

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

Для служебного пользования

Экз. № 063

В. П. Сидоров
Г. И. Яковлев

ПАДАЛКО Анатолий Георгиевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ
НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ВЕЩЕСТВ
НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ РАСПЛАВА**

[02.00.04 — физическая химия]

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва — 1979

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА

Для служебного пользования

Экз. № 0063

ПАДАЛКО Анатолий Георгиевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ
СЛОЕВ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ВЕЩЕСТВ НАПРАВЛЕННОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ РАСПЛАВА

(02.00.04-физическая химия)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1979

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им.Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
В.Б.Лазарев
доктор химических наук, ст.н.сотр.
В.Я.Шевченко

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В.Т.Калинников
доктор физико-математических наук,
профессор Л.С.Палатник

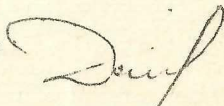
Ведущее предприятие: Институт физической химии АН СССР

Защита состоится " " _____ 1979 г. на заседании
специализированного Совета К 002.87.02 по присуждению
ученой степени кандидата наук при Институте общей и неор-
ганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР (И1707Г, Москва,
Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря
специализированного Совета.

Автореферат разослан " " _____ 1979 г.

Ученый секретарь специализированного
Совета, кандидат химических наук



В.П.Данилов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время широкое распространение получили твердотельные приборы на основе гетеропереходов "полупроводник-полупроводник", а также гетероструктур "металл-диэлектрик-полупроводник" (МДП-структур).

Однако, в ряде случаев различные существующие методы напыления, сплавления и окисления не позволяют получить гетероструктуры с требуемым набором свойств. Так, например, до сих пор оставалась нерешенной проблема создания монокристаллических слоев узкозонного полупроводника (УЗП), в частности $InSb$, на окисленном кремнии, несмотря на то, что получение таких структур с высококачественной границей раздела "УЗП- SiO_2 " позволило бы приступить к приготовлению приборов с переносом заряда (ППЗ) - твердотельных преобразователей изображения в электрический сигнал в инфракрасной области спектра.

Значительный интерес представляют также гетероструктуры "($GaSb$, $CdSb$) - массивная диэлектрическая подложка", необходимые для изготовления оптоэлектронных устройств ($GaSb$) и приемников лучистых потоков ($CdSb$).

Для перечисленных задач перспективной является направленная кристаллизация тонкого слоя расплава между инородными подложками [1].

При использовании этой методики, однако, возникает ряд взаимосвязанных задач физической химии поверхностных явлений, гетерогенных реакций, кристаллохимии и роста кристаллов, потребовавший проведения широкого комплекса физико-химических исследований всех этапов получения тонких слоев направленной кристаллизацией расплава.

Цель работы. Основной целью работы являлась разработка физико-химических основ процессов получения тонких слоев полупроводниковых веществ направленной кристаллизацией расплава (ТС НКР), и создание технологии МДП-структур на основе ТС $InSb$, обладающих значительными временами релаксации и высокой фоточувствительностью, определяющими перспективность создания ППЭ для средневолнового (2-7 мкм) ИК-диапазона.

Целью работы также являлось изучение процессов получения ТС $GaSb$, перспективных для устройств оптоэлектроники, и ТС $CdSb$, используемых в качестве чувствительных элементов в приемниках тепловых потоков.

Научная новизна. Изучена адгезия $InSb$, $GaSb$ и $CdSb$ к различным диэлектрическим подложкам. Установлены подложки, обладающие адгезией к $InSb$ и $GaSb$ (монокристаллический сапфир, керамики "поликор" и 22ХС и щелочное стекло), а также к $CdSb$ (щелочное стекло). Степень влияния таких подложек на процессе кристаллизации незначительна.

Впервые подробно изучен процесс направленной кристаллизации тонких слоев расплава $InSb$ на сапфире. Установлены области существования устойчивой фазовой границы с фасеточной морфологией, и скорости кристаллизации, приводящие к возникновению ограниченного фронта. Установлена взаимосвязь между формой фазовой границы и вторичной структурой тонких слоев $InSb$. Определены условия роста монокристаллических тонких слоев.

Исследовано распределение примеси в тонких слоях $InSb$ и разделение компонентов при кристаллизации тонких слоев эвтектико образующего состава $InSb + 10 \text{ ат\% } Sb$. Установлены сложная структура границы раздела "твердое-жидкость" и наличие захвата

маточного расплава в эвтектикообразующем составе. Коэффициент захвата расплава в основном определяется скоростью кристаллизации и изменяется от 0,05 до $\sim 0,5$. Проведено количественное определение коэффициента распределения в тонких слоях эвтектикообразующего состава $InSb \div 10 \text{ ат\% } Sb$, проведена корреляция со скоростью кристаллизации. Полученные результаты хорошо описываются в рамках представлений, развитых в [2].

Проведена оптимизация процессов получения тонких слоев $InSb$. Установлены оптимальные условия протекания процесса, включающие среду рабочей камеры, величину перегрева расплава, толщину слоев и материал подложек. Показано, что зонной очисткой ТС достигаются наиболее высокие электрические параметры.

Получены слои $GaSb$ и $CdSb$ с совершенной вторичной структурой и высокими электрическими параметрами на диэлектрических подложках.

Разработана технология МДП-структур на основе ТС УЗП с временами релаксации порядка десятков минут и высокой фоточувствительностью, позволяющими приступить к изготовлению ППЗ.

Практическая ценность. Технология МДП-структур на основе тонких слоев УЗП внедрена на предприятии п/я М-5273 при непосредственном участии и научной консультации к.ф.-м.н. Б.А. Котова. Испытания проведенные на предприятии п/я М-5273, показали, что МДП-структуры фоточувствительны к ИК-излучению с $\lambda \geq 2 \text{ мкм}$, глубина модуляции емкости 0,8-0,85, а время релаксации порядка десятков минут. Достигнутые параметры МДП-структур позволяют считать разработанную технологию основной при разработке линейчатых приборов с переносом заряда для ИК-диапазона (ИК ППЗ) на предприятии п/я М-5273. Существенная новизна нашей технологии и достигнутый технико-экономический эффект защищены авторским свидетельством

(заявка № 2745514/18-25 с положительным решением от 16 мая 1979г.) К диссертации приложен акт внедрения результатов работы на предприятии п/я М-5278.

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, включая два авторских свидетельства.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (Москва, 1975г.), V Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (1976, Москва), Всесоюзном симпозиуме по активированным процессам в микроэлектронике (1976, Зеленоград), П₂ и IV Всесоюзных координационных совещаниях по полупроводниковым соединениям АП ВУ (1974г., Черновцы; 1976г., Душанбе; 1978г. Ужгород), на научных конференциях ИОНХ АН СССР 1974, 1975, 1976, 1978гг., научных семинарах предприятия п/я М-5278.

Объем работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения. Список цитируемой литературы включает 154 наименования. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков и 16 таблиц.

Содержание работы

В первой главе диссертации приведены литературные данные по физико-химическим аспектам получения тонких слоев полупроводниковых веществ направленной кристаллизацией расплава. Сделан вывод о том, что наиболее перспективным, по-видимому, следует считать направление технологии ТС НКР, связанное с получением сплавных гетероструктур "полупроводник-полупроводник", "полупроводник-диэлектрик" и МДП-структур, т.е. выращиванием тонкого слоя полупроводника на диэлектрической или полупроводниковой подложке.

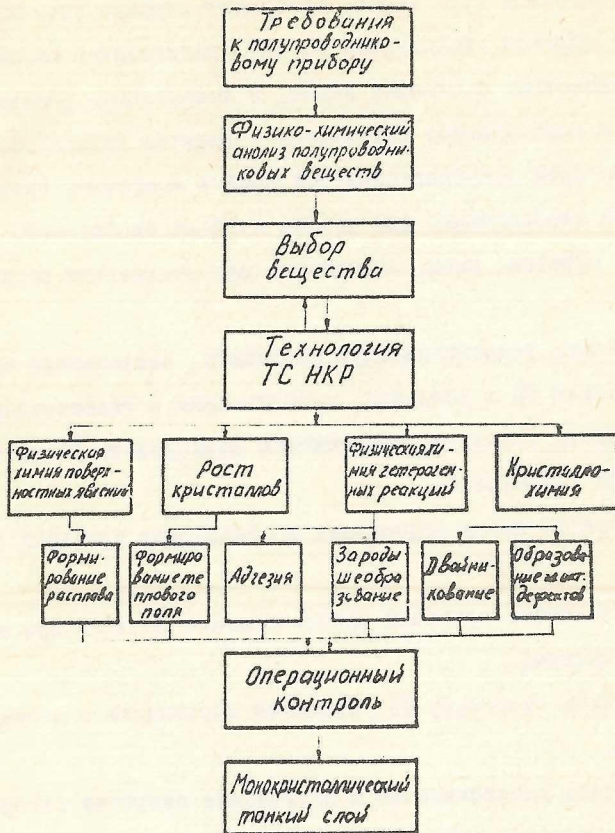
Цель технологии ТС-НКР, сформулированная в таком виде, дает возможность очертить круг задач, требующих решения (см. схему).

Таким образом, технология ТС НКР представляет собой конгломерат равнозначных и сложных задач, и комплексное решение их может привести к необходимому результату - наличию гетерофазной структуры, в которой полупроводниковый слой и межфазная граница обладают всеми необходимыми для работы прибора свойствами.

Таким образом, можно определить ряд конкретных задач диссертации:

1. Создать технологическую установку, позволяющую проводить кристаллизацию ТС в условиях, приближенных к равновесным;
2. Создать оснастку, позволяющую формировать ТС расплава с необходимой геометрией;
3. Провести выбор отделяемых и обладающих адгезией к ТС подложек;
4. Исследовать процессы кристаллизации ТС в зазоре между этими подложками;
5. Изучить структуру ТС, провести корреляцию с параметрами технологии.
6. Изучить электрические и оптические свойства гетероструктур, и на основании этих данных провести оптимизацию технологического процесса для достижения наиболее высоких параметров;
7. На основании всего комплекса исследований разработать технологию структур "металл-диэлектрик-полупроводник" на основе ТС узкозонного полупроводника, совместимую с планарной технологией кремния.

Во второй главе рассматриваются экспериментальные методики получения и исследования тонких слоев. Проведен анализ условий направленного растекания при деформации капли расплава подложка-



Взаимосвязь этапов получения тонких слоев полупроводниковых веществ направленной кристаллизацией расплава

ми. Из рассмотрения сил капиллярного давления, приводящих к направленному растеканию, выведена формула, согласно которой

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{a} \left(\frac{1}{x_0} - \frac{1}{\sqrt{\frac{2V}{a^2} + x_0^2}} \right) \quad (1)$$

где ΔP - разность сил капиллярного давления, σ - поверхностное натяжение расплава, α - угол, образованный формирующей пластиной и плоскостью, на которой находится расплав, x_0 - расстояние между осью вращения формирующей пластины и навеской, V - объем расплава, a - высота призма (идеализированная форма расплава).

Расчеты, проведенные на ЭВМ БЭСМ-4М, позволили выбрать оптимальные размеры установки с плоскими нагревателями для получения ТС $CdSb$.

Для получения ТС $InSb$ и $GeSb$ использовалась установка, состоявшая из трубчатой печи сопротивления, намотанной на прозрачную кварцевую трубу, и с окном в теплоизоляции, что давало возможность визуального контроля процессов получения ТС. Основным элементом установки являлась кристаллизационная ячейка шприцевого типа, в которой ТС формировался при вытеснении расплава кварцевым поршнем. Таким образом были получены олом размерами $80 \times (15-20) \times (0,1-0,5) \text{ мм}^3$. Дополнительный кольцевой нагреватель и возможность визуального наблюдения позволяли проводить исследования зонной перекристаллизации ТС.

Очистка оснастки и навесок для технологического процесса проводилась травлением в смеси кислот HNO_3 и HCl марки ОСЧ, и промывкой в деминерализованной воде. Для грубой очистки использовались ацетон, четыреххлористый углерод и изопропиловый спирт. Интенсификация процесса очистки достигалась использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-1,

Структура ТС исследовалась металлографически с использованием травителей на основе HNO_3 , CH_3COOH и HF и дальнейшим изучением картин травления на микроскопах ММУ, и сканирующем электронном микроскопе "Самевах". Для точного определения ориентации блоков в ТС применялся электронограф ЭГ в режиме "на отражение".

Для установления фазового состава и распределения компонентов по площади ТС использовали метод микрорентгеноспектрального анализа на приборе "Самевах", который может применяться для анализа малых объемов $\sim 1 \text{ мкм}^3$ с чувствительностью 0,01% и с точностью до 1%.

Измерения удельного сопротивления, постоянной Холла и их температурных зависимостей проводилось компенсационным 6-зондовым методом. Спектры пропускания снимались на двухлучевом спектрометре UR-20 с призмами из $NaCl$, LiF и KBr , что обеспечивало измерения в диапазоне длин волн от 2 до 25 мкм. Фотопроводимость тонких слоев исследовалась по обычной методике с модуляцией светового потока.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) и время релаксации МДП-структур на тонких слоях измерялись прибором, разработанным и изготовленным в лаборатории Б.А.Котова. Измерение емкости проводилось на частоте 1 мГц. Изменение частоты пилообразного смещающего напряжения до 10^{-4} гц позволяло наблюдать ВФХ на экране осциллографа СГ-48Б. При малых частотах смещающего напряжения 10^{-1} - 10^{-2} гц регистрация ВФХ проводилась на самописце ПДС-021. Для измерения времени релаксации $C-V$ характеристика совмещалась с осциллографом СГ-48Б. При временах релаксации $\tau > 2$ сек. изменение емкости во времени фиксировалось самописцем.

Третья глава диссертации посвящена исследованию поверхностных явлений в технологии тонких слоев $InSb$ направленной кристаллизацией расплава.

При получении ТС $InSb$, $GeSb$ и $CdSb$ на массивных диэлектрических подложках, ТС $InSb$ на окисленном кремнии и гетеропереходов $Ge-Te$ проводился поиск подложек, обладающих адгезией к ТС, материала и метода нанесения адгезионно-активной тонкой пленки; а также температурно-временного режима сплавления. Исследования, в основном, велись методом лежащей капли.

При исследовании адгезии $InSb$ к кремнию использовались серийные кремниевые шайбы с тонкими пленками SiO_2 и Si_3N_4 . Для нанесения других покрытий применялись методики вакуумного термического напыления (установка УВП-2) и реактивного катодного распыления (установка ВУП-2К). В последнем случае в качестве катодов использовались диски диаметром 20-50 мм из Al , In , Sb , Mo , Nd , Eu , Ga , Ni , Ta , $InSb$, $GeSb$, $CdSb$.

Измерение контактных углов велось вблизи температуры плавления с незначительным перегревом расплава $\sim 3-4^\circ C$.

Установлено, что адгезией к ТС $InSb$ и $GeSb$ обладают селфир, поликор, керамика 22ХС и щелочное стекло, а к ТС $CdSb$ щелочное стекло, для которых краевые углы составляли величину $127-152^\circ$, работа адгезии $60-170$ эрг/см², и вероятности гомогенного зародышеобразования по Фольмеру были близки к единице. Для получения ТС $InSb$ на окисленном кремнии предварительно следует наносить тонкую пленку собственного окисла In_2O_3 , причем краевые углы, работы адгезии и вероятность гомогенного зародышеобразования были в указанных выше пределах.

В системе "тонкий слой $Te-Ge$ подложка" идентифицирован фазовый состав переходной области от Te к Ge . Исследо-

вания проведенные на установке "Camelox", показали, что ширина зоны растворения при 430°C в основном определяется временем взаимодействия. С увеличением времени состав переходной области изменяется от $Ge-Ge_{15}Te_{85}$ до $Ge-Ge_{60}Te-Ge_{15}Te_{85}$. В обоих случаях слои Te на германиевых подложках обладали хорошим сцеплением.

Исследовались возможности профилирования тонких слоев в процессе получения. Используя специально подготовленные подложки, удалось получить профилированные тонкие слои Te с плотностью элементов до 10^8 см^{-2} .

В четвертой главе приведены результаты физико-химических исследований процессов кристаллизации тонких слоев в системе $In-Sb$.

Основное внимание уделено процессам кристаллизации антимонида индия. Получение ТС $InSb$ без затравки в установке с плоскими нагревателями приводило к блочной структуре образцов, независимо от скоростей охлаждения, изменявшихся от 6 до $\sim 10^{-1}$ град/мин. Влияние алюминосодержащих (сапфир, поликор, 22ХС) и стеклянных подложек на процессы зародышеобразования и роста ТС незначительно.

При кристаллизации ТС $InSb$ от затравки установлено, что при $2 \text{ мкм/сек} \leq V_{кр} \leq 35 \text{ мкм/сек}$ фазовая граница имеет фасеточную морфологию в соответствии с [8]. Наличие изломов на фазовой границе свидетельствовало о возникновении двойников роста, причем плоскостью сопряжения полисинтетических двойников как правило, была плоскость (111). Совершенствованием техники затравления ТС, применением ориентированных по $\langle 111 \rangle$ затравок и подбором тепловых параметров процесса кристаллизации удалось получить ТС $InSb$ с монокристаллической структурой на сапфировых и поликоровых подложках.

Осуществлена зонная перекристаллизация тонких слоев, для этого вначале проводилась направленная кристаллизация ТС от затравки, ориентированной по (111) В к расплаву, а затем печь переводилась в режим зонной перекристаллизации. Структура ТС после зонной перекристаллизации была, в основном, двойниковой. Показано, что при зонной перекристаллизации ТС наблюдается случай частичного перемешивания. Графический расчет эффективного коэффициента распределения теллура в пфенновском приближении, проведенный по формуле [4]:

$$C = C_0 [1 - (1 - K) \exp(-\frac{1}{2} \cdot K)]^n \quad (2)$$

показал, что $K_{эфф}$ в режиме зонной перекристаллизации равен $\sim 0,5$, что совпадает с литературными данными для этой примеси в $InSb$ [5].

Для зонной перекристаллизации ТС, при которой возможно перераспределение компонентов соединения, важно установление влияния скорости перемещения зоны на процесс разделения компонентов. Для выяснения особенностей процессов разделения в качестве модельного материала был выбран эвтектикообразующий состав в $InSb + 10 \text{ ат\% } Sb$.

Исследования устойчивости фазовой границы при кристаллизации ТС $InSb + 10 \text{ ат\% } Sb$ показали, что морфология границы раздела хорошо описывается в рамках представлений, развитых в работах Н.М.Жеворонкова, В.А.Малюсова и Н.В.Лапина (ЖМЛ). Согласно критерию ЖМЛ для выбранного состава и градиента температуры в печи $\sim 30^\circ\text{C}/\text{см}$ устойчивая фазовая граница может иметь место при $V_{кр} \leq 0,5 \text{ мкм/сек}$, что подтвердилось в эксперименте. При визуальном наблюдении за процессом кристаллизации было установлено, что величина захвата α изменялась от 0,05 при $V_{кр} = 0,4 \text{ мкм/сек}$ до $\sim 0,5$ при $V_{кр} \cong 4,5 \text{ мкм/сек}$.

Исследовались процессы разделения в ТС $InSb$ + 10 ат. % Sb . Для этого снималось распределение Sb по длине тонкого слоя для различных скоростей кристаллизации, проведенное на приборе "Сателит".

Кривые $K_{эфф} = f(V_{кр})$ превышали по величине теоретические, рассчитанные, исходя из предположек ЖМЛ. Это обстоятельство связано, по-видимому, с отсутствием перемешивания в расплаве, не учитывавшееся в теории ЖМЛ. Сделан вывод о незначительном влиянии процесса зонной перекристаллизации на перераспределение компонентов в расплаве.

Пятая глава посвящена оптимизации процессов технологии тонких слоев $InSb$ направленной кристаллизацией расплава.

Эксперименты, в которых перегрев расплава последовательно увеличивался от слоя к слою, показали, что при использовании исходного антимолибдита индия марки ИСДГ со следующими параметрами при 770К: $n = 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 5,2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{в.сек}$, $\rho = 1,91 \text{ ом.см}$, оптимальный перегрев не должен превышать 2-2,5°C. При увеличении перегрева электрические свойства становились практически неуправляемыми, и при превышении температуры расплава на 9-10°C происходила конверсия типа проводимости. Типичные электрические параметры ТС $InSb$ при соблюдении оптимального перегрева имели значения: $n_{77} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\rho_{77} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом.см}$, $\mu_{77} = 5,2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{в.сек}$.

Далее выяснялось влияние исходного антимолибдита индия с различными электрическими параметрами на свойства ТС. Тип исходного материала не оказывал существенного влияния на концентрацию электронов при 770К в ТС $InSb$, причем концентрация в них оставалась приблизительно постоянной, и составляла $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Подвижность электронов при этом не превышала $7 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{в.сек}$. На-

чина с концентраций $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ исходного материала происходило соответствующее увеличение концентрации носителей в ТС.

В ходе исследований было установлено, что электрические параметры ТС *InSb* в значительной степени зависят от толщины слоя расплава. До толщин $d \approx 100$ мкм концентрация электронов практически не зависит от толщины, и близка к исходному $\text{InSb}(n_{17} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3})$. При уменьшении толщины отмечен значительный рост концентрации носителей (до $1 \cdot 10^{17}$ при толщине $d \approx 15$ мкм), связанный с диффузией примесей в расплаве с границы раздела.

Показано, что инертные газы аргон и гелий с дополнительной очисткой наиболее благоприятны для проведения процесса. Худшие электрические параметры наблюдаются в слоях, полученных в вакууме.

При анализе результатов оптимизации процессов получения сделан вывод о причине ухудшения электрических свойств, связанной с потерей *Sb* в ходе технологического процесса.

Путем изохронной выдержки расплава *InSb*, находящегося в контакте с различными подложками и пленками, и последующим измерением концентрации носителей при 77°K установлено, что наиболее пригодны в качестве подложек сапфир и поликор. Не влияют на свойства ТС заметным образом тонкие пленки оксида *InSb* на окисленном кремнии. Сапфировые и поликоровые подложки оказались пригодными и для ТС *GeSb*, на которых были получены образцы с $\rho = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\rho = 8,1 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см}$, и $\mu = 350 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, что практически совпадает с данными для исходного легированного *GeSb*.

Тонкие слои *CdSb* на щелочном стекле также оказались близки по свойствам к исходному материалу ($\rho = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 400 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$).

Зонная очистка тонких слоев *InSb* приводит к существенному улучшению электрических параметров. В наиболее чистой участке ТС площадью $\sim 1,5 \text{ см}^2$ получены значения концентрации носителей тока $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижности $\mu = 1,4 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ и удельного сопротивления $\rho = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Температурные зависимости $R(T)$ и $\rho(T)$ и измерения спектров пропускания ТС *InSb* показали совпадение электрических параметров в температурном диапазоне 77-300°K с литературными данными для образцов с соответствующими концентрациями носителей тока. Ширина запрещенной зоны ТС *InSb*, определенная по зависимостям $\lg(RT^{3/2}) = f(1000/T)$ и спектром пропускания при 300°K, также совпадает с данными для монокристаллов *InSb* (0,21±0,005 эв и 0,18 эв, соответственно).

Спектры фотолюминесценции, снятые на ТС *GaSb*, указывают на минимальные отличия в оптических свойствах ТС и исходных кристаллов *GaSb*.

В приложении изложены результаты исследований по созданию технологии структур "металл-диэлектрик-полупроводник" на основе тонких слоев узкозонного полупроводника (УЗП). Научным консультантом этой части работы является кандидат физ-мет. наук Б.А. Котов.

Для изготовления МДП-структур на основе ТС УЗП использовалась технологическая схема, по которой вначале на диэлектрической подложке формируются тонкопленочные структуры "металл-диэлектрик", а затем на этой же подложке направленной кристаллизацией расплава выращивается ТС УЗП.

Измерения вольт-фарядных характеристик (ВФХ) проводилось при 77°K. На образцах, полученных в режиме нормальной направленной кристаллизации, получены V -образные ВФХ с глубиной модуляции емкости 0,8-0,85. V -образный вид кривых, по-видимому, объясняется наличием локальных p и n -областей, прилегающих

к металлическому электроду. Время релаксации, измеренное на таких структурах, составляло 9-13 мсек.

ФФХ на МДП-структурах на основе ТС УЗП после двух проходов зоны по своему характеру были близки к измеренным ранее образцам. При этом, время релаксации возрастает до 20 мин. Значительные, порядка десятков минут, времена релаксации на полученных в режиме зонной перекристаллизации МДП-структурах, по-видимому, связаны с образованием тонкого, порядка сотен ангстрем, слоя УЗП ρ -типа, прилегающего к электроду (т.е. находящегося на границе с тонкопленочным диэлектриком). Такой слой может образоваться при зонной перекристаллизации ТС УЗП, и сформировать МДП-структуру со скрытым каналом, известную в кремниевых приборах с зарядовой связью.

Проведенные оценки спектральной зависимости фоточувствительности показали, что фотосигнал от МДП-структур практически не зависит от длины волны до 2 мкм и более.

ВЫВОДЫ

1. Разработана аппаратура и оснастка для технологии монокристаллических тонких слоев $InSb$ на диэлектрических подложках в режимах нормальной направленной кристаллизации и зонной перекристаллизации. Получены слои в интервале толщин от 5 до 500 мкм и площадью до 20 см². Монокристаллические слои $InSb$ толщиной $d \geq 100$ мкм на сапфировых подложках имеют при 77°К концентрацию электронов $n = 4 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и подвижность носителей тока $\mu = 1,4 \cdot 10^5$ см²/в.сек.

2. Установлено, что адгезия тонких слоев $InSb$ к подложкам из сапфира, поликора, специальной керамики и щелочного стекла связана с протеканием гетерогенной реакции между расплавом и гид-

роксильными группами, адсорбированными на поверхности этих подложек. Тонкая пленка собственного окисла In_2S_3 , наносимая методом реактивного катодного распыления, в результате взаимодействия с расплавом In_2S_3 обеспечивает адгезию к окисленному кремнию. Изучение краевых углов смачивания позволило установить степень влияния указанных подложек и пленок на процесс кристаллизации тонких слоев In_2S_3 , GeS_2 , CdS .

3. Изучен процесс направленной кристаллизации тонких слоев расплава In_2S_3 на сапфире. Установлена фазеточная форма фазовой границы при скоростях кристаллизации $V_{кр} < 30$ мкм/сек и толщине кристаллизующего слоя $d \approx 200$ мкм. Устойчивость фронта кристаллизации нарушается при скоростях кристаллизации больше 75 мкм/сек. Установлена связь между формой фазовой границы и вторичной структурой тонких слоев. Наличие изломов на фазовой границе при фазеточном росте свидетельствует о наличии в растущем кристалле полисинтетических двойников роста. Сопряжение двойниковых кристаллов в тонких слоях происходит, в основном, по плоскостям типа $\{111\}$. Определены условия роста монокристаллических тонких слоев.

4. Исследовано распределение примеси теллура в тонких слоях In_2S_3 . Для изучения перераспределения компонентов в процессе зонной перекристаллизации и возможности получения тонких слоев In_2S_3 из раствора в расплаве, проведено исследование процессов разделения при кристаллизации тонких слоев In_2S_3 с избытком Sb . Прямым методом визуального наблюдения установлена сложная структура границы раздела "твердое-жидкость" и наличие захвата маточного расплава. Коэффициент захвата α изменяется от 0,05 при скорости кристаллизации 0,5 мкм/сек до $\sim 0,5$ при скорости кристаллизации 3 мкм/сек. Проведено количественное определение

распределения компонентов на микроанализаторе "Camdax". Эффективный коэффициент распределения $K_{эфф}$ в тонких слоях эвтектикообразующего состава с избытком Sb изменяется от 0,42 для $V_{кр} = 0,5$ мкм/сек до 1 при $V_{кр} = 3$ мкм/сек. Полученные данные согласуются с оценками, полученными по формуле Хаворонкова-Малюсова-Лапина.

5. Проведена оптимизация технологии тонких слоев $InSb$. Установлено, что для получения монокристаллических тонких слоев n -типа проводимости с минимальной концентрацией носителей тока и максимальной подвижностью, перегрев расплава не должен превышать $3-4^{\circ}C$, процесс следует проводить в атмосфере He или Ar , толщина слоев должна быть порядка 200 мкм, а в качестве подложек следует использовать сапфир, поскольку он вносит минимальные загрязнения при росте слоев.

6. Получены тонкие слои $GaSb$ и $CdSb$ толщиной до 100 мкм и площадью до 1 см^2 на подложках из сапфира и щелочного стекла, соответственно. Концентрация носителей тока в тонких слоях $GaSb$ $P \approx 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $\mu = 350 \text{ см}^2/\text{сек}$ практически совпадают с их значениями в исходном материале. Электрические параметры тонких слоев $CdSb$ на щелочном стекле $P \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ $\mu = 400 \text{ см}^2/\text{в.сек}$.

7. Разработана оригинальная технология МДП-структур на основе тонких слоев узкозонного полупроводника. Испытания, проведенные на предприятии п/я М-5278, показали, что структуры чувствительны к ИК-излучению с $\lambda > 2$ мкм, глубина модуляции емкости 0,8-0,85, а время релаксации порядка десятков минут. Достигнутые параметры МДП-структур позволяют считать разработанную технологию основной для разработки линейчатых приборов с переносом

заряда (ИК ППЗ) на предприятии М-5273.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. А.Г.Педалко, О.Н.Лапшинов. Тезисы I Респ.конф. студентов-физиков, Киев, 1970.
2. В.Я.Шевченко, А.Г.Педалко, А.Д.Гончаров, В.Тиме. Авт.свид. № 450527 "Способ изготовления тонких слоев полупроводниковых материалов".
3. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, А.Г.Педалко, А.Д.Гончаров, В.Тиме. "Получение профилированных поверхностей тонких слоев полупроводниковых материалов", Электр.пром., № 4, 89 (1973).
4. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, А.Г.Педалко, Б.А.Котов, Д.И.Осипов, Э.Ю.Синицын "Получение и свойства тонких слоев Te легированного сурьмой". Тезисы III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов, М., (1975).
5. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, А.Г.Педалко, А.Д.Гончаров. "Получение гетеропереходов $Ge-Te$ направленной кристаллизацией тонких слоев расплава, электр. пром., № 5, 74, (1974).
6. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, О.А.Герашенко, С.Ф.Маренкин, С.В.Кудряшов, В.В.Милютин, А.Г.Педалко, В.Ф.Пономарев "Приемник тепловых потоков на основе тонких слоев $CdSb$, Тезисы III Всес.координационного совещания по полупроводниковым соединениям $A^{II}B^{VI}$, Душанбе, 1973, стр.35.
7. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, А.Г.Педалко, С.Ф.Маренкин, В.Ф.Пономарев, С.И.Максимова "Физико-химическое исследова-

ние процессов кристаллизации тонких слоев антимонидов индия, кадмия и цинка", Тезисы У Всесо.совещ. по физико-химическому анализу, М., 1976.

8. А.Г.Педалко, В.Ф.Пономарев "Физико-химическое исследование адгезии в технологии тонких слоев *CdSb* направленной кристаллизацией расплава". Тезисы IУ Всес. координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{IV}В^V, Ужгород, 1978, стр.75.
9. В.Ф.Пономарев, А.Г.Педалко, В.П.Саныгин "Получение и свойства монокристаллических слоев *CdSb*", Неорг.мат. 14, 207 (1978).
10. А.Г.Педалко, В.П.Саныгин, В.Я.Шевченко "Направленная кристаллизация и структура тонких слоев *InSb* на сапфире" Неорг.мат. 14, № II, 1978 (1978).
11. А.Г.Педалко, А.С.Филиппченко, Е.И.Шейкина, В.Я.Шевченко "Направленная кристаллизация и свойства тонких слоев *GaSb* на сапфире", Неорг.мат. 14, № II, 1976(1978)
12. Б.А.Котов, В.Б.Лазарев, А.Г.Педалко, В.Я.Шевченко "Прибор с зарядовой связью и способ его изготовления", Полож. решения по заявке № 2745514/18-25 от 16 мая 1979г. с приоритетом от 16.04.79г.

Цитируемая литература

1. В.Я.Шевченко, А.Д.Гончаров, В.Б.Лазарев, В.Б.Маркович, П.Рудольф "Получение тонких слоев полупроводниковых веществ направленной кристаллизацией расплава", М., 1978.