

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ СПЛАВОВ ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ХЛОРИДОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

*А.Ю. Журавлев, П.И. Глушко, В.Л. Капустин, Н.А. Семенов, Н.А. Хованский,
В.И. Шеремет, Б.М. Широков*
*ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Методом совместного газофазного осаждения при пониженном давлении получены плотные поликристаллические конденсаты Si-Ge-сплавов с концентрацией германия 5...30%, предназначенные для использования в качестве материалов для термоэлектрических преобразователей энергии. Исследована кинетика осаждения Si-Ge-сплавов. Присутствие небольших добавок германия интенсифицирует процесс осаждения кремния. Определение концентрации германия проводилось ядерно-физическим методом. Микрорентгеноспектральные исследования равномерности осаждения свидетельствуют о высокой гомогенности полученных сплавов.

Кремний-германиевые сплавы относятся к лучшим высокотемпературным материалам преобразования тепловой энергии в электрическую. Оптимальным по составу считается сплав $Si_{0,7}Ge_{0,3}$. Однако электро- и теплофизические характеристики Si-Ge-сплавов в значительной степени зависят от метода их получения [1].

В большинстве опубликованных работ для получения термоэлектрических Si-Ge-сплавов используется метод горячего прессования [2], существенным недостатком которого является недостаточная гомогенность по основным и легирующим компонентам сплава, особенно n-типа. Из-за малости коэффициента диффузии установление равновесной концентрации путем термического отжига занимает слишком много времени. Другой недостаток метода – значительный и плохо контролируемый разброс плотности образцов, что сказывается на стабильности свойств термоэлектрических материалов.

Перспективным для получения Si-Ge-сплавов является метод совместного газофазного восстановления водородом хлоридов кремния и германия на горячих подложках. Из литературы известно, что для сплавов Si-Ge, полученных методом CVD, характерна высокая равномерность распределения германия в кремнии [3]. Кроме того, полученные этим методом в оптимальных технологических условиях конденсаты характеризуются плотностью, близкой к теоретической. К достоинствам методов CVD следует также отнести возможность создания миниатюрных пленочных термобатарей [4].

Целью настоящей работы является исследование процесса совместного водородного восстановления тетрахлоридов кремния и германия при пониженных давлениях для получения плотных компактных конденсатов с содержанием германия до 30%.

Исследования проводились на газофазной установке, которая включает в себя горизонтальную реакционную камеру диаметром 150 и длиной 600 мм; системы откачки, очистки и формирования газовой смеси, улавливания продуктов реакций, а также приборы и устройства для регулирования и контроля параметров процесса.

В качестве подложек использовались трубки из окиси алюминия диаметром 8 и длиной 50 мм, внутри которых находился спиральный нагреватель из молибденовой проволоки. Использовались также плоские кремниевые и графитовые подложки размером 80 x 10 x 1 мм, нагреваемые прямым пропусканием тока.

Необходимым условием получения однородных конденсатов при газофазном осаждении является формирование парогазового потока, способного обеспечить постоянство условий осаждения на всей поверхности подложки в течение всего процесса. Были рассчитаны газодинамические параметры парогазового потока. Расчеты показали, что в диапазоне выбранных параметров осаждения парогазовый поток является вязкостным, ламинарным. Наличие конвективных токов возможно с некоторой вероятностью, причем эта вероятность снижается с уменьшением давления в реакционной камере. Термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала реакций водородного восстановления хлоридов кремния и германия показал, что снижение давления приводит к смещению кривых в сторону более низких температур.

Была исследована кинетика совместного водородного восстановления хлоридов кремния и германия в сравнении с кинетикой водородного восстановления чистых хлоридов кремния и германия.

Из зависимости скорости осаждения от температуры следует, что если осаждение чистого германия происходит в диффузионной области, то осаждение чистого кремния при атмосферном давлении в диапазоне температур 900...1200 °C в основном контролируется кинетикой реакций на поверхности подложки. Снижение общего давления приводит к смещению кривых в область более низких температур. При этом на кривых скорости осаждения от температуры для кремния при высоких температурах появляется загиб, характерный для диффузионной области осаждения.

Сравнение кинетических закономерностей осаждения кремния и германия в Si-Ge-сплавах по-

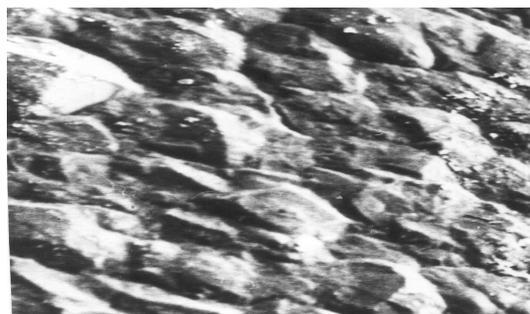
казало, что наблюдается лишь незначительное влияние кремния на скорость осаждения германия в сплавах в низкотемпературной области. Напротив, добавка тетрахлорида германия к тетрахлориду кремния приводит к значительной интенсификации осаждения кремния. Наиболее резкое увеличение скорости осаждения кремния наблюдается при небольших концентрациях хлорида германия в парогазовой смеси. Снижение общего давления в реакционном объеме также повышает скорость осаждения кремния в присутствии германия. По мере повышения температуры подложки от 900 до 1200 °С интенсифицирующее влияние германия уменьшается. Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования кинетики осаждения показали, что процесс осаждения Si-Ge-сплавов при пониженных давлениях находится в диффузионной области контроля. Поэтому более подробно были рассмотрены следующие стадии, лимитирующие скорость осаждения Si-Ge-сплавов в диффузионной области:

- адсорбция исходных реагентов на подложке;
- диффузия исходных реагентов к подложке;
- десорбция продуктов реакции с подложки.

Было показано, что эти стадии тесно связаны с морфологическими особенностями кристаллизации конденсатов. Величина адсорбции хлоридов на растущей поверхности оценивалась по порядку реакции водородного восстановления хлоридов кремния и германия. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что при давлениях ниже $5 \cdot 10^{-1}$ Торр процесс осаждения ограничивается стадией адсорбции хлорида кремния. Конденсаты Si-Ge-сплавов, полученные в этих условиях, имеют увеличенное содержание примеси. Морфология поверхности характеризуется изрезанностью граней роста в результате пассивации конденсата в среде водорода.

В стадии диффузии исходных реагентов к подложке математическое описание системы $\text{SiCl}_4 - \text{GeCl}_4 - \text{H}_2 - \text{HCl}$ требует совместного решения индивидуальных и общего уравнений непрерывности с соответствующими уравнениями для скорости. Эту систему уравнений можно свести к уравнениям Стефана-Максвелла. Анализ ее решения показал, что диффузионная стадия при осаждении Si-Ge-сплавов наблюдается в диапазоне давлений 0,1...50 Торр. Увеличение разбавления хлоридов водородом расширяет стадию диффузионного контроля скорости осаждения в область более высоких давлений. Морфология поверхности роста в стадии диффузионного контроля отличается высокой упорядоченностью отдельных кристаллов без искажений граней пирамид (рисунок). Содержание

примесей минимальное, плотность близка к теоретической. Диапазон давлений, в котором осаждение Si-Ge-сплавов контролируется стадией десорбции хлористого водорода, определялся на основании абсолютных скоростей химических реакций. Экспериментальные данные позволяют предположить, что стадия десорбции хлористого водорода контролирует осаждение этих сплавов в диапазоне 50...760 Торр. Характерной особенностью морфологии является наличие несформировавшихся пирамид роста, отдельные участки которых пассивированы выделившимся хлористым водородом.



Морфология роста сплава Si-Ge в стадии диффузионного контроля

По мере роста слоя в таких условиях происходит захлопывание молекул хлористого водорода, чем и объясняется повышенное содержание хлора в конденсатах и снижение их плотности.

В стадии диффузионного контроля были получены образцы кремний-германиевых сплавов с различным содержанием германия, определение концентрации которого в образцах проводилось ядерно-физическим методом по регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого ускоренными протонами. Исследования по равномерности осаждения германия в кремнии, выполненные с помощью микро-рентгеноспектрального анализа, свидетельствуют о высокой гомогенности полученных сплавов. Неравномерность осаждения германия по отношению к среднему содержанию германия в сплаве не превышает 5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Glen Slack and M. A. Hussain // *J. Appl. Phys.* 1991, v. 70, N5, p. 2694–2718.
2. Термоэлектрики и их применение // *Доклады VI Межгосударственного семинара*. С.-Петербург, 1999, с. 113.
3. M. Kato, J. Murota and Sh. Ono // *Journal of Crystal Growth*. 1991, v. 115, p. 117–121.
4. Б.М. Гольцман и др. *Пленочные термоэлементы: физика и применение*. М.: «Наука», 1985.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ КРЕМНІЙ-ГЕРМАНІЄВИХ СПЛАВІВ ВОДНЕВИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ХЛОРИДІВ КРЕМНІЮ І ГЕРМАНІЮ

О.Ю. Журавльов, П.І. Глушко, В.Л. Капустін, М.О. Семьонов, М.О. Хованський, В.І. Шеремет, Б.М. Широков

Методом сумісного газозафазного осадження при пониженому тиску одержано щільні полікристалічні конденсати Si-Ge-сплавів з концентрацією германію від 5 до 30 %, для використання в якості матеріалів для термоелектричних перетворювачів енергії. Досліджено кінетику осадження Si-Ge-сплавів. Присутність невеликих добавок германію інтенсифікує процес осадження кремнію. Визначення концентрації германію

проводилось ядерно-фізичним методом. Мікрорентгеноспектральні дослідження рівномірності осадження засвідчили високу гомогенність одержаних сплавів.

A STUDY ON THE PROCESS OF SIMULTANEOUS DEPOSITION OF SI-GE ALLOYS VIA HYDROGEN REDUCTION OF SILICON AND GERMANIUM CHLORIDES

A.U. Zhuravlov, P.I. Glushko, V.L. Kapustin, M.A. Semenov, N.A. Khovansky, V.I. Sheremet, B.M. Shirokov

Dense polycrystalline condensates of Si-Ge alloys were grown by low pressure CVD intended for usage as materials for thermoelectric energy converters. The kinetics of a Si-Ge deposition is researched. The presence of the small amounts of germanium intensifies the process of a silicon deposition. The determination of germanium concentration in the samples was made via the nuclear physics technique. The examination, made in the microanalyzer, attested to a high homogeneity of the Si-Ge condensates.