ растровых картин и морфологические исследования твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  показывают, что дефекты, появляющиеся в границе

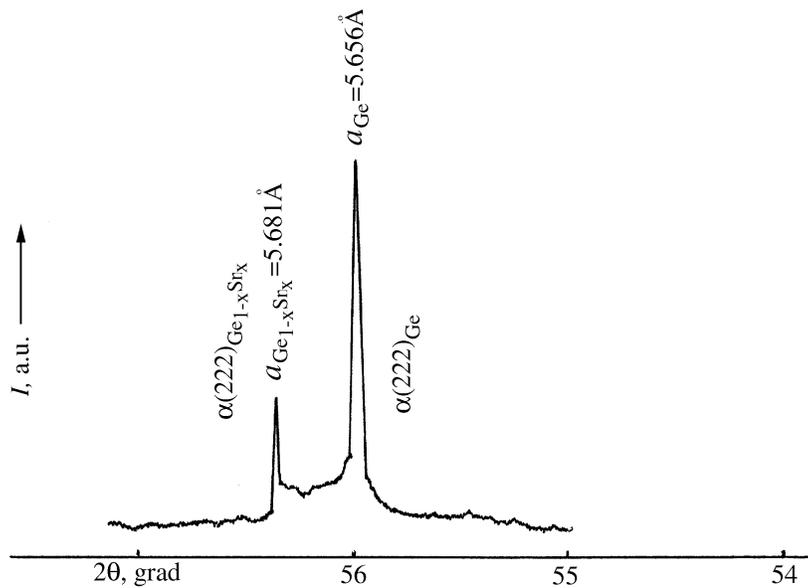


Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктур Ge-Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>  $x = 0.03$ .

раздела подложка-пленка зависят от величины  $x$ . Разница между параметрами решеток первого кристаллизующего слоя и подложки появляется из-за того, что первый выращиваемый слой состоит из Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>, величина которого  $x > 0$ , а подложка — из Ge. С ростом следующих эпитаксиальных слоев эта разница уменьшается за счет того, что они по содержанию (Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>) отличаются между собой незначительно. В результате упругой деформации образовавшегося слоя, берущего на себя роль подложки, происходит снижение суммарной энергии системы. При кристаллизации следующего слоя без изменения параметра решетки эта энергия оказывается меньше, чем на начальной стадии процесса. Изменяя условие режима роста, можно управлять совершенством гетерограниц. Обнаружено, что с увеличением содержания олова в твердом растворе Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> начиная с  $x > 0.1$  структурное совершенство слоев резко ухудшается и появляется даже выделение второй фазы.

Кристаллическое совершенство и параметр решетки твердого раствора изучены рентгенодифрактометрическим методом на установке Дрон-УМ 1. Для этого были выбраны специально выращенные образцы, имеющие тонкие слои ( $d = 3-5 \mu\text{m}$ ). Дифракционные спектры получались путем непрерывной записи на излучениях медного анода ( $\lambda_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_\beta = 1.3922 \text{ \AA}$ ). Напряжение и ток анода составляли 30 kV и 10 mA соответственно. Время экспозиции варьировалось в интервале 1–3 h. Из дифрактограммы (рис. 2) видно, что максимумы подложек и пленок отличаются незначительно. Это означает близость параметров решетки этих структур ( $a_{\text{Ge}} = 5.656 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x} = 5.681 \text{ \AA}$ ), а отсутствие других пиков в рентгенограмме дополнительно свидетельствует о монокристалличности полученных эпитаксиальных слоев [3].

Исследованы некоторые электрофизические свойства выращенных пленок. Специально нелегированные эпитаксиальные слои твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  имели акцепторный тип проводимости. Определено удельное сопротивление, холловская подвижность и концентрация носителей заряда при температуре 100 K, 300 K. При 300 K:  $\rho = 5.33 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu = 75 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,  $n = 1.56 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ; при 100 K:  $\rho = 4.62 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu = 110 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,  $n = 1.23 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Таким образом, показана возможность выращивания кристаллически совершенных эпитаксиальных слоев твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  на подложках германия из жидкой фазы подбором соответствующих условий роста.

## Список литературы

- [1] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. С. 328.
- [2] Саидов А.С., Кошчанов Э.А., Раззаков А.Ш., Сапаров Д.В., Рысаева В.А. // Узбекский физический журнал. 1997. № 1. С. 16–17.
- [3] Саидов А.С., Кошчанов Э.А., Раззаков А.Ш. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 2. С. 12–16.