Физика твердого тела, полупроводников, наноструктур

Научная статья

УДК 621.315.592 DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-53-60

Выращивание эпитаксиальных слоев твердого раствора $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ из оловянного раствора-расплава

Алижон Шоназарович Раззоков

Ургенчский государственный университет Ургенч, Узбекистан

razzokov.a@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-2210-6207

Аннотация

Выращены монокристаллические пленки варизонного твердого раствора $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ на подложках Si < 111 >методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного оловянного раствора-расплава в температурном интервале 1100-500 °C. Определен химический состав выращенных эпитаксиальных пленок на сканирующем электронном микроскопе.

Ключевые слова

эпитаксия, кристаллизация, раствор-расплав, твердый раствор

Для цитирования

Раззоков А. Ш. Выращивание эпитаксиальных слоев твердого раствора $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ из оловянного раствора-расплава // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 1. С. 53–60. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-53-60

Growth of Epitaxial Layers of the Si_{1-x-y}Ge_xSn_y Solid Solution from a Tin Solution-Melt

Alijon Sh. Razzokov

Urgench State University Urgench, Uzbekistan

razzokov.a@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-2210-6207

Abstract

Mono-crystal films of a graded-gap solid solution $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ on Si <111> substrates were grown by liquid-phase epitaxy from a limited tin solution-melt in the temperature range 500–1100 °C. The chemical composition of the grown epitaxial films was determined using a scanning electron microscope.

Keywords

epitaxy, crystallization, solution-melt, solid solution

For citation

Razzokov A. Sh. Growth of Epitaxial Layers of the $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ Solid Solution from a Tin Solution-Melt. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 1, pp. 53–60. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-1-53-60

На базе кремния получить фотоприемник, работающий в инфракрасном диапазоне (ИК), является весьма актуальным. Для этой цели другими авторами [1–3] для формирования тройных соединений SiGeSn проведено много экспериментальных работ и получены приборные структуры на его основе. Авторами работ [4] пленки $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ были выращены на подложках Si с Ge-буфером с помощью осаждения тригермана (Ge_3H_8), тетрагермана (Ge_4H_{10}), тетра-

© Раззоков А. Ш., 2023

силана (Si_4H_{10}) методом молекулярной эпитаксии с газовым источником (GS-MBE) или методом химического осаждения из газовой фазы монокристаллических пленок.

В работе [5] также использовалась система химического осаждения из паровой фазы при пониженном давлении для получения монокристалла $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$. SiGeSn и химические соединения $A^{III}B^V$ выращены в одной ростовой камере методом MOVPE с целью получения InGaP/GaInAs/SiGeSn/Ge монолитных четырехконтактных солнечных батарей. Показана возможность, что при соответствующей модификации MOVPE в реакторе, выбрав условия роста, можно уменьшить загрязнение эпитаксиальных слоев структур [6]. Выращивание нелегированных и легированных сплавов приборного качества может быть достигнуто с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием методов выращивания при низких температурах [7]. Но разность параметров решетки и коэффициент термического расширения дискретных структур не дает возможности получить кристаллически совершенные гетероструктуры, которые обусловливают электрические и фотоэлектрические характеристики твердого раствора и структур на их основе [8, 9].

В этой работе показано получение монокристаллических пленок варизонного твердого раствора $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ на подложках Si <111> методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного оловянного раствора-расплава в температурном интервале 1100-500 °C. Использованы апробированные экспериментальные научные методы. Во время роста пленок из жидкой фазы в качестве подложек использовали монокристаллические Si (111) с отклонением – (0°15'–0°30') п и р-типа проводимости. 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_{HK}), скорость роста (v), зазор между подложками (v), состав компонентов в растворе-расплаве с ориентациями подложек и т. д.

Для выращивания варизонного твердого раствора $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками на установке типа ЭПОС. Блок управления установки содержит высокоточный регулятор температуры ВРТ (Р-111, И-102), при помощи которого можно производить процесс охлаждения раствора-расплава автоматически по заранее заданной программе. Для предотвращения попадания неконтролируемых примесей из атмосферы в реактор процесс выращивания эпитаксиальных слоев осуществляется в атмосфере водорода. Очистка водорода производится на установке «Палладий-15». Сначала в реакторе создавался вакуум до остаточного давления 10⁻² Ра, затем в течение 30 минут через реактор пропускался очищенный водород, а после этого начинался процесс нагревания. Когда температура доходила до необходимого значения (ТНК – температура начала кристаллизации), система переключалась в автоматический режим. В течение 40-50 минут 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-v}Ge_xSn_v системы со скоростью в интервале 0,5–3 град/мин программным понижением температуры при окончании кристаллизации (То.к) прекращался сливом раствора-расплава с подложек при помощи центрифуги (рис. 1).

Состав раствора-расплава, состоящий из Si, Ge и Sn, определялся из диаграммы состояния двойного сплава Sn–Si, Sn–Ge. Для приготовления жидкого раствора-расплава были использованы литературные данные и изучена растворимость Si и Ge в Sn в интервале температур 450–1100 °C [10–12]. Эпитаксиальные пленки Si_{1-x-y}Ge_xSn_y выращивались при разных температурах начала кристаллизации – от T_{HK} = 800 °C до T_{HK} = 1050 °C соответственно температура окончания кристаллизация составляла от T_{OK} = 500 °C до T_{OK} = 600 °C. При выращивании эпитаксиальных слоев от T_{HK} = 1050 °C до T_{OK} = 500 °C, т. е. в температурном интервале роста 1050–500 °C, можно получить пленки относительно большой толщины при температурном интервале роста 1050–600 °C. Из этого следует, что, выбирая температурный интервал роста пленки, можно управлять толщиной пленки.

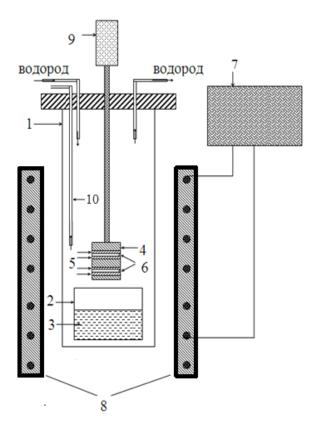


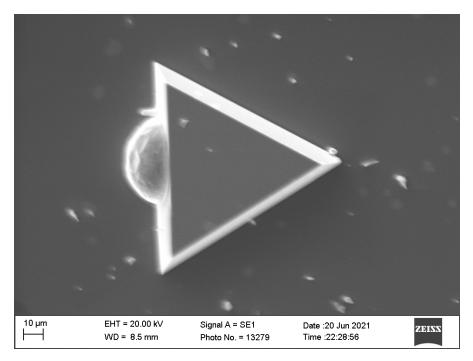
Рис. 1. Принципиальная схема установки для жидкофазной эпитаксии: 1 — кварцевый реактор; 2 — кварцевый тигель; 3 — раствор-расплав; 4 — графитовая кассета; 5 — кремниевые подложки; 6 — графитовые подпорки; 7 — блок управления; 8 — тепловой блок; 9 — электродвигатель и 10 — термопара

Fig. 1. Schematic diagram of the installation for liquid-phase epitaxy. 1 – quartz reactor; 2 – quartz crucible; 3 – melt solution; 4 – graphite cassette; 5 – silicon substrates; 6 – graphite props; 7 – control unit; 8 – thermal block; 9 – electric motor; and 10 – thermocouple

Для исследования монокристалличности выращиваемого эпитаксиального слоя $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ на подложке Si (111), не заканчивая процесс выращивания пленок, прервали и отсканировали поверхность начала роста с помощью электронного микроскопа SEM EVO MA 10 (Zeiss) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord) для изучения образования начала эпитаксиальных слоев (рис. 2, a).

В начале роста образовавшиеся треугольники на подложке показывают, что эпитаксиальные слои начали расти по направлению подложки Si (111). После этого образцы выращивались при различных значениях технологических параметров жидкостной эпитаксии и был найден оптимальный режим роста (T_{HK} и T_{OK} соответственно будут в температурном интервале 950–500 °C) эпитаксиальных слоев Si_{1-x-y}Ge_xSn_y (рис. 2, δ).

С помощью ПЭМ (просвечающий электронный микроскоп) проведены исследования однородности и монокристалличности эпитаксиальных слоев, выращенных при оптимальном режиме роста (рис. 3). Морфология поперечного сечения полученных пленок была охарактеризована с использованием просвечивающего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FE-TEM, Hitachi/HF-3300). Образцы ПЭМ были приготовлены с использованием системы сфокусированного ионного и электронного пучка (двухлучевой FIB) с ускоряющим напряжением ионного пучка 40 кВ и окончательным утончением 5 кВ; поверхности пленки были покрыты защитными слоями из аморфного углерода и платины перед тем, как подвергнуться FIB.



Puc.~2,~a. Снимок начала роста твердого раствора $\mathrm{Si}_{1\text{-}x\text{-}y}\mathrm{Ge}_x\mathrm{Sn}_y$ на подложке кремния <111> (полученный с помощью SEM EVO MA 10 (Zeiss) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord)

Fig. 2, a. Snapshot of the beginning of the growth of the $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ solid solution on a <111> silicon substrate (obtained using an SEM EVO MA 10 (Zeiss) with an Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord) energy-dispersive X-ray spectrometer)

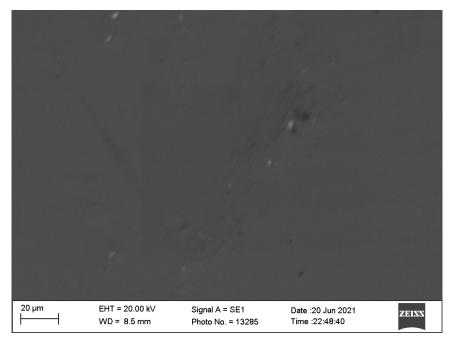
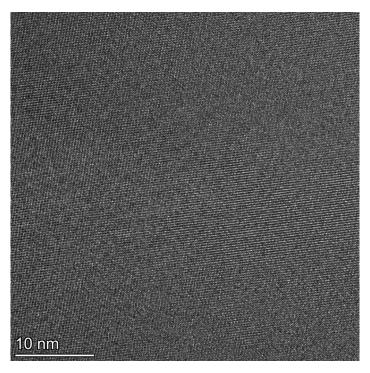


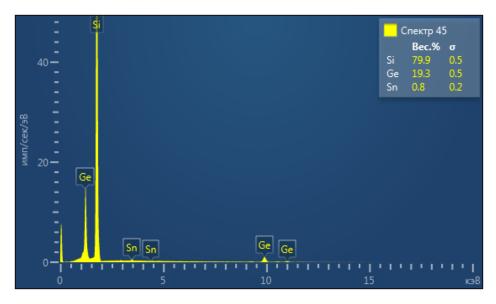
Рис. 2, б. Снимок поверхности выращенных эпитаксиальных слоев $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ на подложке кремния <111> (полученный с помощью SEM EVO MA 10 (Zeiss) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord)

Fig. 2, b. Photograph of the surface of Si_{1-x-y}Ge_xSn_y epitaxial layers grown on <111> silicon substrate (obtained by SEM EVO MA 10 (Zeiss) with energy dispersive X-ray spectrometer Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord)



Puc.~3. HR TEM изображения образцов $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$, выращенных при температуре начала кристаллизации $T_{HK}=950~^{\circ}C$ и окончания кристаллизации $T_{OK}=500~^{\circ}C$, с принудительным охлаждением со скоростью 1 град/мин Fig.~3. HR TEM images of $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ samples grown at crystallization start temperature $T_{o.c.}=950~^{\circ}C$ and crystallization end temperature $T_{e.c.}=500~^{\circ}C$, with forced cooling at a rate of 1 deg/min

Определен химический состав поверхности выращенных эпитаксиальных пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа, который составляет следующие доли процентных соотношений компонентов твердого раствора $Si_{0.80}Ge_{0.19}Sn_{0.01}$ (рис. 4).

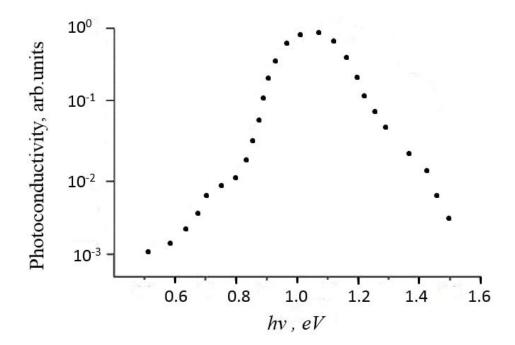


Puc. 4. Энергетический спектр поверхности эпитаксиальных слоев Si_{1-x-y}Ge_xSn_y, полученный с помощью SEM EVO MA 10 (Zeiss) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord) *Fig.* 4. The energy spectrum of the surface of Si_{1-x-y}Ge_xSn_y epitaxial layers obtained using SEM EVO MA 10 (Zeiss) with energy-dispersive X-ray spectrometer Aztec Energy Advanced X-Act (Oxdord)

Проведенные эксперименты позволили выяснить: изменяя зазор между подложками δ (т. е. изменяя объем раствора-расплава между подложками), при одинаковом режиме роста выращенные эпитаксиальные слои на нижних и верхних подложках не отличались друг от друга толщиной и монокристалличностью на поверхности и на границе подложки-пленки до $\delta = 1,4$ мм. В условиях $\delta > 1,4$ мм на верхних подложках всегда образуются толстые и более низкокачественные слои, чем на нижних, которые связаны с диффузионным и конвекционным потоком компонентов в ограниченном растворе (если плотность растворяемых компонентов меньше плотности растворителя). В литературе [13] это объясняется конвекционным потоком раствора-расплава между подложками в поле силы тяготения.

Исследованы некоторые электрофизические свойства полученных пленок. Определены удельное сопротивление, холловская подвижность и концентрация носителей заряда при температуре 300 К: $\rho = 0.5-12~\Omega \cdot \text{см}$, $\mu_n = 600-1100~\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $n = 2 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17}~\text{сm}^{-3}$. Пленки имели донорный тип проводимости.

К эпитаксиальным слоям $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ и структурам $pSi-nSi_{1-x-y}Ge_xSn_y$ вакуумным напылением наносились золотые омические контакты и затем были проведены измерения их фотоэлектрических свойств. Фоточувствительность структуры $pSi-nSi_{1-x-y}Ge_xSn_y$ измерялась в фотодиодном режиме при температуре 300 К (рис. 5).



Puc. 5. Фоточувствительность структуры pSi-nSi_{1-x-y}Ge_xSn_y в фотодиодном режиме при температуре 300 К Fig. 5. Photosensitivity of the pSi-nSi_{1-x-y}Ge_xSn_y structure in the photodiode mode at a temperature of 300 K

Таким образом, в данной работе показана возможность получения кристаллически совершенных эпитаксиальных слоев $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ путем сглаживания разности параметров решетки подложки-пленки (варьированием химического состава пленки) вдоль ее направления роста.

Определены оптимальные режимы роста для выращивания кристаллических совершенных $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ эпитаксиальных слоев из ограниченного оловянного раствора-расплава на монокристаллических подложках Si с ориентацией (111), которыми являются следующие технологические параметры:

- T_{HK} в интервале от $T_{HK} = 800$ °C до $T_{HK} = 950$ °C;

- принудительное охлаждение раствора-расплава со скоростью 0,5–1,5 град/мин.
- зазор между подложками (соответствуя высоте раствора-расплава) в интервале $0,5-1,4\,\mathrm{mm}$.

Список литературы

- 1. **M. Oehme, D. Buca, K. Kostecki, S. Wirths, B. Holl"ander, E. Kasper, J. Schulze.** Epitaxial growth of highly compressively strained GeSn alloys up to 12.5 % Sn. J.Cryst.Growth, 384, 71 (2013). DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.09.018.
- 2. R. R. Lieten, J. W. Seo, S. Decoster, A. Vantomme, S. Peters, K. C. Bustillo, E. E. Haller, M. Menghini, J. P. Locquet. Tensile strained GeSn on Si by solid phase epitaxy. Appl.Phys. Lett., 102, 052106 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4790302.
- 3. **Блошкин А. А., Якимов А. И., Тимофеев В. А., Туктамышев А. Р., Никифоров А. И., Мурашов В. В.** Разрывы валентной зоны в напряженных слоях SiGeSn/Si с различным содержанием олова // Физика и технология полупроводников. Т.51, №3. (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44205.8343.
- 4. **BuguoWang, T. R. Harris, M. R. Hogsed, Y. K. Yeo, Mee-YiRyu, J. Kouvetakis.** Comparison study of temperature dependent direct/indirect bandgap emissions of Ge1-x-ySixSny and Ge1-ySny grown on Ge buffered Si. Thin Solid Films (2019), Volume 673, Pages 63–71. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.022.
- 5. S. Wirths, D. Buca, Z. Ikonic, P. Harrison, A. T. Tiedemann, B. Holländer, T. Stoica, G. Mussler, U. Breuer, J. M. Hartmann, D. Grützmacher, S. Mantl. SiGeSn growth studies using reduced pressure chemical vapor deposition towards optoelectronic applications. Thin Solid Films. (2014), V.557, Pages 183-187. DOI:10.1016/j.tsf.2013.10.078.
- 6. **Gianluca Timò, Giovanni Abagnale, Nicola Armani, Marco Calicchio and Bernd Schineller.** MOVPE SiGeSn development for the next generation four junction solar cells. AIP Conference Proceedings, 040011 (2018); Pages 1–7. https://doi.org/10.1063/1.5053519
- I. A. Fischer, M. Oehme, J. Schulze. Molecular Beam Epitaxy Growth of SiGeSn Alloys. Molecular Beam Epitaxy(2018), Pages 55-71. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00004-9
- 8. A. I. Nikiforov, V. A. Timofeev, A. R. Tuktamyshev, A. I. Yakimov, V. I. Mashanov, A. K. Gutakovskii. Self-assembled strained GeSiSn nanoscale structures grown by MBE on Si(100) // Journal of Crystal Growth, 457, 215–219. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.02.024.
- 9. **Раззоков А. Ш.** Выращивание твердых растворов Ge1-хSnx из жидкой фазы. Доклады АН (Россия). Том 379, №5, 2001. С. 617–619.
- 10. **J. P. Fleurial and A. Borshchevsky.** Si-Ge-Metal Ternary Phase Diagram Calculations. Journal of The Electrochemical Society, Volume 137, Number 9.DOI:https://doi.org/10.1149/1.2087101.
- 11. **Саидов А. С., Саидов М. С., Кошчанов Э. А.** Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе: Монография. Ташкент: Фан. 1986. 128 с.
- 12. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Советское радио, 1975.
- 13. **Боцелев С. П., Марончук И. Е., Марончук Ю. Е.и др.** Кристаллизация эпитаксиальных слоев AlGaAs из ограниченного объема раствора-расплава // Неорганические материалы. 1977, 13, № 5. С. 769–772.

References

M. Oehme, D. Buca, K. Kostecki, S. Wirths, B. Holl ander, E. Kasper, J. Schulze. Epitaxial growth of highly compressively strained GeSn alloys up to 12.5 % Sn. J.Cryst.Growth, 384, 71 (2013). DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.09.018.

- R. R. Lieten, J. W. Seo, S. Decoster, A. Vantomme, S. Peters, K. C. Bustillo, E. E. Haller, M. Menghini, J. P. Locquet. Tensile strained GeSn on Si by solid phase epitaxy. Appl. Phys. Lett., 102, 052106 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4790302.
- 3. Bloshkin A. A., Yakimov A. I., Timofeev V. A., Tuktamyshev A. R., Nikiforov A. I., Murashov V. V. Valence band discontinuities in strained SiGeSn/Si layers with different tin contents // Physics and technology of semiconductors.T.51, №3. (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44205.8343.
- BuguoWang, T. R. Harris, M. R. Hogsed, Y. K. Yeo, Mee-YiRyu, J. Kouvetakis. Comparison study of temperature dependent direct/indirect bandgap emissions of Ge1-x-ySixSny and Ge1ySny grown on Ge buffered Si. Thin Solid Films (2019), Volume 673, Pages 63–71. https://doi. org/10.1016/j.tsf.2019.01.022.
- S. Wirths, D. Buca, Z. Ikonic, P. Harrison, A. T. Tiedemann, B. Holländer, T. Stoica, G. Mussler, U. Breuer, J. M. Hartmann, D. Grützmacher, S. Mantl. SiGeSn growth studies using reduced pressure chemical vapor deposition towards optoelectronic applications. Thin Solid Films. (2014), V.557, Pages 183-187. DOI:10.1016/j.tsf.2013.10.078.
- Gianluca Timò, Giovanni Abagnale, Nicola Armani, Marco Calicchio and Bernd Schineller. MOVPE SiGeSn development for the next generation four junction solar cells. AIP Conference Proceedings, 040011 (2018); Pages 1–7. https://doi.org/10.1063/1.5053519
- I. A. Fischer, M. Oehme, J. Schulze. Molecular Beam Epitaxy Growth of SiGeSn Alloys. Molecular Beam Epitaxy(2018), Pages 55-71. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00004-9
- 8. A. I. Nikiforov, V. A. Timofeev, A. R. Tuktamyshev, A. I. Yakimov, V. I. Mashanov, A. K. Gutakovskii. Self-assembled strained GeSiSn nanoscale structures grown by MBE on Si(100) // Journal of Crystal Growth, 457, 215–219. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.02.024.
- 9. Razzokov A. Sh. Growth of solid solutions Ge1-xSnx from liquid phase. Reports of the Academy of Sciences (Russia). Vol. 379, No. 5, 2001. pp. 617–619.
- 10. **J. P. Fleurial and A. Borshchevsky.** Si-Ge-Metal Ternary Phase Diagram Calculations. Journal of The Electrochemical Society, Volume 137, Number 9. DOI:https://doi.org/10.1149/1.2087101.
- 11. **Saidov A. S., Saidov M. S., Koshchanov E. A.** Liquid epitaxy of compensated layers of gallium arsenide and solid solutions based on it: Monograph. Tashkent: Fan. 1986. 128 p.
- 12. Andreev V. M., Dolginov L. M., Tretyakov D. N. Liquid epitaxy in the technology of semiconductor devices. M.: Soviet radio, 1975.
- 13. **Botselev S. P., Maronchuk I. E., Maronchuk Yu. E. And etc.** Crystallization of AlGaAs epitaxial layers from a limited volume of a melt solution // Inorganic Materials. 1977, 13, No. 5, pp. 769–772.

Информация об авторе

Раззоков Алижон Шоназарович, кандидат физико-математических наук, доцент

Information about the Author

Alijon Sh. Razzokov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Urgench State University

Статья поступила в редакцию 28.09.2022; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 28.03.2023

The article was submitted 28.09.2022; approved after reviewing 28.03.2023; accepted for publication 28.03.2023