

В. В. ЦИБУЛЕНКО, к. т. н. С. В. ШУТОВ

Україна, м. Херсон, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

E-mail: v-ts@isp.kiev.ua

ВИРОЩУВАННЯ ГЕТЕРОЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ НА НЕІЗОПЕРІОДНИХ ПІДКЛАДКАХ МЕТОДОМ СКАНУЮЧОЇ РІДИННОФАЗОВОЇ ЕПІТАКСІЇ

Показано можливість вирощування методом скануючої рідиннофазової епітаксії суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів на підкладках, які значно відрізняються від шару за сталою ґратки і кристалохімічними властивостями. Це зроблено на прикладі гетероструктури «підкладка GaP — шар Ge», для якої різниця між значеннями сталих ґратки GaP та Ge складає 3,7%. Розчинником Ge слугував Ga. Гетероструктуру отримано методом скануючої рідиннофазової епітаксії в умовах надшвидкісного охолодження розчину-розплаву на початковому етапі росту. Показано, що якісніші гетероепітаксійні шари Ge на підкладці GaP можна отримати за використання низької швидкості росту на кінцевому етапі вирощування.

Ключові слова: скануюча рідиннофазова епітаксія, неізоперіодні гетероструктури, Ge, GaP, стала ґратки.

Інтерес до отримання гетероструктур, шари яких відрізняються за сталими ґратки та кристалохімічними властивостями, продиктовано їхнім використанням у приладах сучасної електроніки та оптоелектроніки [1—8]. Наприклад, у лазерах [4] та високоефективних фотоелектронних приймачах [5, 6] це розширює діапазон їхньої фоточувливості, а у штучних підкладках [7] дозволяє покращити властивості приладів [8].

На сьогодні основними методами виготовлення зазначених гетероструктур є наступні: металоорганічна епітаксія з парової фази (MOVPE, metal-organic vapor phase epitaxy) [9—11], металоорганічне хімічне осадження з пари (MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) [12] та молекулярно-променева епітаксія (MBE, molecular beam epitaxy) [13—15]. Також відомі роботи з виготовлення гетероструктур методами рідиннофазової епітаксії [16—18].

Відомо, що методи вирощування з рідинної фази є найдешевшими, простими, а відтак, і доступними для широкого застосування. Саме тому становить інтерес отримання гетероструктур, шари яких відрізняються за сталими ґратки та кристалохімічними властивостями, з рідинної фази. Отримати такі гетероструктури можна двома способами: послідовно вирощувати градієнтні за складом шари, де стала ґратки змінюється від підкладки до шару [19—21], або вирощувати шари з розчину-розплаву, близького до граничного перенасичення [22], що досягається в умовах надшвидкісного охолодження і, відповідно, великої швидкості росту.

Серед відомих методів рідиннофазової епітаксії є метод скануючої рідиннофазової епітаксії (СРФЕ) [23], де використовується короткочасний контакт

охолодженої підкладки з розчином-розплавом. Це дозволяє створити умови для швидкого охолодження розчину-розплаву поблизу фронту кристалізації та, відповідно, миттєвої кристалізації епітаксійного шару без розчинення попередньо вирощених шарів або підкладки. Проте метод СРФЕ початково не був розроблений для вирощування в умовах, близьких до граничного перенасичення розчину-розплаву, а можливість вирощування цим методом гетероструктур, шари яких відрізняються за сталими ґратки та/або кристалохімічними властивостями, ще не досліджувалася.

Роботу присвячено дослідженню можливості вирощування методом скануючої рідиннофазової епітаксії суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів на підкладках, які значно відрізняються від шару за сталою ґратки і кристалохімічними властивостями, в умовах надшвидкісного охолодження розчину-розплаву.

Теоретичні передумови

Метод СРФЕ та експериментальну установку описано у [24, 25]. Для вирощування епітаксійного шару цим методом розчин-розплав необхідно привести в контакт з охолодженою підкладкою на короткий час. При цьому для забезпечення контакту, а після процесу вирощування — для очищення підкладки від розчину-розплаву можна використовувати силу Ампера.

У [24] показано, що основними параметрами методу СРФЕ, що дозволяють керувати температурно-часовим режимом росту, є початкові температури та розміри підкладки та розчину-розплаву, умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час самого процесу. Слід зауважити, що керувати температурним профілем тильної сторони підкладки мож-

на за допомогою встановленого на ній додаткового підігрівача [25].

Основна ідея роботи полягає у тому, що, керуючи основними параметрами методу СРФЕ, можна створити умови, близькі до граничного перенасичення розчину-розплаву. Тобто, розраховавши початкову температуру при заданих розмірах підкладки та розчину-розплаву, а також встановивши режим тепловідведення від тильної сторони підкладки, можна створити умови надшвидкісного охолодження розчину-розплаву та, відповідно, великої швидкості росту.

В умовах надшвидкісного вирощування можливі два випадки: це нестійкість границі росту та навіть зрив росту через велике концентраційне переохолодження та зрив дифузійного механізму росту.

Відомо, що критерієм морфологічної стійкості шару, що росте, є критерій концентраційного переохолодження [26, с. 101]. У разі його великого значення епітаксійний ріст шару припиняється, а границя, яка відділяє область стійкості (відсутність комірок на фронті кристалізації) від області нестійкості (фронт розбитий на комірки), описується, як

$$\frac{dT}{dz} = \frac{w_2 m (N_s - N_l)}{D}, \quad (1)$$

де dT/dz — градієнт температури біля фронту кристалізації, необхідний для усунення концентраційного переохолодження;

w_2 — швидкість росту шару;

m — тангенс кута нахилу лінії ліквідуса на T - x -проекції діаграми стану (dT/dN_l);

D — коефіцієнт взаємодифузії Ge та Ga;

N_s, N_l — концентрація Ge у твердій фазі та у розчині-розплаві відповідно.

Оскільки температура на фронті кристалізації змінюється з часом, величини dT/dz , N_l та w у формулі (1) у випадку вирощування методом СРФЕ є

функціями часу. Отже, задаючи градієнт температури біля фронту кристалізації через початкові температури та розміри підкладки і розчину-розплаву, умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час контакту, можна знайти швидкість росту шару, за якої відбуватиметься концентраційне переохолодження. З іншого боку, необхідно, щоб швидкість кристалізації не перевищувала величину, за якої атоми, що кристалізуються, не встигають вбудуватися до кристалічної ґратки. Тобто необхідно, щоб режим росту був дифузійним. З [27, с. 87] відомо, що при нормальному рості швидкість руху w_3 фронту кристалізації буде дорівнювати

$$w_3 = av \left(\frac{a}{\lambda} \right)^2 \frac{N - N_0}{N_0} \exp \left(- \frac{E + \Delta H}{k_b T} \right), \quad (2)$$

де a — стала ґратки;

v — частота коливань атомів, $v = k_b T/h$;

k_b — стала Больцмана;

h — стала Планка;

λ — відстань між зламами на поверхні кристалу, $\lambda \approx 3a$;

N_0, N — рівноважна та нерівноважна концентрації на фронті кристалізації відповідно;

E — енергетичний бар'єр переходу атома із розчину до твердого тіла (для розрахунків E прийнято рівним ентальпії плавлення Ge).

Таким чином, для отримання гетероструктур в умовах надшвидкісного вирощування необхідно, щоб на початковому етапі швидкість росту гетероепітаксійного шару w_1 була більшою або дорівнювала значенню w_2 у формулі (1) при заданому переохолодженні на фронті кристалізації, але при цьому не досягала значення w_3 у формулі (2).

Для експериментальної перевірки запропонованої теорії було обрано гетероструктуру «підкладка GaP — шар Ge» через велике розузгодження їхніх параметрів ґраток — 3,7%. Розчинником Ge був обраний Ga через досить велику розчинність Ge в Ga [28, с. 593].

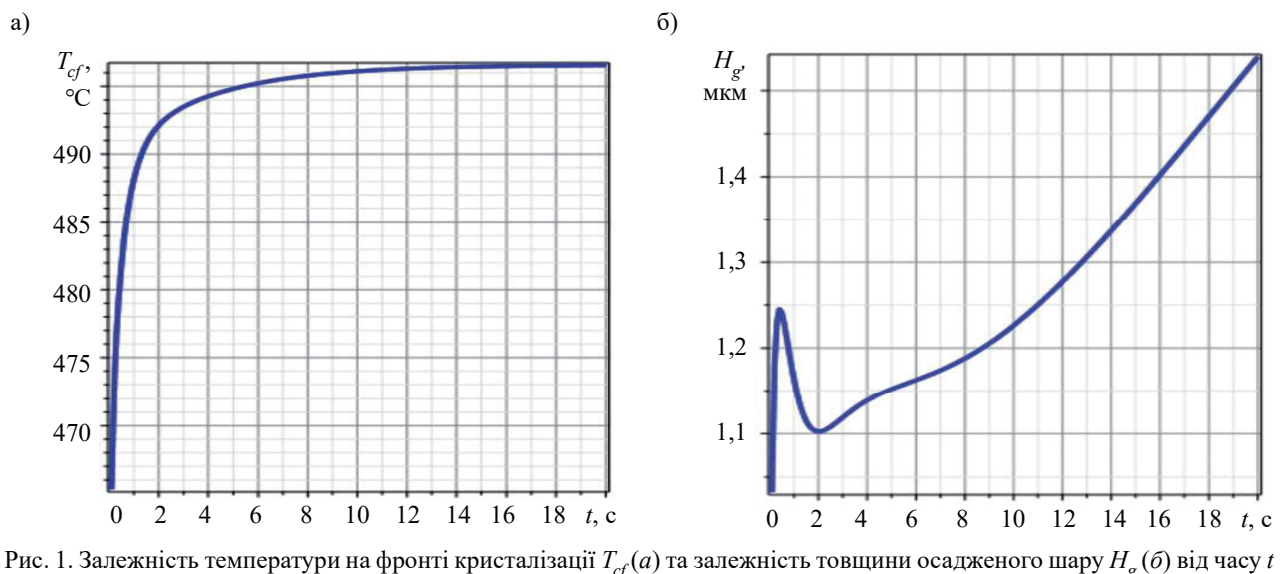


Рис. 1. Залежність температури на фронті кристалізації $T_{cf}(a)$ та залежність товщини осажденного шару $H_g(b)$ від часу t

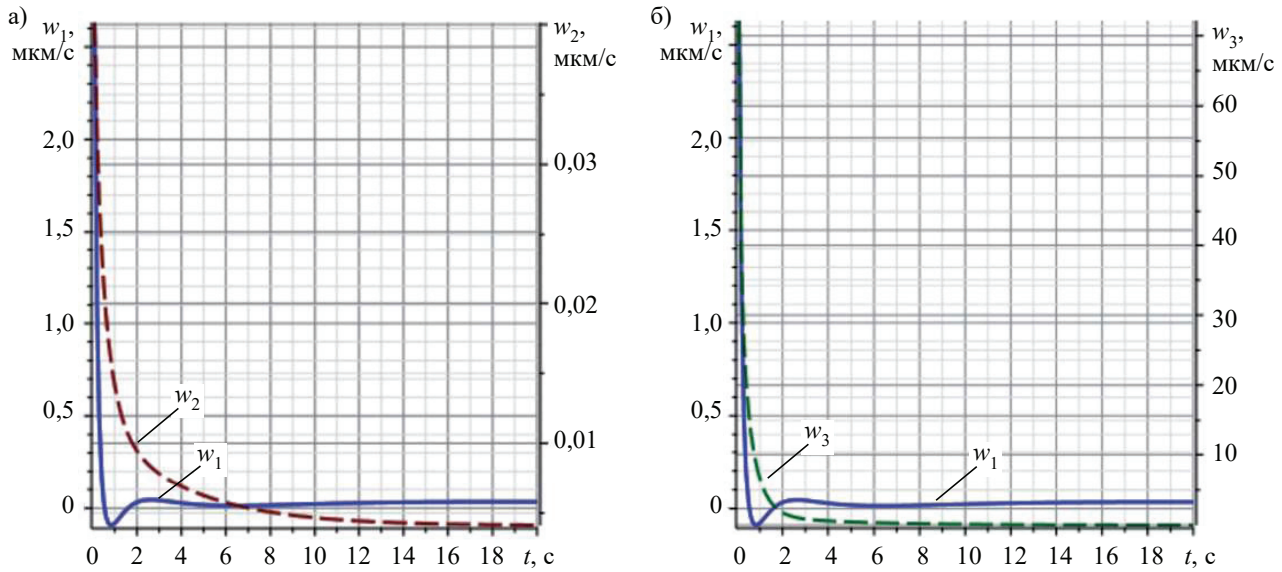


Рис. 2. Залежності швидкості росту шару від часу:

w_1 — швидкість росту шару; w_2 — максимальна швидкість росту, за якої не виникає концентраційного переохолодження; w_3 — швидкість руху фронту кристалізації при нормальному рості

Особливості моделювання технологічних етапів методу СРФЕ були розглянуті у [24]. Результати розрахунку тепло- та масоперенесення для обраної гетероструктури при використанні додаткового підігрівача підкладки наведено на **рис. 1**. Розраховані при заданих технологічних параметрах методу СРФЕ значення швидкості росту шару w_1 , максимальної швидкості росту, за якої не виникає концентраційного переохолодження, w_2 та швидкість руху фронту кристалізації при нормальному рості w_3 наведено на **рис. 2**.

З **рис. 2** видно, що при довготривалому контакті підкладки з розчином-розплавом ріст шару при використанні методу СРФЕ має відбуватися у три етапи. На першому, початковому, етапі росту (до 0,5 с) розрахункова швидкість росту w_1 є максимальною та значно перевищує критерій морфологічної стійкості w_2 (**рис. 2, а**), але не перевищує w_3 (**рис. 2, б**). На другому етапі (від 0,5 с до 2 с) відбувається розчинення частини вирощеного шару. Вочевидь, це пов'язано з перерозподілом в часі температури в системі «розчин-розплав — підкладка — нагрівач підкладки». Розрахункова швидкість росту w_1 зрівнюється з w_2 , а потім стає від'ємною (тобто відбувається розчинення). На третьому етапі (після 2 с) знову відбувається кристалізація шару, але спостерігається значне зменшення швидкості w_1 у порівнянні з першим етапом, хоча швидкість w_1 знову стає більшою за w_2 . На всіх етапах w_1 не перевищує w_3 , а значить, режим росту залишається дифузійним.

На наше припущення, якісніший гетероепітаксійний шар можна отримати, якщо в процесі вирощування використовувати третій етап, тобто наприкінці процесу підтримувати меншу швидкість росту.

Методика проведення експерименту

Для перевірки результатів розрахунків і наведеного вище припущення було проведено експеримент з вирощування гетероепітаксійного шару Ge на підкладці GaP з Ga–Ge-розчину-розплаву. Вирощування проводилося на експериментальній установці для скануючої рідиннофазової епітаксії із додатковим нагрівачем підкладки з її тильної сторони [25]. За допомогою зміни параметрів нагрівача підкладки можна керувати градієнтом температури біля фронту кристалізації та, відповідно, його переохолодженням. Для проведення експерименту був виготовлений нагрівач підкладки, що складався з двох елементів: нагрівального тіла розмірами 4×4×12 мм і його власного нагрівача. Максимальна температура нагрівача підкладки складала 775°C у верхній його частині. Температурно-часовий режим кристалізації, показаний на **рис. 1, а**, розраховано саме за таких параметрів нагрівача підкладки.

Як підкладка було використано GaP орієнтацією (111). Зняття верхнього, механічно порушеного, шару проводилося хімічним травленням підкладки у розчині $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ впродовж 15 хв за температури біля 65°C.

Підготовку та процес вирощування описано у [23, 25]. Початкова температура розчину-розплаву складала 500°C, поверхні підкладки — 420°C. Час контакту розчину-розплаву із підкладкою для різних зразків складав 1 с або 20 с.

Для дослідження морфології вирощених гетероепітаксійних шарів були використані оптичні методи, а для визначення товщини шару — метод сферичного шліфа.

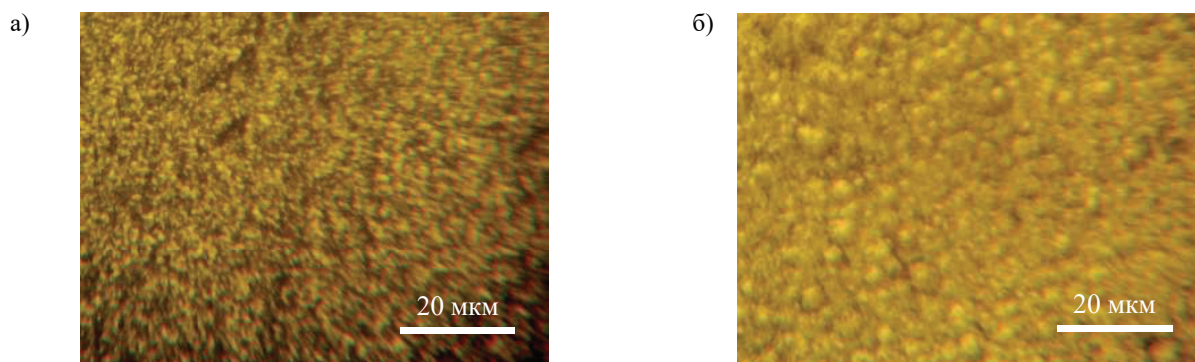


Рис. 3. Зображення поверхні зразків, вирощених за 1 с (а) та за 20 с (б)

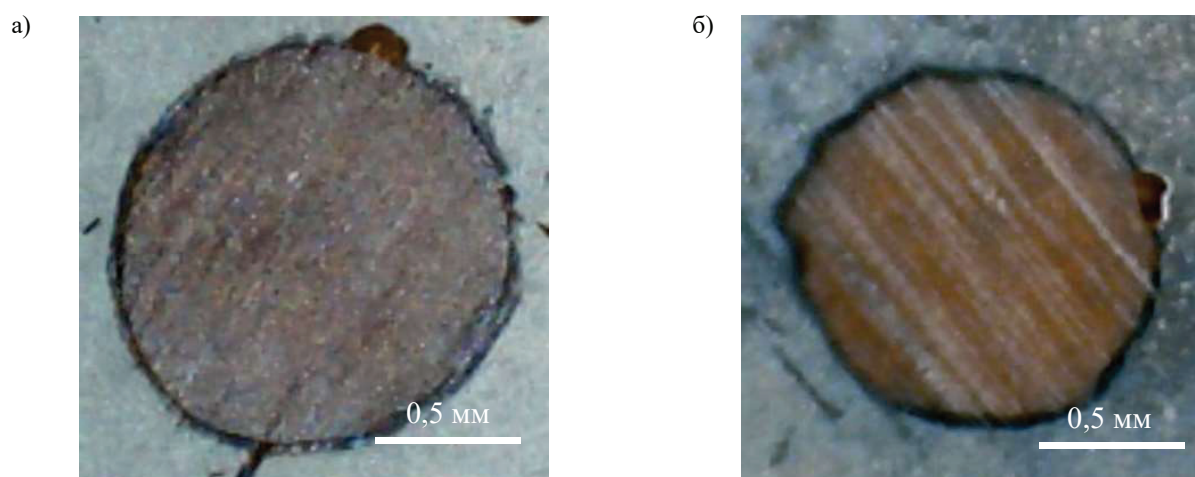


Рис. 4. Зображення поверхні сферичного шліфа зразків, вирощених за 1 с (а) та за 20 с (б)

Обговорення результатів експерименту

З рис. 3, а можна побачити, що поверхня зразка, вирощеного за 1 с, є дрібнокомірковою. Це підтверджує наведені вище розрахунки. Швидкість росту на початковому етапі (рис. 1, б) значно перевищувала критерій морфологічної стійкості, отже, відповідно, вирощений гетероепітаксійний шар розбився на дрібні комірочки. При цьому поверхня шару залишилася суцільною, а дендритного росту або зриву росту не відбулося.

У зразка, вирощеного за 20 с, на поверхні спостерігаються ямки розчинення (рис. 3, б). Вочевидь, вони виникли на другому етапі вирощування, коли отриманий на початковому етапі комірковий шар почав розчинятися. Проте в цьому випадку комірок на поверхні не спостерігається, що можна пояснити значно меншою швидкістю наступного росту (третьій етап).

Ці результати свідчать про те, що гетероепітаксійний шар, вирощений за 20 с із зменшеною швидкістю росту на кінцевому етапі, є більш якісним, ніж вирощений за 1 с.

Оскільки очікувана товщина гетероепітаксійних шарів Ge на підкладці GaP — мікронних розмірів, для її знаходження використано метод сферичного шліфа. Діаметр кульки становив 51 мм. Визначені цим мето-

дом значення товщини шарів для зразків складають 1,2 та 1,5 мкм, відповідно, для часу вирощування 1 та 20 с (рис. 4). Як бачимо, ці значення збігаються з теоретично розрахованими, що представлені на рис. 1, б.

Висновки

Таким чином, було показано можливість отримання гетероепітаксійних шарів, що значно відрізняються сталими ґратки та кристалохімічними властивостями, методом скануючої рідиннофазової епітаксії в умовах надшвидкісного вирощування. Експериментально отримано суцільні по поверхні гетероепітаксійні шари Ge на підкладці GaP в умовах надшвидкісного вирощування методом скануючої рідиннофазової епітаксії при тривалості кристалізації 1 та 20 с. Показано, що якісніші гетероепітаксійні шари можна отримати при використанні меншої швидкості росту на кінцевому етапі вирощування. Дана технологія може бути використана для виготовлення гетероструктур, що застосовуються для створення сучасних електронних та оптоелектронних приладів, наприклад структур на основі сполук A_3B_5 та їхніх твердих розчинів, які неможливо отримати іншими класичними методами рідиннофазової епітаксії через суттєві відмінності сталих ґраток та/або кристалохімічних властивостей.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Li Q., May Lau K. Epitaxial growth of highly mismatched III-V materials on (001) silicon for electronics and optoelectronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2017, vol. 63, p. 105–120. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2017.10.001>
2. Zhao C., Xu B., Wang Z., Wang Z. Boron-doped III–V semiconductors for Si-based optoelectronic devices. *Journal of Semiconductors*, 2020, vol. 41, iss. 1, 011301. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011301>
3. Mishra P., Nguyen A., Chen P.W., Tseng C.K., Lee M.C. Implementation of lateral Ge–on–Si heterojunction photodetectors via rapid melt growth and self-aligned microbonding for Si photonics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 58, SJJC02. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab24b3>
4. Viheriala J., Aho A., Isoaho R., Aho A., Tukiainen A., Guina M. Quantum-well laser diodes operating at 1.28 μm monolithically integrated on Ge substrate. *Proceedings 10537. Silicon Photonics XIII. 105370U* (2018). <https://doi.org/10.1117/12.2292738>
5. Lan D., Green M. Up-conversion of sunlight by GaInP/GaAs/Ga cell stacks: Limiting efficiency, practical limitation and comparison with tandem cells. *Energy Procedia*, 2017, vol. 130, p. 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.396>
6. Tournet J., Parola S., Vauthelin A. et al. GaSb-based solar cells for multi-junction integration on Si substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, vol. 191, p. 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.035>
7. Baidus N.V., Aleshkin V.Y., Dubinov A.A. et al. On the Application of Strain-Compensating GaAsP Layers for the Growth of InGaAs/GaAs Quantum-Well Laser Heterostructures Emitting at Wavelengths above 1100 nm on Artificial Ge/Si Substrates. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, p. 1547–1550. <https://doi.org/10.1134/S1063782618120060>
8. Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Соколов Л.В., Чикичев С.И. Искусственные подложки GeSi для гетероэпитаксии — достижения и проблемы. Обзор. *Физика и техника полупроводников*, 2003, т. 37, № 5, с. 513–538.
9. Roychowdhury R., Dixit V.K., Vashisht G. et al. Surface and interface properties of ZrO_2/GaAs , SiO_2/GaAs and GaP/GaAs heterostructures investigated by surface photovoltage spectroscopy. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 476, p. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.103>
10. Oshima R., France R., Geisz J. et al. Growth of lattice-matched GaInAsP grown on vicinal GaAs(001) substrates within the miscibility gap for solar cells. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 458, p. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.025>
11. Barrutia L., Garcia I., Barrigán E. et al. Impact of the III–V/Ge nucleation routine on the performance of high efficiency multijunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, vol. 207, 110355. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110355>
12. Li X., Zhao Y., Wu Q. et al. Exploring the optimum growth conditions for InAs/GaSb and GaAs/GaSb superlattices on InAs substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 2018, vol. 502, p. 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.003>
13. Ghosh S., Rodrigues L., Moura L., Ferreira S. Epitaxial growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films on Si (111) substrates. *J. Cryst. Growth*, 2019, vol. 522, p. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.06.009>
14. Desplanque L., Bucamp A., Troadec D. et al. Selective area molecular beam epitaxy of InSb nanostructures on mismatched substrates. *J. Cryst. Growth*, 2019, vol. 512, p. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.02.012>
15. Nakasu T., Sun W., Kobayashi M., Asahi T. Effect of Zn and Te beam intensity upon the film quality of ZnTe layers on severely lattice mismatched sapphire substrates by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 468, p. 635–637. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.035>
16. Rao Y., Zhang H., Yang Q. et al. Liquid phase epitaxy magnetic garnet films and their applications. *Chin. Phys. B*, 2018, vol. 27, iss. 8, 086701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/8/086701>
17. Tsybrii Z., Bezsmolnyy Yu., Svezhentsova K. et al. HgCdTe/CdZnTe LPE epitaxial layers: From material growth to applications in devices. *J. Cryst. Growth*, 2020, vol. 529, p. 125295. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125295>
18. Donchev V., Milanova M., Georgiev S. et al. Dilute nitride InGaAsN and GaAsSbN layers grown by liquid-phase epitaxy for photovoltaic applications. *J. Phys.: Conf. Series*, 2020, vol. 1492, p. 012049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012049>
19. Ci J.-W., Lian C.-Y., Uen W.-Y. et al. Formation mechanism of high Ge content SiGe epilayer on Si by liquid phase epitaxy using Ge–Sn solution. *Thin Solid Films*, 2020, vol. 704, p. 137981. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137981>
20. Long J., Xiao M., Huang X. et al. High efficiency thin film GaInP/GaAs/InGaAs inverted metamorphic (IMM) solar cells based on electroplating process. *J. Cryst. Growth*, 2019, vol. 513, p. 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.02.057>
21. Reisinger M., Ostermaier C., Tomberger M. et al. Matching in-situ and ex-situ recorded stress gradients in an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterostructure: Complementary wafer curvature analyses in time and space. *Scripta Materialia*, 2018, vol. 147, p. 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.12.016>
22. Абрамов А.В., Дерягин Н.Г., Третьяков Д.Н. Применение сверхбыстрого (102–103°C/c) охлаждения раствора-расплава в жидкофазной эпитаксии полупроводников. *Физика и техника полупроводников*, 1999, т. 33, № 9, с. 1130–1133.
23. Tsybulenko V.V., Shutov S.V., Yerochin S.Yu. LPE application technique for obtaining of thin film semiconductor materials. *Proc. 1st Intern. Electronic Conf. on Crystals (IECC 2018)*. 2018. https://doi.org/10.3390/IECC_2018-05250
24. Tsybulenko V., Shutov S., S. Yerochin Determination of crystallization conditions of Ge/GaAs heterostructures in scanning LPE method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2020, vol. 23, no 3, p. 294–301. <https://doi.org/10.15407/spqeo23.03.294>
25. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Боскін О.О. Особливості використання методу скануючої рідиннофазної епітаксії для вирощування товстих епітаксійних шарів. *Наукові вісті КНУ*, 2020, №3, с. 58–64. <https://doi.org/10.20535/kpi-sn.2020.3.197877>
26. Соколов И.А. *Расчеты процессов полупроводниковой технологии*. Москва, Металлургия, 1994.
27. Chernov A.A. *Modern Crystallography III: Crystal Growth*. Springer Science & Business Media, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-81838-7>
28. Лякишев Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Том 2. Москва, Машиностроение, 2000.

Дата надходження рукопису
до редакції 03.11 2020 р.

DOI: 10.15222/ТКЕА2020.5-6.33
УДК 621.3/669/67.02/67.05

В. В. ЦЫБУЛЕНКО, С. В. ШУТОВ

Украина, г. Херсон, ИФП им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
E-mail: rv-ts@isp.kiev.ua

ВЫРАЩИВАНИЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА НЕИЗОПЕРИОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Показана возможность выращивания методом сканирующей жидкофазной эпитаксии сплошных по поверхности гетероэпитаксиальных слоев на подложках, которые существенно отличаются от слоев по периоду решетки и кристаллохимическим свойствам. Управление основными параметрами метода позволило создать условия, близкие к граничному пересыщению раствора-расплава, то есть — сверхскоростного охлаждения раствора-расплава и, соответственно, большой скорости роста. Проведено выращивание гетероструктуры «подложка GaP — слой Ge», у которой несоответствие по периодам решетки составляет 3,7%. В качестве растворителя Ge был использован Ga. Гетероструктура получена методом сканирующей жидкофазной эпитаксии в условиях сверхскоростного охлаждения раствора-расплава на начальном этапе роста. Управление переохлаждением на фронте кристаллизации выполнялось при помощи дополнительного нагревателя подложки с ее тыльной стороны. Время выращивания для разных образцов составляло 1 или 20 с. Методом шар-шлифа определена толщина образцов, она составила 1,2 мкм при времени выращивания 1 с и 1,5 мкм при 20 с. Исследования показали, что более качественные эпитаксиальные слои Ge на подложке GaP можно получить при использовании меньшей скорости роста на конечном этапе выращивания. Данная технология может быть использована при изготовлении гетероструктур, используемых для создания современных электронных и оптоэлектронных приборов, например структур на основе соединений A_3B_5 и их твердых растворов, которые невозможно получить другими классическими методами жидкофазной эпитаксии из-за существенных различий постоянных решеток и/или кристаллохимических свойств.

Ключевые слова: сканирующая жидкофазная эпитаксия, неизопериодные гетероструктуры, Ge, GaP, постоянная решетки.

DOI: 10.15222/ТКЕА2020.5-6.33
UDC 621.3/669/67.02/67.05

V. V. TSYBULENKO, S. V. SHUTOV

Ukraine, Kherson, V. Lashkaryov Institute
of Semiconductor Physics, NAS Ukrain
E-mail: v-ts@isp.kiev.ua

GROWING OF HETEROEPITAXIAL LAYERS ON LATTICE MISMATCHED SUBSTRATES BY THE METHOD OF SCANNING LIQUID PHASE EPITAXY

Heterostructures with lattice mismatched and compositionally different layers are widely used in modern electronic and optoelectronic device engineering. Generally such structures are manufactured by the methods of metal-organic vapor phase epitaxy, metal-organic chemical vapor deposition and molecular-beam epitaxy. However, the methods of deposition from a liquid phase are the most inexpensive and simple yet. Thus obtaining the above mentioned heterostructures from a liquid phase is still promising. In this work we demonstrated the possibility of using the method of scanning liquid phase epitaxy to grow continuous heteroepitaxial layers over the substrate surface highly mismatched by lattice constant and having different crystal-chemical properties. By controlling basic parameters of the method we created the conditions close to the solution-melt saturation limit. In other words, we created the conditions of ultra-fast solution-melt cooling and, respectively, high growth rate. We obtained the heterostructures of Ge layers grown on GaP substrates where the lattice mismatch made 3.7%. Gallium was used as the solvent for Germanium. The heterostructure was grown by the method of scanning liquid phase epitaxy in the conditions of ultra-fast initial cooling of the solution-melt. Overcooling at the crystallization front was controlled by an extra heater of the substrate back side. The growing time was 1 and 20 seconds for the two test samples. The layers thickness was determined by the spherical slice technique to be 1.2 and 1.5 μm for these two growing time values, accordingly. We showed that it was possible to obtain more perfect Ge layers on GaP substrate by lowering the growth rate in the final growth stage.

This method can be used to grow heterostructures used in creating such modern electronic and optoelectronic devices as structures based on A_3B_5 compounds and their solid solutions, which cannot be obtained by other classical methods of liquid phase epitaxy due to significant differences in lattice constants and / or crystal-chemical properties.

Keywords: scanning liquid phase epitaxy, high lattice mismatch heterostructures, Ge, GaP, lattice constant.

REFERENCES

1. Li Q., May Lau K. Epitaxial growth of highly mismatched III-V materials on (001) silicon for electronics and optoelectronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2017, vol. 63, pp. 105–120. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2017.10.001>

2. Zhao C., Xu B., Wang Z., Wang Z. Boron-doped III-V semiconductors for Si-based optoelectronic devices. *Journal of Semiconductors*, 2020, vol. 41, iss. 1, 011301. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011301>

3. Mishra P., Nguyen A., Chen P.W., Tseng C.K., Lee M.C. Implementation of lateral Ge-on-Si heterojunction photodetectors

via rapid melt growth and self-aligned microbonding for Si photonics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 58, SJJC02. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab24b3>

4. Viheriala J., Aho A., Isoaho R., Aho A., Tukiainen A., Guina M. Quantum-well laser diodes operating at 1.28 μm monolithically integrated on Ge substrate. *Proceedings 10537. Silicon Photonics XIII*. 105370U (2018). <https://doi.org/10.1117/12.2292738>

5. Lan D., Green M. Up-conversion of sunlight by GaInP/GaAs/Ge cell stacks: Limiting efficiency, practical limitation and comparison with tandem cells. *Energy Procedia*, 2017, vol. 130, pp. 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.396>

6. Tournet J., Parola S., Vauthelin A. et al. GaSb-based solar cells for multi-junction integration on Si substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, vol. 191, pp. 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.035>

7. Baidus N.V., Aleshkin V.Y., Dubinov A.A. et al. On the Application of Strain-Compensating GaAsP Layers for the Growth of InGaAs/GaAs Quantum-Well Laser Heterostructures Emitting at Wavelengths above 1100 nm on Artificial Ge/Si Substrates. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, pp. 1547–1550. <https://doi.org/10.1134/S1063782618120060>

8. Bolkhovityanov Yu.B., Pchelyakov O.P., Socolov L.V., Chikichev S.I. Artificial GeSi substrates for heteroepitaxy: Achievement and problems. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 493–518. <https://doi.org/10.1134/1.1575352>

9. Roychowdhury R., Dixit V.K., Vashisht G. et al. Surface and interface properties of ZrO_2/GaAs , SiO_2/GaAs and GaP/GaAs heterostructures investigated by surface photovoltage spectroscopy. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 476, pp. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.103>

10. Oshima R., France R., Geisz J. et al. Growth of lattice-matched GaInAsP grown on vicinal GaAs(001) substrates within the miscibility gap for solar cells. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 458, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.025>

11. Barrutia L., Garcia I., Barrigín E. et al. Impact of the III–V/Ge nucleation routine on the performance of high efficiency multijunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, vol. 207, 110355. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110355>

12. Li X., Zhao Y., Wu Q. et al. Exploring the optimum growth conditions for InAs/GaSb and GaAs/GaSb superlattices on InAs substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 2018, vol. 502, pp. 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.003>

13. Ghosh S., Rodrigues L., Moura L., Ferreira S. Epitaxial growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films on Si (111) substrates. *J. Cryst. Growth*, 2019, vol. 522, pp. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.06.009>

14. Desplanque L., Bucamp A., Troadec D. et al. Selective area molecular beam epitaxy of InSb nanostructures on mismatched substrates. *J. Cryst. Growth*, 2019, vol. 512, pp. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.02.012>

15. Nakasu T., Sun W., Kobayashi M., Asahi T. Effect of Zn and Te beam intensity upon the film quality of ZnTe layers on severely lattice mismatched sapphire substrates by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 468, pp. 635–637. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.035>

16. Rao Y., Zhang H., Yang Q. et al. Liquid phase epitaxy magnetic garnet films and their applications. *Chin. Phys. B*, 2018, vol. 27, iss. 8, 086701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/8/086701>

17. Tsybrii Z., Bezsmolnyy Yu., Svezhentsova K. et al. HgCdTe/CdZnTe LPE epitaxial layers: From material growth to applications in devices. *J. Cryst. Growth*, 2020, vol. 529, p. 125295. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125295>

18. Donchev V., Milanova M., Georgiev S. et al. Dilute nitride InGaAsN and GaAsSbN layers grown by liquid-phase epitaxy for photovoltaic applications. *J. Phys.: Conf. Series*, 2020, vol. 1492, p. 012049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012049>

19. Ci J.-W., Lian C.-Y., Uen W.-Y. et al. Formation mechanism of high Ge content SiGe epilayer on Si by liquid phase epitaxy using Ge–Sn solution. *Thin Solid Films*, 2020, vol. 704, p. 137981. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137981>

20. Long J., Xiao M., Huang X. et al. High efficiency thin film GaInP/GaAs/InGaAs inverted metamorphic (IMM) solar cells based on electroplating process. *J. Cryst. Growth*, 2019, vol. 513, pp. 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.02.057>

21. Reisinger M., Ostermaier C., Tomberger M. et al. Matching in-situ and ex-situ recorded stress gradients in an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterostructure: Complementary wafer curvature analyses in time and space. *Scripta Materialia*, 2018, vol. 147, pp. 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.12.016>

22. Abramov A.V., Deryagin N.G., Tret'yakov D.N. Application of superfast (102–103°C/s) cooling of a solution-melt in the liquid-phase epitaxy of semiconductors. *Semiconductors*, 1999, vol. 33, no. 9, pp. 1130–1133.

23. Tsybulenko V.V., Shutov S.V., Yerochin S.Yu. LPE application technique for obtaining of thin film semiconductor materials. *Proc. 1st Intern. Electronic Conf. on Crystals (IECC 2018)*. 2018. https://doi.org/10.3390/IECC_2018-05250

24. Tsybulenko V., Shutov S., S. Yerochin Determination of crystallization conditions of Ge/GaAs heterostructures in scanning LPE method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2020, vol. 23, no 3, pp. 294–301. <https://doi.org/10.15407/spqeo23.03.294>

25. Tsybulenko V., Shutov S., Boskin O. The features of scanning liquid phase epitaxy technique as applied to thick epitaxial layers growth. *KPI Science News*, 2020, no 3, pp. 58–64. <https://doi.org/10.20535/kpi-sn.2020.3.197877> [Ukr]

26. Sokolov I.A. *Raschety protsessov poluprovodnikovoy tekhnologii* [Calculations of Semiconductor Technology Processes]. Moscow, Metallurgiya, 1994. (Rus).

27. Chernov A.A. *Modern Crystallography III: Crystal Growth*. Springer Science & Business Media, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-81838-7>.

28. Lyakyshev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem. T. 2*. [State Diagrams of Double Metal Systems. Vol. 2]. Moscow, Mashinostroenie, 2000. (Rus).

Опис статті для цитування:

Цибуленко В. В., Шутов С. В. Вирощування гетероепітаксійних шарів на неізоперіодних підкладках методом скануючої рідиннофазової епітаксії. *Технологія і конструювання в електронній апаратурі*, 2020, № 5–6, с. 33–39. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2020.5-6.33>

Cite the article as:

Tsybulenko V. V., Shutov S. V. Growing of heteroepitaxial layers on lattice mismatched substrates by the method of scanning liquid phase epitaxy. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, 2020, no. 5–6, pp. 33–39. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2020.5-6.33>