

06

Выращивание обогащенных германием твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

© С.И. Супельняк, Е.Б. Баскаков, Е.Н. Коробейникова, В.Г. Косушкин, В.И. Стрелов

Отделение „Лаборатория космического материаловедения — Калуга“ Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатowski институт“, Калуга, Россия
E-mail: Supelnyak_SI@nrcki.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2025 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2025 г.

Принято к публикации 11 апреля 2025 г.

Методом вертикальной направленной кристаллизации получен твердый раствор $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с расчетной концентрацией Si 0.6 at.%. Исследовано распределение Si вдоль оси роста кристалла и в нескольких поперечных сечениях. Результат исследований подтверждает получение твердого раствора. Характер изменения содержания кремния согласуется с представлениями о процессе кристаллизации твердого раствора с коэффициентом распределения кремния в германии ($k_{\text{Si}} > 1$).

Ключевые слова: твердый раствор, германий, кремний, направленная кристаллизация.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.14.60761.20308

С середины 1950-х годов твердые растворы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ привлекают внимание исследователей благодаря удобству управления электрофизическими свойствами путем изменения периода решетки от 0.54308 до 0.56574 nm [1]. Высокая рабочая частота приборов на основе $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с содержанием Si 68–72 at.% и легкая встраиваемость процесса получения материала в используемые для кремния технологические процессы определили значимость сплавов для СВЧ-электроники [2]. Сочетание увеличенной подвижности носителей заряда и сниженной теплопроводности твердого раствора $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ в сравнении с чистым кремнием позволило создать эффективные термоэлектрические генераторы [3]. Близкое соответствие периода решетки сплава $\text{Si}_{99.98}\text{Ge}_{0.02}$ обусловило интерес к гетероструктурам GaAs/SiGe (GaAs на подложке SiGe) для солнечной энергетики [4]. Описано выращивание кристаллов Ge–Si методами Чохральского ($\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с $0.004 < x < 0.03$) [4], зонной плавки ($\text{Si}_{99.98}\text{Ge}_{0.02}$) [5] и Бриджмена [6]. Известна работа [7] по математическому моделированию зависимости электрофизических свойств твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ от состава, однако результатов экспериментальных исследований электрофизических свойств сплавов, обогащенных Ge, не опубликовано.

Следует отметить недостаток опубликованных данных по исследованию свойств твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ состава $0 < x < 0.02$, что может быть связано с трудностями получения твердых растворов, в которых растворенное вещество имеет температуру плавления намного выше, чем растворитель ($T_{m\text{Si}} = 1414^\circ\text{C}$, $T_{m\text{Ge}} = 937^\circ\text{C}$).

Цель работы состоит в отработке лабораторной технологии получения твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с концентрацией Si 0.6 at.% и выявлении распределения кремния по объему слитка.

Для получения слитков твердых растворов применяли разработанную ранее технологию, включавшую

двухэтапный синтез твердого раствора [8]. На первом этапе с применением высокотемпературной печи в среде аргона при давлении $\sim 10^5$ Pa сплавляли смесь состава $\text{Ge}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$, состоящую из 19.878 g германия и 0.1435 g кремния. На втором этапе после добавления к полученному слитку 40 g германия для достижения расчетной концентрации Si 0.6 at.% методом вертикальной направленной кристаллизации [9] полученную смесь переплавляли в вакууме с помощью трехсекционного нагревателя. Выдержку производили в течение часа при температурах 991, 1023 и 840°C соответственно на нижнем, среднем и верхнем нагревателях.

Из выращенного кристалла вдоль оси роста вырезали пластину толщиной 2 mm. Для удаления нарушенного слоя одну поверхность пластины обрабатывали механически и с использованием химико-механической полировки. Обработанную таким образом пластину травили в растворе состава $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 5 : 3 : 3$ при комнатной температуре [10].

Подготовленную поверхность исследовали методом энергодисперсионного микроанализа с применением растровой электронной микроскопии на Jeol JCM-6000 PLUS, укомплектованном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром. Содержание кремния определяли по точкам со средним шагом 0.55 mm. Результаты измерений концентрации Si по длине кристалла приведены на рис. 1. Из распределения Si вдоль оси слитка (рис. 1, b) видно, что содержание Si изменяется скачкообразно в диапазоне от 0.05 до 1.62 at.%. Следует отметить наличие плато и выравнивание средней концентрации кремния до 0.17 at.% на длине от 12 до 33 mm от дна кристалла. Повышенная концентрация Si в начальном участке слитка и ее последующее снижение по мере кристаллизации обусловлены тем, что коэффициент распределения кремния в германии больше единицы. Более резкие скачки содержания кремния наблюдали в

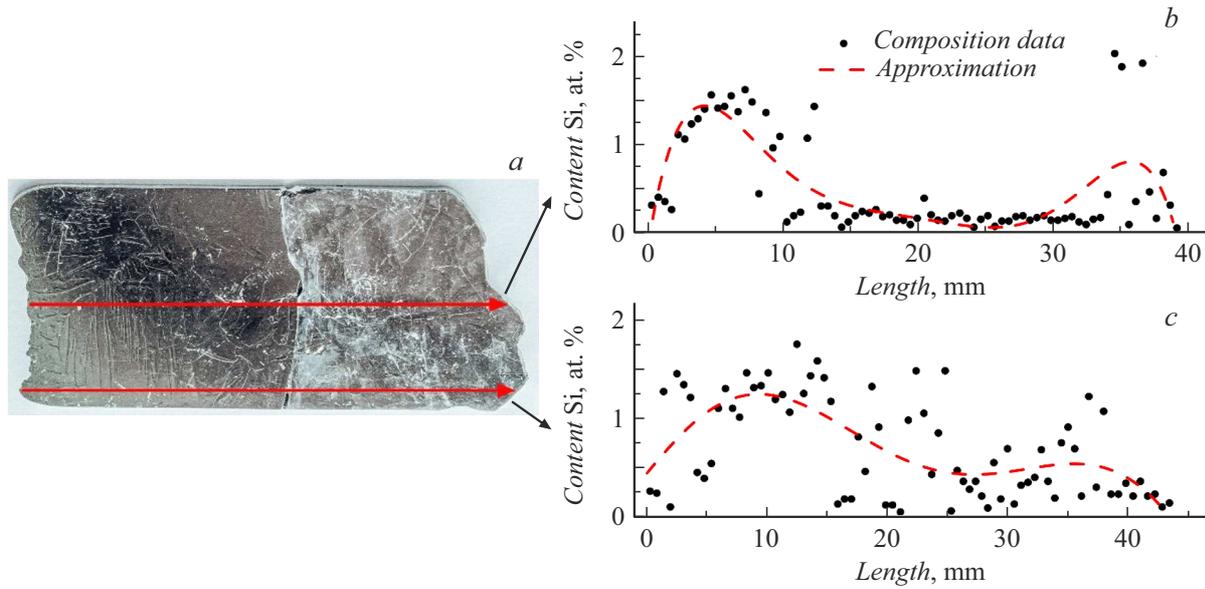


Рис. 1. Распределение Si по длине образца. *a* — образец (стрелками обозначено направление проведения исследования состава от начала кристаллизации); *b* — содержание Si по оси слитка; *c* — содержание Si вдоль края слитка.

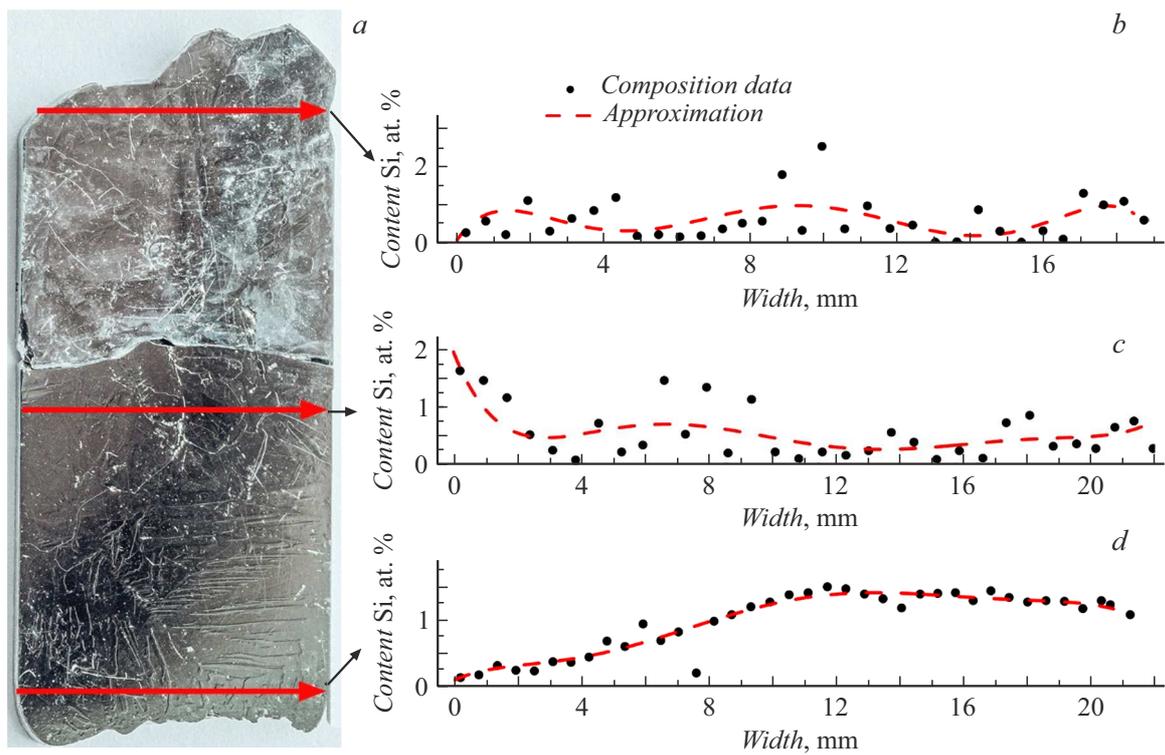


Рис. 2. Распределение Si по диаметру образца. *a* — образец (стрелками обозначено направление проведения исследования состава); *b* — содержание Si в верхней части слитка; *c* — содержание Si в средней части слитка; *d* — содержание Si в нижней части слитка.

картине распределения по длине слитка на расстоянии 2 mm от края пластины (рис. 1, *c*).

Для оценки характера распределения кремния по объему кристалла аналогичные исследования были проведены в поперечных сечениях пластины. Результаты исследований представлены на рис. 2. Наблюдалось

значительное изменение содержания Si в диапазоне от 0 до 2.5 at.%. Однако при этом в средней части слитка можно выделить узкую область шириной 3 mm, симметричную относительно оси слитка, в которой средняя концентрация кремния сохраняется на уровне 0.18 at.%. Эти данные согласуются со средним значением

концентрации кремния вдоль оси роста на длине от 12 до 33 mm от дна слитка (рис. 1, *b*).

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что технология, предложенная авторами, позволяет получать твердые растворы кремния в германии с содержанием кремния в несколько атомных процентов. Это делает возможным при использовании затравки из германия получение монокристаллов состава твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с концентрацией Si 0.6 at.%. Неравномерность распределения кремния по длине и сечению слитка может быть связана с характером изменения тепловых условий на фронте кристаллизации при проведении экспериментов и недостаточным временем гомогенизации расплава перед кристаллизацией. Уточнить преобладающие причины предполагается в дальнейших экспериментах в условиях предложенной лабораторной технологии.

Благодарности

В части электронной микроскопии работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Структурная диагностика материалов“ КККиФ НИЦ „Курчатовский институт“.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.R. Johnson, S.M. Christian, *Phys. Rev.*, **95** (2), 560 (1954). DOI: 10.1103/PhysRev.95.560
- [2] H. Rücker, B. Heinemann, in *2019 IEEE BiCMOS and Compound semiconductor Integrated Circuits and Technology Symp. (BCICTS)* (IEEE, 2019), p. 1–7. DOI: 10.1109/BCICTS45179.2019.8972757
- [3] R. Basu, A. Singh, *Mater. Today Phys.*, **21**, 1000468 (2021). DOI: 10.1016/j.mtphys.2021.100468
- [4] K. Nakajima, S. Kodama, S. Miyashita, G. Sazaki, S. Hiyamizu, *J. Cryst. Growth*, **205** (3), 270 (1999). DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00270-5
- [5] I. Yonenaga, A. Matsui, S. Tozawa, K. Sumino, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **154** (3-4), 275 (1995). DOI: 10.1016/0022-0248(95)00186-7
- [6] C. Marin, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth*, **211** (1-4), 378 (2000). DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00825-8
- [7] M.V. Fischetti, S.E. Laux, *J. Appl. Phys.*, **80** (4), 2234 (1996). DOI: 10.1063/1.363052
- [8] В.Г. Косушкин, С.И. Супельняк, Е.Н. Коробейникова, В.И. Стрелов, *Изв. вузов. Материалы электронной техники*, **27** (4), 295 (2024). DOI: 10.17073/1609-3577j.met202407.606
- [9] V.S. Sidorov, B.G. Zakharov, Yu.A. Serebryakov, A.V. Pereverzev, E.M. Nagaev, V.I. Strelov, *Instrum. Exp. Tech.*, **42** (2), 279 (1999).
- [10] К. Сангвал, *Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение* (Мир, М., 1990), с. 442.