

06

Исследование процессов роста и структуры эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

© Б. Сапаев, А.С. Саидов

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз, Ташкент
E-mail: atvi@physic.uzsci.net

Поступило в Редакцию 2 июня 2003 г.

Методом жидкостной эпитаксии выращены эпитаксиальные слои твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) на подложках кремния в температурном интервале 1050–950°C. На основании анализа экспериментальных данных рентгенорадиометрических, рентгенодифрактометрических и морфологических исследований образцов были определены оптимальные режимы выращивания кристаллических совершенных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Изготовленные $\text{Si-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ -структуры предназначены для использования в технологии производства различных приборов микроэлектроники.

Поиски новых твердых растворов на основе полупроводников IV-группы и полуметаллов с тетраэдрическими связями с целью расширения спектра фоточувствительности в длинноволновой области электромагнитного излучения являются одной из актуальных задач современной фотоэлектроники. Хотя образование твердых растворов на основе системы Si–Sn по аналогии с Si–Ge-системами теоретически считалось возможным, до недавнего времени такие твердые растворы экспериментально не были получены.

В работе [1] приводятся результаты исследований роста слоев твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ из оловянного раствора–расплава, где показана возможность получения при температурах $T = 450\text{--}740^\circ\text{C}$ эпитаксиальных слоев с совершенной структурой. В [2] с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики были исследованы структурные свойства твердых растворов замещения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. При этом было получено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями постоянных решеток и показано, что закон Вегарда выполняется при $x < 0.7$.

Ранее нами было предсказано и экспериментально доказано существование молекул Ge_2 и Si_2 [3]. Следуя этой аналогии, можно также предположить и о существовании молекулы Si-Sn , которая может образоваться в результате замещения атомов кремния атомами олова в кристаллической решетке кремния, так как Si и Sn являются изовалентными.

В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты исследований по выращиванию нового алмазоподобного твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ из жидкой фазы. Рост исследуемых слоев твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ был осуществлен из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием водорода. Для получения эпитаксиальных слоев с заданными электрофизическими свойствами необходимо знать растворимость исследуемого элемента и влияние различных технологических факторов на процессы роста полупроводникового соединения. В частности, это касается физического состояния раствора-расплава на контакте с подложкой. Состав раствора-расплава Sn-Si и соответствующий температурный интервал роста кристаллов определялись из литературных данных [4] и из проведенных нами экспериментов. Подложками служили шайбы с диаметром $D = 20 \text{ mm}$ и толщиной $d = 350\text{--}400 \mu\text{m}$, вырезанные из монокристаллического кремния n - и p -типов проводимости удельными сопротивлениями $\rho_1 \sim 30$ и $\rho_2 = 0.5\text{--}3.0 \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Разработанная нами технологическая цепочка выращивания эпитаксиальных слоев описана в [5].

В зависимости от температуры начала и прекращения кристаллизации, а также от объема раствора-расплава (т.е. от зазора между горизонтально расположенными подложками) выращиваемые слои имели различную толщину d , от 3 до $70 \mu\text{m}$. Для исследования распределения химических элементов в объеме и определения толщины эпитаксиального слоя твердого раствора применялись различные методы.

С помощью рентгенорадиометрического анализа [6] были определены компонентный состав и толщина эпитаксиальных слоев. Характеристическое излучение Sn возбуждалось гамма-квантами изотопа ^{241}Am . Для регистрации характеристического излучения определяемого элемента применялись импульсная спектрометрическая электроника, содержащая Si(Li) -детектор с энергетическим разрешением $R = 300 \text{ eV}$ на линии ^{241}Am с энергией $E = 59.6 \text{ keV}$, и амплитудный анализатор импульсов АИ-1024-95-02. На рис. 1, а приведены спектральные линии

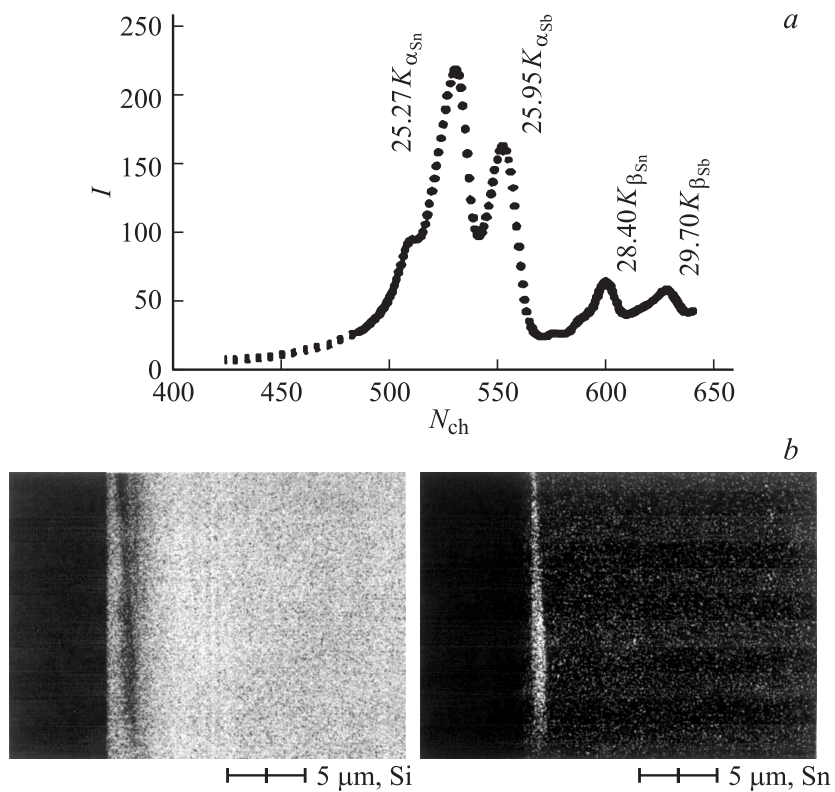


Рис. 1. *a* — спектр Sn и Sb, возбужденный источником ^{241}Am ; *b* — растровые картины скола структур слоя $\text{Si}-\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

характеристического излучения Si, Sn и сурьмы (Sb). Анализ этих линий показывает, что Sb присутствует и в выращенных эпитаксиальных слоях, так как Si-подложка легирована Sb. Компонентный состав твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ определяли путем сравнения интенсивностей характеристических спектральных линий элементов с градуировочными кривыми, построенными для эталонных образцов. Процентное соотношение состава слоев определялось из содержания исходного элемента в граммах, по нему определялась толщина исследуемых эпитаксиальных слоев.

Состав твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ и распределение компонентов в выращенных эпитаксиальных слоях исследовались и с применением рентгеновского микроанализатора „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan. Было установлено, что значение x находится в пределах $0 \leq x \leq 0.04$. Однородность их распределения как по толщине эпитаксиального слоя, так и в направлениях, параллельных фронту кристаллизации, зависит от состава раствора–расплава и температуры начала кристаллизации. Обнаружено, что с повышением температуры начала кристаллизации и температурного интервала (начало и прекращение роста), при одинаковых прочих условиях и одинаковом составе раствора–расплава, происходит увеличение содержания Sn в твердом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Качество эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, выращенных на подложках Si, зависело от скорости принудительного охлаждения v , которая варьировалась в интервале $v = 0.5\text{--}5.5^\circ\text{C}/\text{min}$. Наиболее оптимальная скорость охлаждения для получения зеркально-гладких слоев твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ находится в пределах $v = 0.5\text{--}1.5^\circ\text{C}/\text{min}$, что соответствует фактической скорости кристаллизации слоев $v_k = 0.1\text{--}0.25\ \mu\text{m}/\text{min}$. Структурное совершенство выращиваемых слоев при прочих равных условиях зависело также и от величины зазора δ между горизонтально расположенными подложками, значение которого изменялось в интервале $\delta = 0.25\text{--}2.5\ \text{mm}$ при помощи специальных графитовых подпорок. При значениях зазора $\delta < 0.25\ \text{mm}$ рост эпитаксиальных слоев вообще не наблюдался, вероятно из-за отсутствия смачиваемости подложек раствором–расплавом. Наиболее совершенные по структуре слои твердых растворов, как на верхних, так и на нижних подложках, были получены при величине зазора $\delta = 0.5\text{--}1.0\ \text{mm}$. При $\delta > 0.8\ \text{mm}$ качество слоев, выращенных на нижних и верхних подложках, сильно различалось. Качество эпитаксиальных слоев, выращенных на нижних подложках, оказывалось всегда выше, чем у слоев, выращенных на верхних подложках. В частности, эпитаксиальные слои, выращенные на нижних подложках, имели на порядок низкую плотность дислокации N_D . На наш взгляд, это связано с тем, что эффект массопереноса путем конвекционных потоков к фронту кристаллизации преобладает над эффектом молекулярной диффузии при увеличении зазора, что было установлено нами в работе [7]. Качественную оценку распределения растворообразующих компонентов по толщине эпитаксиального слоя также можно провести, исследуя растровые картины сколов полученных структур Si– $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Анализ картин свидетельст-

вует о явном однородном распределении компонентов по толщине эпитаксиального слоя (рис. 1, *b*).

Далее, анализ растровых картин и морфологические исследования твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ показывают, что дефекты, сформировавшиеся на границе между подложкой и эпитаксиальным слоем, зависят от величины x . Разница между параметрами решеток первого кристаллизующего слоя и подложки возникает из-за того, что первый выращиваемый слой состоит из $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, где $x > 0$, а подложка — из Si. С ростом последующих эпитаксиальных слоев эта разница постепенно уменьшается за счет того, что они по содержанию Sn отличаются между собой уже незначительно. В результате упругой деформации образовавшегося слоя, играющего роль подложки, происходит снижение суммарной энергии системы [8]. При кристаллизации следующего слоя без изменения параметра решетки эта энергия оказывается меньше, чем на начальной стадии процесса роста слоя. Таким образом, изменяя технологические условия роста, можно управлять совершенством гетерограницы Si-Si $_{1-x}$ Sn $_x$ -структур.

Кристаллическое совершенство и параметры решетки твердого раствора Si $_{1-x}$ Sn $_x$ исследовались и определялись рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре ДРОН-3М. Для этой цели были выбраны структуры Si-Si $_{1-x}$ Sn $_x$, имеющие тонкие слои Si $_{1-x}$ Sn $_x$ ($d = 3-5 \mu\text{m}$). Съемка дифрактограмм производилась с использованием отфильтрованного рентгеновского излучения медного анода с длинами волн $\lambda_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\alpha 2} = 1.54431 \text{ \AA}$ для $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ характеристического рентгеновского излучений соответственно с раздельной записью рефлексов от одной и той же плоскости. Такая методика позволяла увеличить точность определения межплоскостного расстояния d с индексами Миллера hkl . При определении параметров слоев Si $_{1-x}$ Sn $_x$ наблюдение выбранных рефлексов проводилось в режиме точечного сканирования с шагом $\leq (2\theta) = 0.01^\circ$ (θ — угол отражения рентгеновских лучей, или брэгговский угол) и временем сканирования в каждой точке $\tau = 20 \text{ s}$. Напряжение и ток анода излучающего элемента составляли $U = 30 \text{ kV}$ и $I = 10 \text{ mA}$ соответственно. Из дифрактограммы (рис. 2) видно, что максимумы подложек и эпитаксиальных слоев отличаются незначительно. Это означает близость параметров решеток этих структур ($a_{\text{Si}} = 5.4296 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x} = 5.4311 \text{ \AA}$), а отсутствие других пиков в рентгенограмме дополнительно свидетельствует о монокристалличности полученных эпитаксиальных слоев.

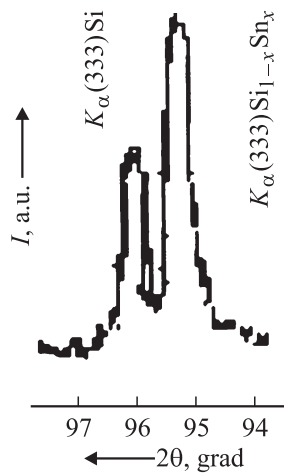


Рис. 2. Дифрактограмма структур Si-Si_{1-x}Sn_x.

Следует отметить, что интенсивность отражений со стороны, покрытой эпитаксиальными слоями, в большинстве случаев немного выше (рис. 2), чем со стороны чистого кремния. Скорее всего, это связано с проявлением эффекта экстинкции, т. е. с экранировкой нижних плоскостей верхними плоскостями. Это явление часто наблюдается и на совершенных монокристаллах Si [9]. На обратной стороне структуры Si-Si_{1-x}Sn_x из-за наличия слоя Si_{1-x}Sn_x идеальная периодичность решетки Si нарушается и эффект экстинкции ослабевает или исчезает полностью, а интенсивность отражения увеличивается по сравнению со стороной, имеющей совершенную кристаллическую структуру. Из формулы $a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ вычисляется параметр решетки a [8].

Анализ предварительных экспериментальных данных позволил определить удельное сопротивление $\rho \approx 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$, концентрацию носителей заряда $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и холловскую подвижность носителей $\sim 600 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ в полученных слоях.

Таким образом, продемонстрирована возможность выращивания из жидкой фазы высококачественных эпитаксиальных слоев твердых растворов Si_{1-x}Sn_x ($0 \leq x \leq 0.04$) на подложках кремния. Полученные структуры Si-Si_{1-x}Sn_x могут найти широкое практическое применение в полупроводниковой электронике.

Список литературы

- [1] Саидов А.С., Кошчанов Э.А., Раззаков А.Ш. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 16. С. 71–75.
- [2] Дейбук В.Г., Королюк Ю.Т. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 3. С. 298–300.
- [3] Saidov M.S., Saidov A.A. // Heteroepitaxy of $(IV_2)_{1-x}$ and $(IV-IV)_x(III-V)_{1-x}$ solid solutions. The 7-th Inter. Conf. On Vapour Growth and Epitaxy. July 1991. Nagoya. Jap. 17. P. 25.
- [4] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. С. 328.
- [5] Саидов А.С., Кутлимратов А., Сапаев Б и др. // Вестник ГУЛГУ. 2001. № 2. С. 40–44.
- [6] Мамиканян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенометрического анализа. М.: Атомиздат, 1976. С. 279.
- [7] Саидов А.С., Сапаев Б., Кошчанов Э.А. и др. // ДАН РУз. 1994. № 11. С. 18–19.
- [8] Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография. М.: Metallurgia, 1990. С. 264.
- [9] Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971. С. 224.