

Член-корреспондент АН СССР Г. Б. БОКИИ, В. Я. ШЕВЧЕНКО,
Г. И. ГОНЧАРЕНКО, А. Д. ГОНЧАРОВ, П. РУДОЛЬФ, И. М. ОЛЬХОВСКИЙ,
А. В. САНДУЛОВА, Л. Д. ХУТОРЯНСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ — новый и весьма перспективный класс сложных полупроводниковых соединений. Их практическое использование связано с получением тонких пленок или слоев, однако известные методы, в частности, метод вакуумного напыления пленок, малоэффективны.

Нами разработан новый метод получения тонких слоев этих соединений, заключающийся в кристаллизации слоя расплава, сжатого между двумя подложками. В последнее время методы такого типа привлекли определенное внимание. В работе (1) описан метод получения тонких слоев InSb толщиной до 10μ на кварцевой подложке, однако полученные слои имели много макроскопических дефектов в виде ямок и сквозных отверстий. В (2, 3) описана аналогичная методика для получения тонких слоев Ge и InSb между кремниевыми и кварцевыми подложками. В (4) сжимающая подложка разогревалась дополнительным нагревателем, а одна из подложек была кристаллической. Анализ условий получения тонких слоев по описанным (1–4) методикам показывает, что воспроизводимость свойств и кристаллическое состояние тонких слоев определяется условиями нагрева, плавления навески, сжатия расплава и его кристаллизации.

В предлагаемом методе предусматривается возможность строгого контроля условий нагрева и плавления навески и сжатия расплава. Характерной особенностью является наличие в тонком слое расплава определенного по величине и направлению градиента температуры, т. е. создание условий направленной кристаллизации расплава. Таким методом были получены тонкие слои CdSb и Cd_3As_2 . Эти соединения в настоящее время наиболее изучены и, по-видимому, наиболее перспективны из полупроводников группы $A^{III}B^V$. Кроме того, CdSb плавится конгруэнтно, а Cd_3As_2 — инконгруэнтно, поэтому разработанная технология может быть обобщена для широкого класса веществ. Аппаратура для получения веществ обоих типов описана в (5).

Выбор материала подложки. Основным требованием, предъявляемым к материалу подложки, является минимальная степень смачиваемости поверхности подложки расплавом для уменьшения возможности гетерогенного зародышеобразования на поверхности подложек. Наиболее приемлемыми подложками для получения CdSb являются ситалловые (марки СТ-50-1) с обработкой поверхности 15 класса чистоты. Для получения Cd_3As_2 поверхность ситалла необходимо покрывать тонким слоем графита. Можно также применять в качестве подложек слюду, сапфир, флюорит и другие материалы.

Нагрев и плавление навески. Большие скорости нагрева приводят к перегреву расплава, что в случае, например, CdSb , приводит, согласно (6), к кристаллизации метастабильной фазы Cd_3Sb_2 , которая затем распадается на CdSb и Cd . Для Cd_3As_2 перегрев расплава приводит к нарушению стехиометрии вследствие испарения мышьяка. Следовательно, нагрев и плавление навески необходимо проводить за минимально корот-

кое время, но с минимальным и контролируемым перегревом расплава. При использовании нашей конструкции ⁽³⁾ время нагрева и плавления составляло 5—10 сек, а перегрев не превышал 5—10°.

Способ сжатия расплава. Макроскопические дефекты тонких слоев, как было показано нами, вызваны, в первую очередь, пузырьками газа рабочей камеры, остающимися из-за шероховатости материала навески. Их число можно уменьшить длительной выдержкой расплава, однако по указанным выше причинам это нежелательно. Применяемый нами способ сжатия капли расплава ⁽³⁾, позволяет сконцентрировать макродефекты в одном из концов слоя, который после кристаллизации удаляется скалыванием.

Кристаллизация расплава. Оптимальные режимы кристаллизации для тонких слоев CdSb наблюдаются при продольном градиенте температуры $\Delta T \cong 15^\circ$ на см и средней скорости охлаждения $v_{охл} \cong 0,1^\circ$ в

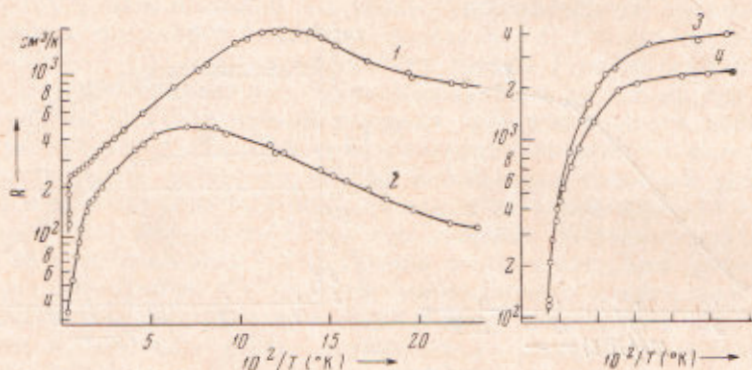


Рис. 1. Температурная зависимость постоянной Холла $R(T)$ для тонких слоев CdSb: нелегированных толщиной 25 μ (1) и 150 μ (2); компенсированных Te (3) и Se (4) с проводимостью p -типа

сек. При этом получают монокристаллические слои с минимальной плотностью структурных дефектов. Для Cd_3As_2 при $v_{охл} \cong 0,1-10^\circ$ в сек и $\Delta T \cong 5-50^\circ$ на см наблюдается дендритная кристаллизация, приводящая к крупнокристаллической структуре полученного слоя, состоящего из нескольких дендритов длиной до 3—5 мм.

Легирование. Лучшим способом, на наш взгляд, является получение тонкого слоя из навески, взятой из легированного кристалла.

Размеры. Применение масок специальной формы позволяет получить тонкие слои заранее заданной формы, а их толщина определяется калиброванными прокладками между подложками. Нами были получены слои толщиной от 10 до 150 μ , длиной 12—40 мм и шириной 1—5 мм.

Электрические свойства. На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости постоянной Холла (R) для двух нелегированных тонких слоев CdSb. Зависимость $R(T)$ мало отличается от аналогичной зависимости для монокристалла с той же концентрацией носителей заряда. В низкотемпературной части кривой наблюдается увеличение R , связанное с проводимостью по примесной зоне. Слои имеют дырочный тип проводимости во всей области температур 4,2—320° K и концентрация дырок (при 77° K) составляла $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (в зависимости от режима получения слоя). Повышение концентрации на порядок по сравнению с исходным материалом связано, по-видимому, с увеличением числа структурных дефектов, определяющих остаточную концентрацию дырок.

На рис. 1, 3, 4 приведены зависимости $R(T)$ для тонких слоев CdSb, компенсированных Te и Se. Концентрация дырок при 77° K уменьшалась

в 15—20 раз по сравнению с нелегированными слоями. На рис. 2 показаны температурные зависимости удельного сопротивления ρ для слоев, компенсированных Te и Se, Al. В отличие от случаев нелегированного

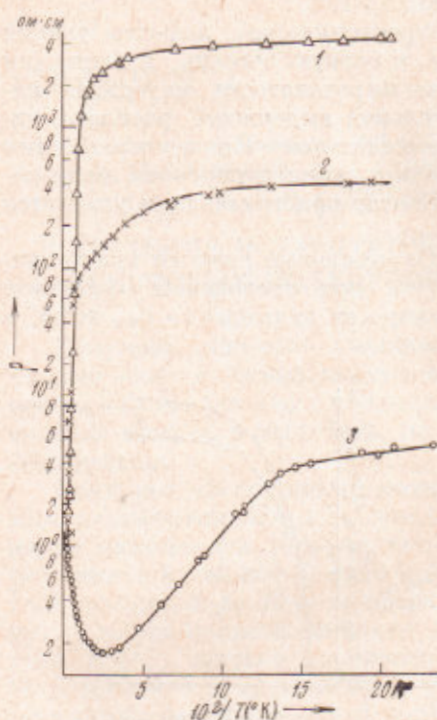


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ для слоев p -CdSb компенсированных Te и Se (1), Al (2) и нелегированного (3)

слоя и монокристалла в области температур 80—300° K наблюдается быстрое монотонное изменение удельного сопротивления на три порядка, с дальнейшим выходом на низкотемпературное плато. В исследованных слоях величина ρ на плато для слоев, легированных Ga, Se и Te, не зависела от вида легирующей примеси и составляла $(3-3,5) \cdot 10^3$ ом·см.

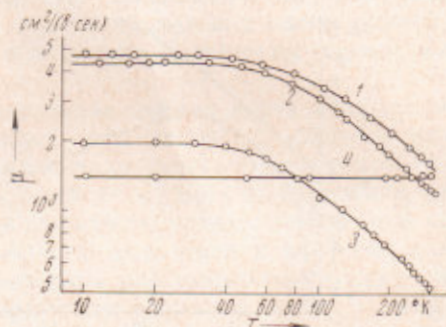


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности для тонких слоев Cd_3As_2 . 1, 2, 3 — тонкие слои толщиной 20—100 м, 4 — пленка, полученная вакуумным напылением

Исследование электрических свойств тонких слоев Cd_3As_2 показало, что их свойства мало отличаются от свойств исходного материала. Слои Cd_3As_2 имели электронный тип проводимости, концентрация носителей заряда составляла $(0,9-3) \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ и не зависела от температуры в области 4,2—300° K. На рис. 3 представлены температурные зависимости Холловской подвижности (μ) для исследованных тонких слоев и для сравнения — зависимость $\mu(T)$ для тонкой пленки Cd_3As_2 , полученной методом вакуумного испарения (с концентрацией $2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$). Абсолютные значения подвижности для тонких слоев Cd_3As_2 меньше, чем для исходных монокристаллов, однако при низких температурах значительно выше, чем у тонких пленок Cd_3As_2 .

Выводы. Таким образом, разработанная нами методика позволяет получать тонкие слои полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, параметры которых не хуже, чем у монокристаллов, и в некоторых случаях лучше, чем у тонких пленок, полученных вакуумным напылением. Тонкие слои такого типа, могут, по-видимому, быть особенно эффективны для изготовления матриц в интегральных схемах.

Поступило
23 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Bate, K. Taylor, J. Appl. Phys., 31, 991 (1960). ² А. А. Давыдов, Н. М. Деменков и др., Рост кристаллов, 6, «Наука», 1965, стр. 350. ³ А. М. Деменков, В. Н. Маслов, Кристаллография, 12, 737 (1967). ⁴ Л. Н. Александров, А. Г. Клименко, Э. А. Клименко, Тр. симпозиума Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников, 1. Новосибирск, 1968, стр. 520. ⁵ Г. И. Гончаренко, А. Д. Гончаров и др., Электронная промышленность, М., 1971. ⁶ В. И. Псарев, К. А. Добрыдень, Физ. мет. и металловед., 18, № 1, 47 (1964).