Доклады Академии наук СССР
1974. Том 214, № 3

УДК 547.1'13:539.239

ХИМИЯ

Л. Н. НЕМИРОВСКИЙ, Б. И. КОЗЫРКИН, А. Ф. ЛАНЦОВ,
Б. Г. ГРИБОВ, И. М. СКВОРЦОВ, И. А. СРЕДИНСКАЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ АНТИМОНИДА ИНДИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 18 VII 1973)

Возможность выращивания из газовой фазы эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов $A^{II}B^{IV}$ и $A^{III}B^{V}$ с использованием в качестве исходных веществ металлоорганических соединений (МОС) основана на реакции МОС II и III групп Периодической системы с соединениями, имеющими подвижный водород, например с сероводородом, арсином, или на совместном термическом разложении соответствующих МОС ([1–5]) при требуемой температуре. В работе ([6]) исследовалась реакция триметилиндия со стибином и триметилстибином. Было найдено, что нагревание до 150–200° С продуктов взаимодействия этих веществ приводит к образованию антимонида индия. Структурные и электрофизические параметры получаемых слоев не изучались.

В настоящей работе исследовано образование эпитаксиальных слоев антимонида индия при реакции эфирата триметилиндия с триэтилстибином в среде водорода. Эфират триметилиндия получался по методу ([7]) и представлял собой жидкость с т. кип. 56°/15 мм рт. ст. Это соединение более удобно в качестве источника индия, чем триметилиндий, который представляет собой твердое вещество, чрезвычайно реакционноспособное, что создает определенные трудности в доставке его паров в зону реакции. Триэтилстибин получался по методике, описанной в работе ([8]).

Осаждение проводилось в кварцевом реакторе на подложки из антимонида индия, антимонида галлия, арсенида галлия и германия. Подложки нагревались до температуры от 300 до 530° С внешней печью сопротивления через дно реактора. Температура стенок реактора поддерживались постоянной с помощью подогретой воды.

Для алкильных соединений элементов третьей группы Периодической системы характерна реакция координации с электронодонорными молекулами. Так, в работе ([9]) показано, что алкильные производные галлия легко координируются с органическими соединениями элементов V группы, образуя относительно устойчивые комплексы. Если в качестве исходного соединения используется эфират триметилгаллия, то в результате реакции обазуется новый комплекс и выделяется диэтиловый эфир. При получении атимонида индия при совместном термическом разложении эфирата триметилиндия и триэтилстибина, вероятно, также в качестве промежуточного продукта образуется координационный комплекс по схеме

$$(CH_3)_3In \cdot O(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_3Sb \rightarrow (CH_3)_3In \cdot Sb(C_2H_5)_3 + O(C_2H_5)_2.$$

Образовавшееся комплексное соединение имеет малое давление пара и может конденсироваться в магистралях и на стенках реактора. Поэтому смещение реагентов производилось непосредственно в рабочей камере.

При температуре стенок реактора 5–10° на них выделялось большое количество образующегося комплексного соединения и концентрация рабочих веществ в зоне реакции заметно снижалась. Этого не происходило, если температура стенок находилась в диапазоне от 50 до 60°. Поскольку

Рис. 1

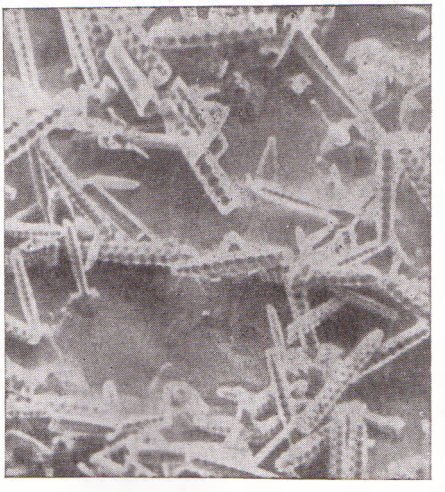

Рис. 2

Рис. 1. Эпитаксиальный слой сурьмы на подложке из антимонида индия, полученный при температуре 450° С. 800×

Рис. 2. Игловидные кристаллы антимонида индия, полученные при температуре 495° при избытке индия. 1600×

триметилиндийтриэтилстибин термически неустойчив, то при повышенной температуре происходит его диссоциация по схеме

$$(CH_3)_3In \cdot Sb(C_2H_5)_3 \rightleftarrows (CH_3)_3In + Sb(C_2H_5)_3$$

и в реакторе находится газовая смесь, содержащая пары координационного соединения и его исходных составляющих.

В зоне более высоких температур металлоорганические соединения претерпевают превращения, приводящие в конечном счете к получению антимонида индия. Можно предположить следующую схему его образования: координационное соединение триметилиндийтриэтилстибин наряду с диссоциацией претерпевает разложение с образованием биметаллического соединения $(CH_3)_2InSb(C_2H_5)_2$, которое является мало летучим веществом и при дальнейшем нагревании может превращаться в промежуточный продукт состава $(CH_3InSbC_2H_5)_n$ и далее в антимонид индия. Аналогичный промежуточный продукт состава $(CH_3InSbH)_n$ был выделен при взаимодействии триметилиндия со стибином и при 160° превращался в антимонид индия ([6]).

Таким образом, получение антимонида индия с использованием металлоорганических соединений, вероятно, протекает через стадию образования промежуточных биметаллических соединений. Не исключена также возможность образования антимонида индия и при взаимодействии индия и сурьмы, получающихся при глубоком терморазпаде МОС индия и сурьмы, которые, как было показано в работах ([10–12]), в изученном интервале температур разлагаются до соответствующих металлов.

Исследования раздельного выделения сурьмы и индия показали, что разложение индиевого соединения происходит достаточно полно в интервале температур от 300 до 530°. Скорость выделения индия не зависит от температуры, а лимитируется процессами массопереноса в газовой фазе. Триэтилстибин разлагается медленнее и при температуре меньше 500° в зависимости от скорости газового потока осаждение сурьмы может лимитироваться либо скоростью химической реакции, либо массопереносом в газовой фазе.

При исследовании осаждения элементарной сурьмы на различные подложки было обнаружено явление гетероэпитаксии сурьмы на подложках

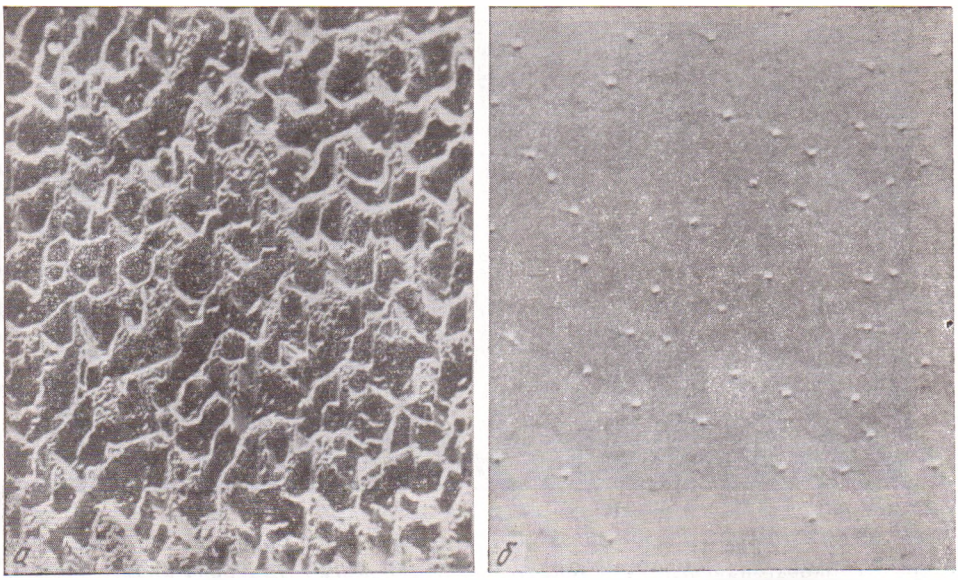

Рис. 3. Автоэпитаксиальный слой антимонида индия, полученный при температуре подложки 495° С и расходе водорода 100 л/час (*а*, 400×) и 10 л/час (*б*, 800×)

из антимонида индия, наблюдавшееся при температурах от 450 до 500°. Эпитаксиальные слои сурьмы имели четко выраженные фигуры роста (см. рис. 1).

На основании исследования скоростей раздельного осаждения индия и сурьмы были найдены условия получения стехиометрического осадка антимонида индия. Стехиометрия осадка проверялась с помощью рентгенофазового анализа по методу Дебая — Шерера, а также с помощью рентгеновского микроанализатора. Поскольку предельная растворимость индия и сурьмы в антимониде индия не превышает 10^{15} $см^{-3}$, то отклонение осадка от стехиометрии всегда приводило к выделению второй фазы в виде кристаллов сурьмы или капель индия, которые легко обнаруживаются при изучении осадков под микроскопом.

Отклонение от стехиометрии в сторону избытка индия при ограничении скорости выделения сурьмы скоростью химической реакции приводило к образованию игловидных кристаллов антимонида индия (см. рис. 2). Последние росли из капель избыточного индия вследствие каталитического увеличения скорости выделения сурьмы на поверхности жидкого индия.

Эпитаксиальные слои антимонида индия удалось получить на поверхностях (111), (110) и (211) антимонида индия и на поверхностях (111) и (100) антимонида галлия при температуре подложки 495°. На подложках из арсенида галлия и германия слои были поликристаллические. Структура слоев проверялась с помощью дифракции электронов и с помощью рентгеноструктурного анализа по методу съемки «со шлифа».

Исследования морфологии эпитаксиальных слоев показали, что в условиях ограничения скорости выделения сурьмы скоростью химической реакции эпитаксиальные слои имеют сильно развитые фигуры роста (см. рис. 3*а*). В условиях, когда скорость выделения сурьмы лимитируется массопереносом, были получены слои с зеркальной поверхностью. Микрофотография такого слоя показана на рис. 3*б*.

Электрофизические свойства слоев исследовались при температуре 77° К с помощью метода Ван-дер-Пау при наличии выпрямляющего перехода с подложкой.

Эпитаксиальные слои на антимониде галлия и антимониде индия обнаруживали дырочную проводимость и имели концентрацию носителей тока 10^{17}—10^{18} $см^{-3}$ при подвижности 3500 $см^2/в \cdot сек$.

Авторы признательны Г. А. Разуваеву и Г. А. Домрачеву за обсуждение и ценные замечания.

Поступило
12 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., **117**, № 6, 196 (1970). [2] H. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., **118**, № 4, 644 (1972). [3] А. Н. Менцер, Б. Г. Грибов и др., ДАН, **204**, № 4, 881 (1972). [4] H. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., **116**, № 12, 1725 (1969). [5] H. M. Manasevit, J. Vac. Sci. and Technol., **9**, № 1, 224 (1972). [6] Ber. C. Harrison, E. H. Topkins, Inorg. Chem., **1**, № 4, 951 (1962). [7] Von E. Todt, R. Dötzer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **321**, 120 (1963). [8] W. J. Dyke, W. C. Davies, W. J. Jones, J. Chem. Soc., **1930**, 463. [9] Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин, Е. Н. Зорина, ДАН, **204**, № 2, 350 (1972). [10] Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и др., ЖОХ, **37**, 1516 (1967). [11] C. Becue, Bull. Soc. chim. France, **1950**, 564. [12] M. G. Jacko, S. J. W. Price, Canad. J. Chem., **42**, 1198 (1964). [13] С. А. Медведев, Введение в технологию полупроводниковых материалов, М., 1970.