

УДК 537.311.33

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*В. Н. Вагдорович и А. Я. Нашельский*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1085
II. Классификация методов получения полупроводниковых соединений	1085
III. Косвенные методы получения полупроводниковых соединений	1087
IV. Прямые методы получения полупроводниковых соединений	1091
V. Методы получения разлагающихся полупроводниковых соединений	1096
VI. Общая оценка методов получения полупроводниковых соединений	1102

## I. ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых материалов, которые используются в настоящее время в электронной и радиотехнической аппаратуре, значительное место занимают различные химические соединения, обладающие широким диапазоном и разнообразным сочетанием физических свойств. Их применение в современной технике все возрастает. Продолжаются поиски новых полупроводниковых соединений.

Разработка методов получения многих соединений с полупроводниковыми свойствами представила значительные трудности. Если для некоторых из этих соединений можно было применить ранее разработанные при производстве германия и кремния методы, то для целого ряда других соединений потребовалось усложнение аппаратуры и технологии из-за высокой реакционной способности самих соединений и составляющих компонентов в сочетании с высокими температурами плавления и высокими давлениями диссоциации. Тем не менее, уже предложено много различных вариантов получения соединений (синтез, очистка, легирование и выращивание монокристаллов), представляющих интерес для полупроводниковой техники.

Кроме отдельных сообщений в периодической литературе, носящих характер конкретных разработок аппаратуры и методов получения, имеется очень мало обзорных публикаций, обобщающих накопленный опыт. Достаточно подробный обзор методов получения полупроводниковых соединений группы  $A^{III}B^V$ , дополненный физико-химическими предпосылками, характеризующими природу этих соединений, содержится в докладе Фольберта<sup>1</sup>. Методы получения различных соединений частично отражены в ряде монографий<sup>2-6</sup> и материалах конференций<sup>7-14</sup>. Обзор методов получения и свойств соединений с полупроводниковыми свойствами содержится в работах Горюновой<sup>15</sup> и Борщевского<sup>16</sup>. Следует также упомянуть два библиографических обзора под редакцией Жузе<sup>17, 18</sup>.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Фольберт<sup>1</sup> предложил подразделять методы получения полупроводниковых соединений в соответствии с некоторыми физико-химическими характеристиками самих соединений: 1) соединения с незначи-

тельным давлением пара при температуре плавления (антимониды); 2) соединения со значительным давлением пара при температуре плавления (арсениды и фосфиды индия и галлия); 3) соединения с высокой температурой плавления и высоким давлением пара при плавлении (арсениды и фосфиды алюминия, нитриды, бориды).

Хилсум и Роуз-Иннес<sup>2</sup> подразделили основные методы получения полупроводниковых соединений только типа  $A^{III}B^V$  на четыре группы: 1) кристаллизацией из стехиометрических расплавов (антимониды, арсениды галлия и индия); 2) кристаллизацией из нестехиометрических расплавов (фосфиды); 3) конденсацией из паровой фазы (арсениды и фосфиды индия и галлия), включая иодидные методы; 4) по химическим реакциям (фосфиды и нитриды алюминия, галлия и бора).

Такое подразделение методов целесообразно для технологических целей, поскольку методы первой и второй групп позволяют получать соединения в монокристаллическом или крупнокристаллическом виде, а методы третьей и четвертой групп — в виде мелких игольчатых и пластинчатых кристаллов и пленок<sup>2</sup>. Классификация Хилсума и Роуз-Иннес<sup>2</sup> более рациональна, чем классификация Фольберта<sup>1</sup>.

В данном обзоре известные методы получения полупроводниковых соединений подразделяются на две основные группы: прямые и косвенные. Такое подразделение нетрудно произвести по признаку тех химических веществ, которые берутся в качестве исходных, независимо от их агрегатного состояния.

В прямых методах исходные вещества являются компонентами синтезируемого соединения. Поскольку эти методы тесно связаны с использованием кристаллизации — метода получения соединений в монокристаллическом или поликристаллическом (крупноблочном) виде, эти методы были развиты, в первую очередь, и для простых в технологическом отношении соединений, — относительно легко удалось достичь удовлетворительных результатов.

Прямые методы получения полупроводниковых соединений, как правило, состоят в том, что исходные компоненты приводят в соприкосновение, а затем полученный продукт взаимодействия выводят из зоны реакции переводом в другое агрегатное состояние. Вывод синтезированного соединения может осуществляться как непрерывно, так и периодически. Первоначально смесь исходных компонентов может находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях или в состоянии комбинации фаз, находящихся в различных агрегатных состояниях. Соединение же требуется получать в твердом состоянии, поэтому важнейшими процессами, позволяющими получать кристаллы соединений, являются кристаллизации из растворов, расплавов или паровой фазы.

Непосредственный контакт между исходными компонентами может отсутствовать; тогда возникает необходимость использовать носитель, в качестве которого проще всего использовать нейтральный газ.

Таким образом, прямые методы можно подразделить в соответствии с характером процесса, в результате которого происходит образование соединения (кристаллизация, конденсация с образованием соединения в твердом или жидком виде, причем в последнем случае синтез завершается кристаллизацией; спекание, основанное на диффузионном переносе компонентов, и др.).

Если же хотя бы один из участников реакции представляет собой химическое соединение, способное вступать во взаимодействие с остальными компонентами или составными частями исходной смеси, то такой метод синтеза должен быть отнесен к числу косвенных. Часто в литературе эта группа методов называется «химическими методами»<sup>2</sup>. Большинство из этих методов приводит к получению соединений в кристаллическом, но мелкодисперсном состоянии.

В зависимости от типа используемых реакций, косвенные методы синтеза можно подразделить на две группы: 1) методы, использующие обменные реакции, и 2) методы, использующие реакции термического разложения. Возможно и сочетание обоих типов реакций.

Реакции можно проводить в гомогенной и гетерогенной среде. Это накладывает определенный отпечаток на аппаратурное оформление метода синтеза и должно найти отражение в классификации методов.

Методы синтеза, использующие реакции, протекающие в гомогенной среде, можно подразделить на методы получения соединений из газовой (паровой) и конденсированной фаз.

В газовой (паровой) фазе синтез соединений можно проводить в токе несущего газа и в токе одного из реагентов.

Косвенные методы синтеза часто используются в качестве предварительных операций перед получением соединений в виде компактных образцов или монокристаллов прямыми методами. Поэтому предполагается рассмотреть сначала косвенные методы, а затем прямые методы получения соединений.

Косвенные методы позволяют получать кристаллы соединений в мелкодисперсном состоянии. Тем не менее, они нашли широкое применение для синтеза тугоплавких разлагающихся соединений, обладающих большим давлением диссоциации и высокой химической активностью.

Рассмотренная классификация методов получения полупроводниковых соединений, безусловно, не является законченной и совершенной. Вероятно, могут быть предложены другие принципы классификации. Однако все известные нам из литературы методы получения полупроводниковых соединений удалось отнести к определенным рубрикам классификации. Это и позволило придать статье форму обзора методов, рассматриваемых по плану, находящемуся в соответствии со структурой классификации.

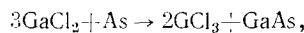
### III. КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1. Реакции в конденсированной фазе

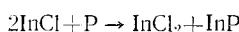
Реакциями, протекающими в конденсированной фазе, пользуются сравнительно редко.

Монтинь<sup>19</sup> для получения фосфида алюминия нагревал в закрытом тигле смесь красного фосфора, окиси алюминия и цианида калия. Полученный продукт, представлявший собой смесь фосфида и фосфата алюминия, подвергали обработке соляной кислотой, растворявшей фосфат и частично фосфид алюминия. Нерастворимый остаток, прокаленный при 600°, представлял собой фосфид алюминия стехиометрического состава.

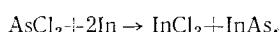
Для получения фосфидов и арсенидов индия и галлия Эффер и Антелл<sup>20, 21</sup> использовали окислительно-восстановительные реакции, протекающие между хлоридом металла и металлоидом:



или



либо между хлоридом металлоида и металлом:



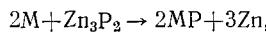
Для получения арсенида галлия жидкий дихлорид галлия нагревали с порошкообразным мышьяком в атмосфере азота при 500° в течение 24 часов. Полученный арсенид галлия механически отделяли

от небольших количеств галлия, образующихся в процессе реакции, и прокаливали в вакууме при 600°.

Фосфиды металлов получали взаимодействием жидкого белого фосфора с монохлоридом индия и дихлоридом галлия при 300° в атмосфере азота в течение часа. Полученные в результате реакции комплексные соединения при нагреве до 500° разлагались с выделением фосфидов индия или галлия.

Хлорид мышьяка и индий, взятые в стехиометрическом отношении, нагревали в эвакуированных и запаянных ампулах до 350°. После этого свободный конец ампулы выдвигали из печи, а участок ампулы, содержащий продукты реакции, нагревали до 600°. При этом на холодном конце ампулы происходила конденсация непрореагировавших летучих продуктов реакции. Выход арсенидов превышал 95%, фосфидов — был ~65%.

Другой тип реакции, протекающей в конденсированной фазе, использован Аддамиано<sup>22</sup> для получения фосфидов:



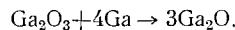
где M=Al, Ga или In. Реакцию проводили в токе аргона, способствующего удалению паров цинка и препятствующего окислению исходных веществ. Фосфид алюминия синтезировали при 1000—1100° в течение 30 минут, фосфид галлия — при 800° в течение 12—24 часов и фосфид индия при 700—800° в течение 24—48 часов. В последнем случае выход конечного продукта был очень небольшим.

## 2. Реакции в паровой фазе

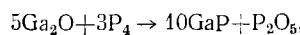
Реакции, протекающие в паровой фазе, нашли широкое применение для получения самых разнообразных полупроводниковых соединений.

Феррихс<sup>23</sup> выращивал кристаллы сульфида кадмия путем взаимодействия паров кадмия с сероводородом в токе водорода. Кадмий помещали в нагреваемую до 800—1000° лодочку. Поток сероводорода поступал в камеру вблизи лодочки, где смешивался с парами кадмия. Образовавшийся сульфид кадмия осаждался на стенках камеры в виде пластинчатых кристаллов размером 20·30·0,22 мм. Таким же методом могут быть выращены кристаллы селенида и теллурида кадмия.

Другую схему синтеза кристаллов фосфида галлия использовали Гершензон и Майкулак<sup>24</sup>, которые проводили взаимодействие паров фосфора и моноокиси галлия в замкнутом объеме. Пары моноокиси галлия генерировались по реакции



Для этого кварцевую чашечку со смесью трехокиси галлия с металлическим галлием в молярном отношении 1:4 помещали в верхней части эвакуированной и запаянной кварцевой ампулы. В нижнюю часть ампулы помещали красный фосфор. Ампулу устанавливали вертикально в печь с двумя температурными зонами. В верхней части ампулы поддерживали температуру 975—1060°, а в нижней 350—400°. Между верхним и нижним участками ампул устанавливался плавный градиент температур. Образующиеся пары моноокиси галлия устремлялись в более холодную часть ампулы, где они взаимодействовали с парами фосфора по реакции

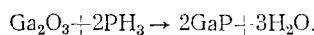


в результате чего на стенках ампулы росли игольчатые кристаллы фосфида галлия длиною 1—20 мм. В ряде случаев реакцию проводят в токе инертного газа. Эффер и Антелл<sup>21</sup> получали арсенид галлия, пропуская пары дихлорида галлия и пары мышьяка в токе чистого азота через нагретую кварцевую трубку. Пары исходных компонентов вводились из отдельно нагреваемых сосудов в смеситель. Газовая смесь в токе несущего газа поступала в кварцевую трубку, нагретую до 800°, а затем в другую печь с температурой 600°, в которой происходило осаждение кристаллов арсенида галлия в виде порошка и удаление из него непрореагировавших и летучих веществ. За одну операцию выход конечного продукта составил 75%.

### 3. Реакции в гетерогенных средах

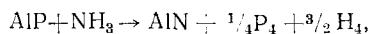
Реакции, протекающие в гетерогенных средах, также как и реакции, протекающие в паровой фазе, нашли широкое применение для синтеза разнообразных полупроводниковых соединений.

В качестве примера можно привести методику получения фосфида галлия, разработанную Самсоновым, Верейкиной и Титковым<sup>25</sup>, восстанавливавших трехокись галлия фосфином:



Процесс проводили в трубчатой печи при 950° в течение нескольких часов. Исходный фосфин генерировался разложением фосфида алюминия водой. Аналогичный процесс предложил Люис<sup>26</sup>, который проводил восстановление трехокиси галлия парами фосфора в токе аргона или смеси аргона с водородом при 1000°. Полученный порошок фосфида галлия с частицами размером 1 μ дополнительного укрупнялся рекристаллизацией при нагреве до 1050° в течение нескольких часов.

В качестве исходных соединений можно использовать полупроводниковые соединения. Так, Аддамиано<sup>27</sup> синтезировал нитрид алюминия путем азотирования фосфида алюминия аммиаком:



нагревая порошок фосфида алюминия в токе аммиака при 1000—1100° в течение 1—2 часов. Таким же путем, заменив фосфид алюминия на фосфид или арсенид галлия, был при тех же условиях получен нитрид галлия.

Сравнительно мало используются для получения полупроводниковых соединений металлоорганические соединения, применение которых, как можно полагать, позволит значительно повысить чистоту синтезируемых материалов. К числу немногих сообщений по этому вопросу относится патентная заявка Дидченко<sup>28</sup>, предложившего использовать для получения фосфида индия взаимодействие металлоорганического соединения индия с фосфором в токе водорода при 300°. Понижение температуры процесса должно, естественно, сказаться на уменьшении степени загрязнения синтезируемого соединения за счет взаимодействия с материалом аппарата и атмосферой.

В качестве еще одного примера использования гетерогенных реакций для синтеза полупроводниковых соединений можно привести разработанный Цимбаловым и Трушиной<sup>29</sup> низкотемпературный метод синтеза селенида галлия, осуществляемый путем пропускания газообразного селенистого водорода через раствор трихлорида галлия при pH 6,5—7 и температуре ~80°.

Милль и Наумова<sup>30</sup> получали кристаллы феррита  $Y_3Fe_5O_{12}$  со структурой граната из водных растворов, содержащих  $Y_2O$  и  $Fe_2O_3$  в соотношениях от 3:1 до 1:10. Процесс проводился в автоклавах при давлении 1500 атм и температуре 500° в течение 5—15 суток. Полученные равноосные кристаллы имели размер  $\sim 1,5$  мм.

#### 4. Реакции термического разложения

Сравнительно редко используются методы получения полупроводниковых соединений, основанные на термическом разложении исходных более сложных соединений. В качестве примера можно привести методику, предложенную Рениером<sup>31</sup> для получения нитридов алюминия, галлия и индия, путем разложения паров ихmonoаммиакатов

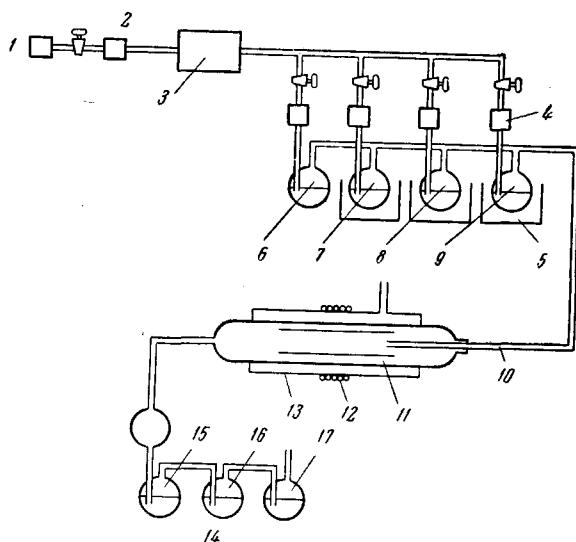


Рис. 1. Схема прибора для получения монокристаллов карбила кремния термическим разложением газовой смеси. 1 — источник водорода, 2 — редуктор, 3 — газоочистка, 4 — расходомер, 5 — термостаты, 6 — минеральное масло; 7 — тетрахлорид кремния, 8 — толуол, 9 — соединение легирующего элемента, 10 — подача газовой смеси, 11 — графитовая труба, 12 — высокочастотный индуктор, 13 — водоохлаждаемая рубашка, 14 — улавливание побочных продуктов, 15 — минеральное масло, 16 — метанол, 17 — щелочной раствор

( $MCl_3 \cdot NH_3$ , где  $M=Al$ ,  $In$  или  $Ga$ ) на горячей подложке. В кварцевой ампуле на кварцевой трубке укрепляли графитовую шайбу, нагреваемую высокочастотным индуктором. Нагревmonoаммиаката соответствующего металла осуществлялся отдельной печью электросопротивления. Условия выделения соединения регулируются как температурами подложки и monoаммиаката, так и давлением в ампуле. Совершенство осаждаемых на подложке кристаллов возрастает при вращении графитовой шайбы. Температуру подложки поддерживали при выращивании кристаллов  $AlN$  1000—1400°,  $GaN \sim 1000^\circ$  и  $InN$  600°.

Для получения кристаллов карбила кремния Эллис<sup>32</sup> разлагал смесь газов, подаваемых в токе водорода в кварцевую камеру, в которой помещался графитовый цилиндр, нагреваемый наружным высокочастотным индуктором (рис. 1). В качестве кремнийсодержащих га-

зов использовались пары тетрахлорида кремния или трихлорсилана, а в качестве углеродсодержащих — толуол, метан, четыреххлористый углерод или хлороформ. Полученные монокристаллы имели диаметр 4—5 *мм*.

#### IV. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

##### 1. Конденсация

Конденсацию использовали при прямом синтезе соединений из компонентов.

Бишоп и Либсон<sup>33</sup> получали кристаллы сульфида кадмия следующим образом. Металлический кадмий нагревали до 650°, серу — до температуры >400°. Реакционная камера имела температуру 1000°. Пары компонентов переносили в реакционную камеру потоками газовой смеси водорода с аргоном. Кристаллы CdS конденсировались на стенах камеры в виде пластин площадью в несколько квадратных сантиметров и толщиной до 1 *мм*.

Шаровский<sup>34</sup> для получения кристаллов окиси цинка применил прибор, в котором цинк нагревался до 600° и потоком азота с 1% водорода его пары уносились в реакционную камеру (1150°), соединенную с воздушной атмосферой. Кристаллы ZnO конденсировались на стенах в виде игл длиной до нескольких сантиметров и толщиной 0,2 *мм*.

##### 2. Спекание

Спеканием полуправдниковые соединения получали в работах<sup>35, 36</sup>.

Горюнова с сотрудниками<sup>35</sup> путем нагревания спрессованных порошков индия и фосфора получали мелкие кристаллы фосфида индия стехиометрического состава. Избыток фосфора отгонялся в вакууме при нагреве. Ватсон<sup>36</sup> получал сульфиды, селениды и теллуриды кадмия и цинка нагревом порошков элементов в вакууме до 450° со скоростью 0,5 *град/мин*.

##### 3. Пересублимация

Пересублимация нашла большое применение для получения тугоплавких полуправдниковых соединений<sup>37—39</sup>.

Рейнольдс и Чизак<sup>37</sup> выращивали монокристаллы сульфида цинка из порошка сульфида цинка, запаянного в кварцевой ампуле, заполненной сероводородом под давлением 0,42 *атм*. Ампулу нагревали до 1250° в течение 2—4 суток. По длине ампулы устанавливался плавный градиент температур. Полученные монокристаллы имели размеры 2·2·10 *мм*. Аналогичным способом выращивались кристаллы сульфида кадмия<sup>38</sup>.

В токе инертного газа (гелия) проводилась пересублимация сульфида кадмия<sup>39</sup>. Соединение при пересублимации легировалось компонентом, который помещали в отдельную зону нагрева. По длине печи создавался градиент температуры 10—40 *град/мм*. Кристаллы получались в виде конденсата на водоохлаждаемой трубке и имели форму иголок и пластин.

Метод пересублимации служит в настоящее время основным для получения кристаллов карбида кремния<sup>40—44</sup>. Одним из первых этот метод использовал Лели<sup>40</sup>. Исходный гранулированный карбид кремния засыпали в контейнер между двумя концентрически расположенными графитовыми цилиндрами. Внутренний цилиндр имел отверстия,

через которые пары карбида кремния могли поступать в центральную более холодную зону. Цилиндр нагревали в печи при 2500—2600° в течение 6—8 час. Процесс проводили в атмосфере водорода, аргона или окиси углерода. В печи в радиальном направлении от наружного цилиндра к внутреннему устанавливался градиент температуры, вдоль которого и происходил рост кристаллов. Полученные кристаллы имели длину ~10 мм и толщину 2—3 мм. Легирование кристаллов карбида кремния осуществлялось введением в атмосферу печи фосфора, алюминия, бора в виде летучих соединений.

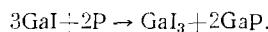
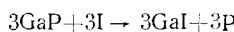
В дальнейшем этот метод использовали в ряде работ с небольшими изменениями<sup>41, 42</sup>, сводившимися к проведению процесса в вакууме или под давлением, использованию затравки, применению различного рода контейнеров и т. п.

Особую группу методов получения соединений, использующих конденсацию из паровой фазы, составляют методы, разработанные в самое последнее время и состоящие в пересублимации соединения.

Процесс осуществляется путем диссоциации соединения. Происходит взаимодействие компонентов соединения и паров «третьего» компонента с образованием летучих соединений в высокотемпературной зоне. Летучие соединения диффундируют в низкотемпературную зону, где проходит их диссоциация, а продукты диссоциации, взаимодействуя между собой, вновь образуют соединение. Такого рода реакции получили название «транспортных»<sup>43</sup>.

Наиболее широко «транспортные» реакции используются для выращивания epitаксиальных пленок полупроводниковых соединений на ориентированных монокристаллических подложках из германия, кремния или других полупроводников. При введении в ампулу некоторых количеств хлоридов цинка, кадмия, магния, алюминия и других металлов появляется возможность легирования осаждаемого материала с целью получения определенного типа проводимости и заданных физических свойств. Осаджением соединения одного типа проводимости на подложке из соединения с другим типом проводимости можно создать различные *p-n*-переходы<sup>44</sup>.

В работе Антелла<sup>45</sup> крупные кристаллы фосфида галлия получались путем пересублимации в парах иода в приборе, схема которого показана на рис. 2. Пересублимация происходит в результате реакций



Исходные кристаллы поддерживали при температуре ~1000°. Рост новых кристаллов происходил на поверхности с температурой ~800°. Концентрация паров иода в ампуле составляла ~1,2 мг/см<sup>3</sup>. Аналогичным методом с добавлением в ампулу водорода получали кристаллы фосфида галлия<sup>46</sup>. Арсенид галлия этим методом получали Окадо и Кано<sup>46</sup>, использовавшие монокристаллические затравки из германия. В отличие от предыдущих работ, Ньюмен и Голдсмит<sup>48</sup> осуществляли процесс выращивания кристаллов арсенида галлия не в запаянных ампулах, а в токе водорода и хлористого водорода.

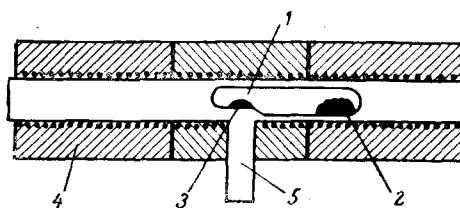
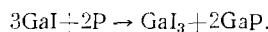
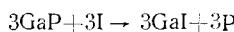


Рис. 2. Схема прибора для получения монокристаллов фосфида галлия или арсенида галлия пересублимацией в парах иода. 1 — кварцевая ампула, заполненная парами иода, 2 — загрузка исходных кристаллов соединения, 3 — растущий кристалл, 4 — трехсекционная печь, 5 — патрубок со смотровым окном

На рисунке 2 изображена схема прибора для получения монокристаллов фосфида галлия или арсенида галлия пересублимацией в парах иода. Прибор состоит из кварцевой ампулы (1), заполненной парами иода, и загрузки исходных кристаллов соединения (2). Ампула установлена в печь (4), трехсекционную, с растущим кристаллом (3) в центре. Ампула соединена с патрубком (5) со смотровым окном (3). Патрубок (5) имеет смотровое окно (3) для наблюдения за процессом.

Наиболее широко «транспортные» реакции используются для выращивания epitаксиальных пленок полупроводниковых соединений на ориентированных монокристаллических подложках из германия, кремния или других полупроводников. При введении в ампулу некоторых количеств хлоридов цинка, кадмия, магния, алюминия и других металлов появляется возможность легирования осаждаемого материала с целью получения определенного типа проводимости и заданных физических свойств. Осаджением соединения одного типа проводимости на подложке из соединения с другим типом проводимости можно создать различные *p-n*-переходы<sup>44</sup>.

В работе Антелла<sup>45</sup> крупные кристаллы фосфида галлия получались путем пересублимации в парах иода в приборе, схема которого показана на рис. 2. Пересублимация происходит в результате реакций



Исходные кристаллы поддерживали при температуре ~1000°. Рост новых кристаллов происходил на поверхности с температурой ~800°. Концентрация паров иода в ампуле составляла ~1,2 мг/см<sup>3</sup>. Аналогичным методом с добавлением в ампулу водорода получали кристаллы фосфида галлия<sup>46</sup>. Арсенид галлия этим методом получали Окадо и Кано<sup>46</sup>, использовавшие монокристаллические затравки из германия. В отличие от предыдущих работ, Ньюмен и Голдсмит<sup>48</sup> осуществляли процесс выращивания кристаллов арсенида галлия не в запаянных ампулах, а в токе водорода и хлористого водорода.

#### 4. Кристаллизация

Наиболее распространеными прямыми методами получения соединений являются методы, использующие процесс кристаллизации. Этую большую группу методов можно подразделить в соответствии с характером осуществления кристаллизации, а именно: нормальная кристаллизация, нормальная направленная кристаллизация (метод Бриджмена — Стокбаргера), вытягивание из расплава (метод Чохральского — Киропулоса), зонная плавка или перекристаллизация (метод Пфанна), метод Вернейля и др. Для разлагающихся соединений особенно пригодными технологически являются методы фракционной кристаллизации, схемы которых представлены на рис. 3. Метод Вернейля принципиально аналогичен методу зонной перекристаллизации. В чистом виде метод Вернейля для получения полупроводниковых соединений не применялся.

Фракционная кристаллизация из расплава при получении соединений имеет особенности также в соответствии с тем, осуществлена ли она в вертикальном или горизонтальном варианте. Вертикальные варианты зонной перекристаллизации позволяют вести процесс без контейнера.

Следует отметить, что в случае вертикального варианта требуется учитывать гравитационный эффект различия диффузии компонентов снизу вверх и сверху вниз. Промежуточные варианты (наклонные) все еще не получили распространения.

Рассмотренные кристаллизационные методы были в первую очередь достаточно хорошо разработаны для неразлагающихся соединений<sup>49-83</sup>.

Примером получения соединений нормальной (свободной) кристаллизацией может служить работа Усачева, Голубкова и Волосатовой<sup>49</sup>, которые синтезировали селенид и теллурид ртути в толстостенных кварцевых ампулах. Смесь ртути с порошком селена или теллура нагревали 6—8 часов до 800 и 675°, соответственно, выдерживали при этой температуре 20—30 минут, и расплав медленно охлаждали. В работе Коломойца и Поповой<sup>50</sup> получение антимонида алюминия путем сплавления компонентов производили в алундовом тигле, помещенном в эвакуируемую кварцевую ампулу. После синтеза при 1200° ампулу переворачивали и расплав выливали в графитовую полую пробку, выполнившую роль тигля, в котором происходила нормальная кристаллизация.

Во многих случаях перед дальнейшей направленной кристаллизацией соединения получают прямым сплавлением компонентов нормальной кристаллизацией из расплава.

Использование нормальной направленной кристаллизации для получения соединений известно под названием метода Бриджмена — Стокбаргера и может осуществляться в виде горизонтального и вертикального вариантов. Конструктивное оформление процесса Бриджмена — Стокбаргера относительно просто. Осложнение связано с необходимостью тщательного подбора материала контейнера или спе-

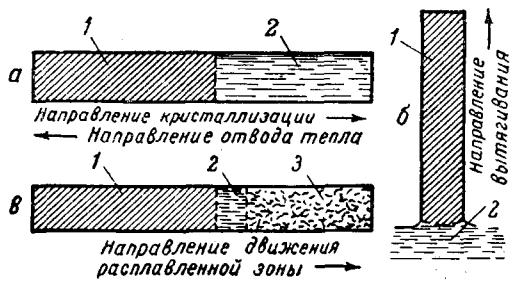


Рис. 3. Схемы основных методов фракционной кристаллизации: а — нормальная направленная кристаллизация; б — вытягивание из расплава образцов переменного состава; в — зонная перекристаллизация; 1 — закристаллизовавшаяся часть, 2 — расплав, 3 — твердая загрузка

циальной обработкой соприкасающейся с расплавом поверхности контейнера.

Метод нормальной направленной кристаллизации (по Бриджмену) широко применяется при синтезе, очистке и легировании неразлагающихся соединений как в горизонтальном, так и в вертикальном вариантах<sup>51-54</sup>.

Хэйцелби и Парми<sup>51</sup> для получения антимонида алюминия вытягивали из печи лодочки с расплавом со скоростью 2  $\text{мм}/\text{мин}$  (горизонтальный вариант). Вертикальный вариант нормальной направленной кристаллизации осуществлен в работах<sup>52, 53</sup>.

Лаусон<sup>52</sup> выращивал монокристаллы сульфида свинца, селенида свинца и теллурида свинца при скорости роста 0,017—0,17  $\text{мм}/\text{мин}$ . Поскольку используется замкнутый контейнер (ампула), этот метод мало применяется для расширяющихся при кристаллизации соединений таких, как, например, антимониды индия, галия и др. Селенид ртути был получен в виде крупнокристаллического слитка по методу Бриджмена в вертикальном варианте<sup>53</sup> при скорости кристаллизации  $\sim 0,05 \text{ мм}/\text{мин}$ .

Кристаллы теллуридов ртути и кадмия выращивали в печи с температурным градиентом и вертикальным расположением загрузки<sup>54</sup> при скорости кристаллизации 0,04  $\text{мм}/\text{мин}$ .

Вытягивание кристаллов из расплава по методам Чохральского или Киропулоса \* также широко применяется для получения, очистки и легирования неразлагающихся соединений. Вытягивание осуществляется в вертикальном направлении вверх. Горизонтальные варианты и вертикальные с вытягиванием кристаллов вниз до сих пор не использовались.

Большие монокристаллы антимонида индия вытягивались из расплава по методу Чохральского — Киропулоса<sup>2, 56, 57</sup>. Применялся кварцевый тигель.

Миргаловская и Маткова<sup>58</sup> получали монокристаллы антимонида индия по методу Чохральского с применением кварцевого тигля. Скорость вытягивания составляла 0,7—0,8  $\text{мм}/\text{мин}$ , скорость вращения тигля 4—5  $\text{об}/\text{мин}$  и затравки 3—4  $\text{об}/\text{мин}$ .

Монокристаллы антимонида алюминия получались по методу вытягивания из расплава с применением аппаратуры, обычно применяемой при выращивании монокристаллов германия и кремния. С применением тиглей из графита или из спеченной окиси алюминия<sup>59-61</sup> Миргаловская и Стрельникова<sup>62</sup> получали монокристаллы антимонида алюминия по методу Чохральского в тиглях из окиси алюминия в атмосфере гелия при скорости вытягивания 0,7  $\text{мм}/\text{мин}$ , скорости вращения затравки и тигля 2  $\text{об}/\text{мин}$  в разные стороны.

Зонная плавка — распространенный метод синтеза, очистки и легирования полупроводниковых соединений<sup>5, 6, 63</sup>.

Антимонид индия в кварцевых лодочках подвергали зонной плавке с целью очистки и гомогенизации в атмосфере аргона<sup>64</sup> в вакууме<sup>65</sup> и в вакууме с электромагнитным перемешиванием расплава в зоне<sup>66</sup>. Миргаловская и Маткова<sup>58</sup> подвергали зонной плавке антимонид индия при скорости кристаллизации 0,2  $\text{мм}/\text{мин}$ . Были получены крупнокристаллические образцы с содержанием  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов примесей при подвижности электронов  $82500 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  при  $300^\circ \text{ К}$ . Виногра-

\* Как указал Кузнецов<sup>55</sup>, выращивание кристаллов из расплава может быть осуществлено по методу Чохральского (выращиваемый кристалл поднимается вверх и одновременно вращается вокруг своей продольной оси) и по методу Киропулоса (затравка остается неподвижной и рост кристалла происходит только за счет отвода тепла от затравки). Однако некоторые иностранные авторы<sup>1, 6, 56, 57</sup> смешивают эти понятия.

дова, Галаванов и Наследов<sup>67</sup> проводили опыты по очистке антимонида индия методом зонной плавки. Слитки имели длину 150—350 мм и диаметр ~4—7 мм, длина расплавленной зоны равнялась 5—50 мм, скорость кристаллизации была 0,1—1 мм/мин, число проходов доходило до 45. В результате был получен антимонид индия наивысшей степени чистоты  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при подвижности электронов 400 000 при 77°К и  $100\ 000 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  при 300°К.

В работах<sup>68—70</sup> прямым сплавлением с последующей зонной плавкой получали кристаллы антимонида галлия. Монокристаллы антимонида алюминия методом зонной плавки получали в работах<sup>60, 71—73</sup>.

Все перечисленные примеры относятся к осуществлению горизонтального варианта зонной плавки в контейнерах. Бесконгейнерные вертикальные варианты применения до сих пор не получили. Причиной являются высокие плотности полупроводниковых соединений при малом поверхностном напряжении в расплавленном состоянии, что ограничивает допустимую величину диаметра слитков в пределах 4—6 мм. Аналогичное положение известно для германия. Вертикальные контейнерные варианты зонной плавки не получили применения из-за высокой реакционной способности соединений или из-за больших объемных изменений при кристаллизации.

Известен пример получения кристаллов теллурида висмута зонной плавкой в вертикально расположенной запаянной кварцевой ампуле при скорости передвижения расплавленной зоны 1,0—1,4—мм/мин и длине зоны 1—2 см<sup>74</sup>.

Интересно рассмотреть кристаллизационные методы получения неразлагающихся соединений из расплавов нестехиометрического состава. Горизонтальный метод Бриджмена в графитовой лодочке, помещаемой в ампулу из стекла викор, при градиенте температуры ~4 град/мм и скорости кристаллизации (за счет смещения температурного поля) ~0,06 мм/мин был осуществлен в работе<sup>75</sup> для получения монокристаллов антимонида цинка. Зонная плавка применялась в той же работе<sup>75</sup> для выращивания монокристаллов на затравке при длине зоны 25 мм, температуре в зоне 560—575° и скорости кристаллизации ~0,18 мм/мин. В обоих случаях кристаллизация происходила из расплавов состава 40 ат. % Zn + 60 ат. % Sb.

Получение соединений из нестехиометрических расплавов редко применяется к легкоплавким и неразлагающимся соединениям. Большое применение метод получения соединений из нестехиометрических расплавов нашел для получения тугоплавких соединений таких, как карбид кремния ( $\beta$ -модификации)<sup>76—81</sup>.

Использовался расплав углерода в кремнии, образующийся при плавке последнего в графитовом тигле. В качестве примера можно привести работу Смита<sup>76</sup>. Графитовый тигель с крышкой, содержащий расплав кремния, помещали в автоклав, в котором он нагревался до 1600—2200° в поле, имевшем градиент температур 15—36°. Процесс проводили как в токе, так и под давлением инертного газа до 55 атм. Затем расплав охлаждали со скоростью 1,5—30 град/час. Синтезируемые кристаллы оседали на дно тигля, где температура была ниже, чем в верхней части.

Одним из вариантов выращивания кристаллов тугоплавких соединений являются методы, использующие кристаллизацию из растворов в «третьем» компоненте. Для этих целей используются растворы карбida кремния в Fe, Ni и других металлах<sup>77, 78</sup>. Холден<sup>80</sup> выращивал кристаллы карбida кремния из раствора углерода в сплаве 65% Fe + +35% Si методом Чохральского. При температуре расплава 1675—1750° и затравки 1665° и при скорости кристаллизации 0,06—0,36 мм/мин были получены крупные сростки кристаллов. Вращение графитового тигля способствовало улучшению процесса. Эллис<sup>81</sup> выращивал кри-

сталлы карбида кремния из растворов  $SiC$  в  $Fe$ ,  $Ni$  или  $Si$  путем охлаждения кварцевого тигля с расплавом со скоростью 100 град/час. Кристаллы имели размер  $\sim 2,5$  мм и вытравливались из слитка азотной или фтороводородной кислотой.

## V. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛАГАЮЩИХСЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. Методы без регулирования давления

После того, как для удовлетворения нужд физики полупроводников и полупроводникового приборостроения потребовались новые материалы (арсениды, фосфиды и др.), которые, помимо высоких температур плавления, обладали высокими давлениями диссоциации, применение описанных выше методов синтеза, очистки, легирования и получения монокристаллов полупроводниковых соединений не приводило к желаемым результатам. В лабораторных условиях удавалось получать небольшие кристаллы соединений для изучения их физических и электрических свойств, но приемы синтеза не могли быть использованы в производственной технологии полупроводниковых материалов.

Вначале опыты по синтезу разлагающихся соединений ставились в таких условиях, которые применялись ранее для неразлагающихся соединений. Ампулу с компонентами синтезируемого соединения помещали в однозонную (однотемпературную) печь. Эти методы относятся к группе методов получения полупроводниковых соединений без регулирования давления над расплавом и требуют очень медленного подъема температуры при нагреве.

Первые опыты по синтезу разлагающегося полупроводникового соединения (фосфида индия) прямым сплавлением исходных компонентов относятся к 1941 г.<sup>82</sup>. Однако при сплавлении индия с фосфором в герметичных ампулах, несмотря на большую продолжительность операции, гомогенное соединение получено не было.

Для соединений, давление пара которых было значительно ниже (арсениды), подобные опыты после продолжительных выдержек увенчались успехом.

Путем длительной выдержки в запаянных кварцевых ампулах смесей индия с мышьяком, взятых в стехиометрических отношениях, Янделли<sup>82</sup> готовил образцы арсенида индия. Таким же путем Эванс и Джейф<sup>83</sup> получали арсенид галлия.

При нагреве ампулы на поверхности расплава образуется твердая корка соединения, кристаллизующегося из расплава при температуре ниже точки плавления этого соединения. Вследствие этого диффузия паров летучих компонентов в расплав затрудняется и время синтеза значительно удлиняется. Для ускорения синтеза применяют встряхивание<sup>84, 85</sup>, вибрацию<sup>16, 86</sup> или вращение ампул<sup>87</sup> с целью разрушения корки соединения и облегчения диффузионных процессов.

Борщевский<sup>16, 86</sup> создавал более благоприятные условия для синтеза ряда разлагающихся соединений группы  $A^{III}B^V$  и их твердых растворов путем применения низкочастотной вибрации при помощи магнитострикционного устройства.

Шейфер и Вейсер<sup>87</sup> получали фосфид индия непосредственным сплавлением смеси индия и мелкораздробленного фосфора в запаянной кварцевой ампуле, вращающейся со скоростью 60 об/мин в горизонтальной печи. Вращение ставило своей целью предупреждение образования корки на поверхности реакционной смеси. При медленном подъеме температуры до 820° в течение 48 часов была получена пористая масса, состоящая из мелких кристалликов фосфida индия. При использовании методов получения разлагающихся соединений без ре-

гулирования давления (однозонные или однотемпературные методы) полученный продукт часто представлял собой смесь соединения с избытком одного из компонентов или с соответствующей эвтектикой. Для выделения из смеси соединения стехиометрического состава требовалось применять специальные методы. К последним относится метод Вольфа, Кека и Бродера<sup>88</sup>, получивших отдельные кристаллы фосфида индия путем нормальной направленной кристаллизации бедных по содержанию фосфора растворов индий — фосфор. При последующем удалении избытка индия раствором соляной кислоты в глицерине, нагретом до 180°, выделялись кристаллы фосфида индия длиной до 12 мм и толщиной 1,5 мм. Естественно, что выход соединения при этом был невысоким.

За последнее время начинает получать распространение метод получения разлагающихся соединений, который обходится, по существу, без регулирования давления. Летучесть самого соединения и его компонентов в этом случае в значительной степени уменьшается (кинетически) путем создания над расплавом высокого давления инертного газа. Практически оказывается достаточным давление инертного газа, превышающее примерно в 100 раз равновесное давление диссоциации. Особенно удачно применение этого метода для получения разлагающихся соединений с высоким давлением паров обоих компонентов синтезируемого (соединения группы  $A^{II}B^{VI}$ ).

Штернберг, Кузьмина и Кузнецова<sup>89</sup> воспользовались указанным методом для получения монокристаллов сульфидов цинка и свинца под давлением азота 100—200 атм при нормальной направленной кристаллизации со скоростью охлаждения расплава 1 град/мин. Только после работы Ганса, Лагренадье и Сегица<sup>90</sup>, предложивших вести синтез разлагающихся соединений в двухзонных (двухтемпературных) печах, что позволило регулировать давление внутри ампулы с компонентами синтезируемого соединения, меняя температуру конденсата легколетучего компонента, появилась возможность сделать процесс получения разлагающихся соединений управляемым и технологичным.

Этот метод был положен в основу дальнейших аппаратуры и технологических разработок в области получения полупроводниковых соединений с высоким давлением диссоциации.

Теоретические основы получения разлагающихся соединений, использующие учение о фазовых равновесиях, влиянии внешнего давления на характер взаимодействия компонентов, типах и конкретном виде диаграмм состояния разлагающихся соединений изложены в ряде работ<sup>1, 87, 91—93</sup>. Разработка этих вопросов облегчила работу по изысканию дополнительных методов получения разлагающихся соединений.

## 2. Методы с регулированием давления пара летучего компонента

Кристаллизационные методы получения разлагающихся соединений с регулируемым давлением пара летучего компонента над расплавом можно подразделить на три группы.

Если давление пара легколетучего компонента в ампуле поддерживается на уровне, который обеспечивает его растворимость в расплаве до стехиометрической концентрации, то кристаллизация будет происходить конгруэнтно, т. е. из стехиометрического расплава будут выделяться кристаллы соединения стехиометрического состава.

Как и в случае неразлагающихся соединений, метод нормальной направленной кристаллизации в вертикальном варианте не получил применения для разлагающихся соединений из-за больших объемных изменений при кристаллизации, приводящих к разрушению контейнеров.

Горизонтальные варианты использовались в ряде работ. Харман, Гёргинг и Бир<sup>94</sup> для получения монокристаллов арсенида индия применяли установку, схема которой представлена на рис. 4. Эвакуированная кварцевая ампула с расплавом перемещалась через систему нагревателей, температура в которых поддерживалась соответственно 560, 1000 и 900°. Первая печь обеспечивала требуемое давление пара мышьяка (0,33 атм) в ампуле. Вторая обеспечивала поддержание расплава в жидким состоянии.

Третья служила для снятия напряжений в кристалле. Скорость перемещения ампулы составляла 0,3—0,8 мм/мин.

Харада и Страуст<sup>95</sup> воспользовались этим методом для получения монокристаллов арсенида индия с тем лишь отличием, что применяли лодочки из графитизированного кварца при скорости кристаллизации ~0,05 мм/мин и температурном градиенте на фронте кристаллизации 18 град/см.

Каниэл, Эдмонд и Хардинг<sup>96</sup> и Вайсберг и Росси<sup>97</sup> применяли тот же метод для получения монокристаллов арсенида галлия.

Рис. 4. Схема прибора для получения кристаллов арсенида индия методом направленной кристаллизации (горизонтальный вариант). 1 — эвакуированная и запаянная кварцевая ампула; 2 — печь с температурой 560°; 3 — печь с температурой 1000°; 4 — печь с температурой 900°; 5 — конденсат легколетучего компонента (мышьяк); 6 — труба из огнеупорного материала (мульлит); 7 — кварцевая лодка; 8 — расплав арсенида галлия

Вытягиванием из расплава стехиометрического состава соединения получались по двухзонному (двухтемпературному) варианту. Однако их рассмотрение лучше провести в соответствии с конструктивными особенностями применявшейся аппаратуры.

Первой предложенной конструкцией была установка Гремельмаэра<sup>98</sup>, в которой вытягивание монокристалла производилось в вертикально расположенной эвакуированной кварцевой ампуле, помещаемой в двухтемпературную печь. Подъем и вращение затравки осуществляли при помощи внешних магнитов, воздействовавших на железный сердечник, находившийся внутри ампулы. Схема прибора такого типа, использованного в более поздней работе<sup>97</sup> для получения монокристаллов арсенида галлия, представлена на рис. 5.

Другую конструкцию установки для вытягивания из расплава монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений предложил Ричардс<sup>99</sup>. Применялась не запаянная ампула, а гидравлический затвор из жидкого металла (галлия или индия). Внутреннее давление компенсировалось внешним регулируемым давлением газа. Предполагалось использовать прибор для получения кристаллов арсенидов индия и галлия. Однако подобная конструкция распространения не получила.

Следующей разработкой была конструкция Муда и Колма<sup>100</sup>, которые использовали «шприцевое уплотнение» (рис. 6), впоследствии получившее широкое распространение не только в установках для вытягивания<sup>97, 101, 102</sup>, но и в установках для бестигельной зонной плавки. Принцип зонной плавки разлагающихся полупроводниковых соединений впервые изложили Бумгард, Крегер и Винк<sup>103</sup>. Стенки ампулы, содержащей компоненты синтезируемого соединения или само соединение, нагреваются до температуры, которая обеспечивает давление пара летучего компонента, равную давлению его пара над расплавом. Расплав в зоне поддерживается при температуре, несколько превышающей температуру плавления соединения.

Поскольку практически трудно поддерживать температуру по всей длине ампулы на постоянном уровне, например, при получении монокристаллов, конденсат легколетучего компонента (см. рис. 4) выно-

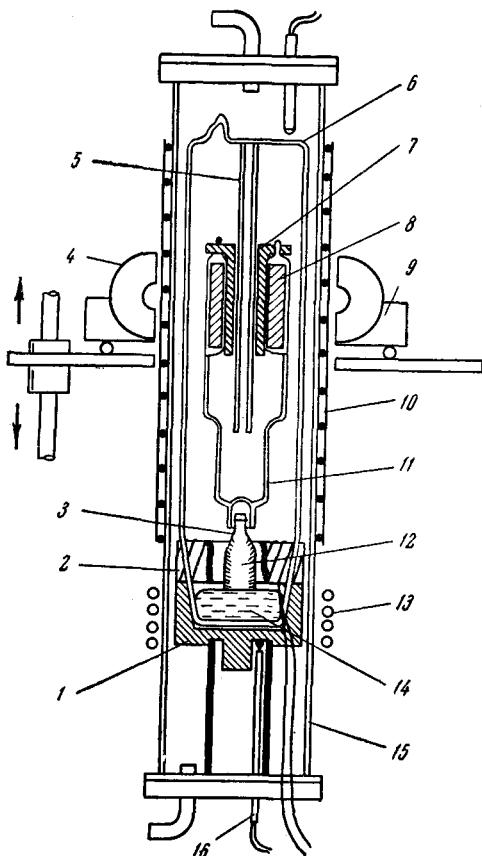


Рис. 5

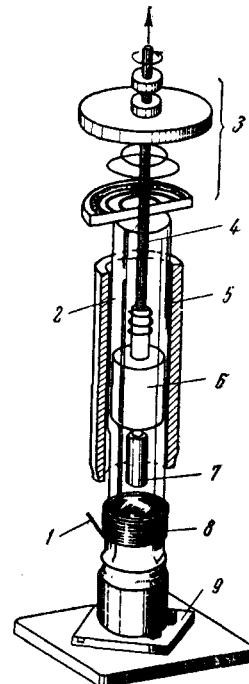


Рис. 6

Рис. 5. Схема прибора с магнитным приводом для получения монокристаллов арсенида галлия методом вытягивания из расплава. 1 — графитовый тигель; 2 — прозрачный подогреваемый экран; 3 — затравка; 4 — постоянный магнит; 5 — направляющая кварцевая трубка; 6 — эвакуированная и запаянная кварцевая ампула; 7 — графитовый подшипник; 8 — сердечники из мягкого железа; 9 — механизм вращения магнитов; 10 — наружный обогрев стенок ампулы; 11 — кварцевый шток с затравкодержателем; 12 — растущий кристалл; 13 — высокочастотный индуктор; 14 — расплав; 15 — наружная кварцевая труба, заполненная инертным газом; 16 — термопара

Рис. 6. Схема аппарата со «шприцевым» уплотнением для получения монокристаллов арсенида галлия методом вытягивания из расплава. 1 — высокочастотный индуктор; 2 — кварцевая камера; 3 — уплотнение штока; 4 — шток; 5 — обогрев стенок камеры; 6 — кварцевый поршень, пришлифованный к внутренним стенкам камеры; 7 — затравка; 8 — тигель с расплавом; 9 — опорная плита

сится в отдельную часть ампулы, нагреваемую независимо. Температуру на этом участке ампулы следует поддерживать с большой точностью.

Горизонтальный вариант зонной плавки применяли для получения разлагающихся полупроводниковых соединений<sup>96, 104, 105</sup>.

Каниэл, Эдмонд и Хардинг<sup>96</sup> очищали этим методом арсенид галлия. Нагрев расплава в зоне производили токами высокой частоты.

Эффер<sup>104</sup> очищал арсенид индия с высокочастотным нагревом при скорости кристаллизации 0,6—0,7  $\text{мм}/\text{мин}$ .

Интересный вариант горизонтальной зонной плавки, совмещающий очистку с выращиванием монокристаллов, предложил для арсенида галлия Ричардс<sup>105</sup>. Ампулу с загрузкой помещали в подогреваемую внутренней спиралью алюминиевую трубку. Снаружи трубы перемещался теплоизолирующий блок из огнеупорного кирпича. При нагреве трубы до  $800^\circ$  температура внутри блока поднималась до  $\sim 1240^\circ$ . Давление пара мышьяка в ампуле регулировалось отдельным нагревателем.

Вертикальный вариант зонной плавки разлагающихся полупроводниковых соединений осуществляется как бестигельный. Здесь возможны две конструкции установок.

Уиллан и Уитли<sup>106</sup> запаивали слиток в ампулу так, чтобы верхняя часть подвешивалась, а нижняя — зажималась. После создания расплавленной зоны расстояние между верхней и нижней частью слитка оставалось неизменным. Аналогичный метод использовали Каниэл, Эдмонд и Хардинг<sup>96</sup>, Вайсберг и Росси<sup>97</sup>, Каниэл и Уикхам<sup>107</sup> для арсенида галлия и Фрош и Деррик<sup>108</sup> для фосфида галлия.

Каниэл и Уикхам<sup>107</sup> использовали в своей установке «принцип шприцевого уплотнения», что позволило регулировать форму расплавленной зоны. Очистке подвергался арсенид галлия.

### 3. Применение противодавления

Важно отметить, что рассмотрение методы и соответствующие им приборы применялись в основном для арсенидов, обладающих давлениями диссоциации, которые выдерживаются кварцевой аппаратурой. Однако при зонной плавке фосфидов прочность кварцевых ампул оказалась недостаточной, что потребовало применения противодавления.

Известны два случая применения противодавления: для поддержания стенок ампулы<sup>108</sup> и для подавления диффузии летучего компонента через затвор<sup>109</sup>.

Фрош и Деррик<sup>108</sup> предложили проводить зонную плавку фосфида галлия в толстостенной стальной камере высокого давления, в которой размещались две печи, обогревавшие стенки кварцевой ампулы. В ампуле помещалась кварцевая или графитовая лодочка, центрируемая двумя отрезками кварцевой трубы. Ампула перемещалась внутри камеры штоком, проходящим через уплотнения. Расплавленная зона создавалась высокочастотным индуктором.

Фишер<sup>109</sup> предложил проводить плавку и нормальную кристаллизацию фосфидов галлия и бора в автоклавах. Высокое внешнее давление подавляло диффузию легколетучего компонента из ампулы через узкий (капиллярный) затвор.

### 4. Кристаллизация из нестехиометрических расплавов

Получение соединений из нестехиометрических расплавов возможно с подпиткой из паровой фазы и с подпиткой из конденсированной фазы. Примеры получения кристаллов соединений методом нормальной направленной кристаллизации в горизонтальном варианте имеются в ряде работ<sup>10—115</sup>.

Во время кристаллизации из нестехиометрического расплава происходит обеднение расплава одним из компонентов. Его введение в расплав нетрудно осуществить растворением легколетучего компонента из паровой фазы при условии имеющегося его конденсата в свободном объеме реакционной ампулы<sup>1, 91</sup>.

Харман с сотрудниками<sup>110</sup> получали фосфид индия кристаллизацией нестехиометрических расплавов фосфора в индии (35 ат. % Р) в

трехтемпературной печи, конструкция которой аналогична схеме, представленной на рис. 4. Однако кристаллизация вызывалась не перемещением лодочки через систему печей, создававших требуемый градиент температур, а путем перемещения градиента температур по длине неподвижного слитка за счет снижения мощности, подаваемой на нагреватели.

Лишь незначительно измененный в конструктивных деталях метод, использованный Харманом с сотрудниками<sup>110</sup>, применяли для получения кристаллов фосфида индия в работах Вейсберга и Росси<sup>97</sup>, Нашельского и Островской<sup>111</sup> и Гюре и Вейсера<sup>112</sup>, фосфида галлия — в работе Штамбау с сотрудниками<sup>113</sup>.

Вертикальный вариант нормальной направленной кристаллизации представлен в работе Вилланда и Скальского<sup>114</sup>, получавших кристаллы арсенида галлия из расплавов, богатых как галлием (рис. 7), так и мышьяком. В первом случае расплав с концентрацией 10 ат.-% As, нагретый до 900°, кристаллизовался со скоростью  $\sim 0,007 \text{ мм/мин.}$

Вытягиванием из расплава нестехиометрического состава получались кристаллы фосфида индия в работе Хармана с сотрудниками<sup>110</sup>. Использовалась установка с магнитным приводом, аналогичная той, которая была предложена Гремельмаером<sup>98</sup> (рис. 5). Расплав имел концентрацию 35 ат.-% P. Кристаллизация велась со скоростью  $\sim 0,08 \text{ мм/мин}$  при вращении затравки со скоростью 6 об/мин.

Зонная плавка для получения кристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений из нестехиометрических расплавов применялась только в горизонтальном варианте<sup>111, 115-118</sup>.

Нашельский и Островская<sup>111</sup> получили крупнокристаллические слитки фосфида индия в графитизированных кварцевых лодочках длиной 100—150 мм при длине зоны 20 мм и скорости кристаллизации 0,5 мм/мин. Расплав в зоне имел концентрацию  $\sim 40$  ат.-% P и поддерживался при помощи нагревателя электросопротивления при 1020°.

Девис<sup>115</sup> получал кристаллы фосфида галлия в графитовых лодочках под давлением фосфора 3—20 атм. Расплавленная зона создавалась высокочастотным индуктором. Скорость перемещения зоны была 0,01—0,001 мм/мин.

Для физико-химических исследований зонную плавку с нестехиометрическим расплавом в зоне применяли Фольберт<sup>116</sup> и Нашельский с сотрудниками<sup>117</sup>.

Фольберт<sup>116</sup> определил этим методом давления диссоциации соединений (InAs, InP и GaP) при температуре плавления, проводя опыты с до- и застехиометрическими составами в расплавленной зоне. Нашельский с сотрудниками<sup>117</sup> определили эффективные коэффициенты распределения примесей Zn и Sn при кристаллизации фосфида In.

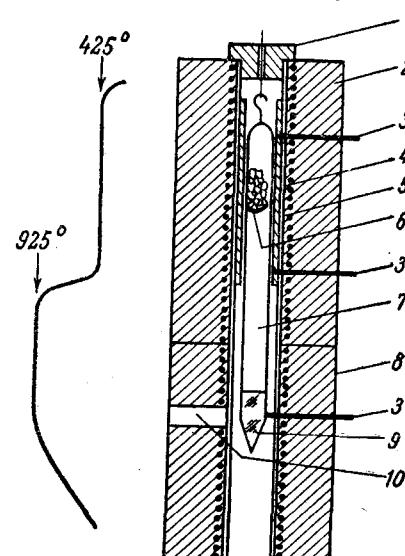


Рис. 7. Схема прибора для получения кристаллов арсенида галлия нормальной направленной кристаллизацией (вертикальный вариант) из нестехиометрических расплавов. Слева показано распределение температуры по высоте печи. 1 — пробка; 2 — низкотемпературная печь; 3 — термопара; 4 — стальная трубка; 5 — нагреватель; 6 — мышьяк; 7 — эвакуированная и запаянная кварцевая ампула; 8 — высокотемпературная печь; 9 — галлий; 10 — смотровое окно

Под подпиткой нестехиометрического расплава при кристаллизации из конденсированной фазы понимается введение в расплав кристаллов самого соединения. По существу, такой прием является не столько методом синтеза, сколько перекристаллизацией с целью очистки, глубокого легирования или получения монокристалла. Кроме того, подпитка расплава кристаллами соединения является, как говорят технологии, «более мощной», поскольку при этом различие составов отводимых из расплава и вводимых в расплав кристаллов получается минимальным.

На рис. 8 представлена схема получения кристаллов полупроводниковых соединений из нестехиометрического расплава с подпиткой из конденсированной фазы, предложенная Трамбором<sup>118</sup>. Расплав при выращивании кристаллов фосфида галлия поддерживался при 700—800°. Были получены сростки мелких кристаллов. Таким же методом выращивались кристаллы арсенида галлия.

Помимо подпитки нестехиометрического расплава, при кристаллизации для поддержания постоянства его концентрации может быть применен другой метод, заключающийся в удалении избытка одного из компонентов расплава (легколетучего) путем испарения.

Рис. 8. Схема прибора для выращивания кристаллов полупроводниковых соединений из нестехиометрических расплавов с подпиткой из конденсированной фазы. 1 — шток с затравкой; 2 — расплав галлий — фосфид галлия; 3 — квартцевая решетка; 4 — исходный кристалл; 5 — квартцевый тигель

В качестве примера можно привести работы Лоренца<sup>119</sup>, получившего кристаллы теллурида кадмия из расплавов, богатых кадмием (69 ат.-% кадмия). Квартцевая ампула, содержащая графитовую лодочку (125 мкм) с расплавом, помещалась в печь с двумя температурными зонами. При перемещении лодочки из зоны 970° в зону 1026° со скоростью 1,2 мм/час происходило испарение кадмия, в результате чего из расплава выкристаллизовывались поликристаллы теллурида кадмия. Испарявшийся кадмий конденсировался в зоне 953° (упругость паров кадмия 5,9 атм).

## VI. ОБЩАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Настоящий обзор методов получения полупроводниковых соединений составлен в соответствии с предложенной нами классификацией. Отдельные подразделения классификации иллюстрировались по возможности наиболее характерными примерами, выбранными из большого числа описанных в литературе методов.

Некоторые подразделения классификации очень условны и обяжены своим введением только самостоятельности соответствующих конструктивных разработок. Например, нет существенных различий между методами зонной плавки и методом нормальной направленной кристаллизации с подпиткой из конденсированной фазы в случае получения кристаллов разлагающихся соединений из нестехиометрических расплавов. В том случае, когда соединение выкристаллизовывается из нестехиометрического расплава с избытком легколетучего компонента, метод обращается в однотемпературный и проводится без регулирования давления над расплавом.

По существу не может быть проведено четкого разграничения между методами получения соединений без регулирования давления паров компонентов соединения над расплавом с применением давления инертного газа и методами получения соединений с противодавлением и подавлением диффузии легколетучего компонента через затвор. Также трудно отнести к какому-либо из подразделений классификации недавно предложенный Стоуном<sup>120</sup> оригинальный метод получения эпитаксиальных пленок фосфида галлия на подложках из арсенида галлия путем диффузионного замещения атомов мышьяка атомами фосфора. Процесс проводился в кварцевых ампулах, в которых создавалось давление паров фосфора 15—20 атм при температуре подложки 800—900°. Технологически этот метод близок к спеканию, но по существу принадлежит к группе косвенных методов.

Много общего имеют такие методы, как кристаллизация из растворов в «третьем» компоненте и синтез конденсацией в токе инертного газа, синтез в токе одного из компонентов и кристаллизация из нестехиометрического расплава и др.

Использованная при описании методов получения полупроводниковых соединений терминология была во многих случаях заимствована из первоисточников, в ряде случаев — с дословным переводом. Поэтому, возможно, что некоторые, применяемые термины не очень удачны, но они без сомнения, могут быть улучшены в результате дискуссионных обсуждений.

Заканчивая обзор методов получения полупроводниковых соединений, укажем на ряд еще не получивших экспериментального опробования, но принципиально возможных новых методов.

Прежде всего, бесконтейнерные методы зонной плавки (вертикальные варианты) встречают большие трудности на пути их экспериментального осуществления в применении к полупроводниковым соединениям вследствие малого поверхностного натяжения и большого удельного веса этих соединений. Однако для германия, кремния и некоторых тугоплавких металлов уже получили распространение варианты указанного метода с электромагнитной поддержкой, известен метод зонной плавки «в клетке»<sup>63</sup> и т. п. Подобные меры могут позволить использовать метод вертикальной зонной плавки для бесконтейнерного синтеза, очистки и выращивания монокристаллов, особенно, неразлагающихся соединений.

В литературе отсутствуют работы по выращиванию кристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений из расплавов солей. Например, можно было бы для этой цели использовать растворы арсенидов и фосфидов элементов побочной подгруппы III группы, сульфидов, селенидов и теллуридов элементов побочной подгруппы II группы в галогенидах этих элементов и других расплавах.

Конструктивная идея использовать противодавление для поддержания стенок реакционной ампулы не нашла еще применения во всех методах, использующих направленную кристаллизацию из стехиометрических и из нестехиометрических расплавов. Противодавление, вообще, можно с успехом использовать в комбинации со всеми кристаллизационными методами получения соединений с высоким давлением диссоциации при плавлении.

К сожалению, до сих пор отсутствуют разработки горизонтальных вариантов выращивания кристаллов соединений из расплава, которые таят в себе большие возможности для отвода примесей от фронта кристаллизации.

Полупроводниковая техника предъявляет химикам и металлургам все более жесткие требования на получение полупроводниковых соединений повышенной чистоты и с заданными свойствами. Поэтому следует предполагать, что в ближайшее время область полупроводни-

ковой металлургии, занятая получением полупроводниковых соединений, будет стремительно развиваться. В результате такой связи исследователей и производственников с учеными, инженерами, конструкторами и наладчиками аппаратов будут разработаны методы и соответствующее оборудование для удовлетворения нужд современной полупроводниковой техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. C. Folberth, Halbleiterproblem, 1960, **5**, 40—74.
2. C. Hilsom, A. C. Rose-Innes, Semiconducting III—V Compounds. Pergamon Press, London, 1961. См. перевод: Хилсом и Роуз-Иннес, Полупроводниковые соединения АІІІ-ВІ, ИЛ, М., 1963.
3. Semiconductors, Ed. N. B. Hannay, Chapman and Hall, London, 1959. См. перевод: Полупроводники, под ред. Б. Н. Ханнай, ИЛ, М., 1962.
4. W. D. Lawson, S. Nielsen, Preparation of single crystals, Butterworths Scientific Publ., London, 1958.
5. W. G. Pfann, Zone melting, John Wiley and Sons, New York—London, 1958. См. перевод: В. Дж. Пфанн, Зонная плавка, Металлургиздат, М., 1960.
6. N. Ragg, Zone-refining and allied techniques, Chapman and Hall, London, 1960. См. перевод: Н. Рагг, Зонная очистка и ее техника, Металлургиздат, М., 1962.
7. Properties of Elemental and compound semiconductors, Proc. Metall. Soc., Conf., vol. 5, 1960.
8. Metallurgy of elemental and compound Semiconductors, Proc. Metall. Soc. Conf., vol. 12, 1961.
9. Сб. Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии, Материалы совещания по полупроводниковым материалам, Изд. АН СССР, М., 1955.
10. Сб. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Труды 2-го совещания по полупроводниковым материалам. Изд. АН СССР, М., 1957; Труды 3-го совещ., 1959; Труды 4-го совещ., 1961.
11. Сб. Рост кристаллов, Ин-т кристаллографии АН СССР, Изд. АН СССР, том I—1957, том II—1959; том III—1961.
12. Сб. Научные труды Гиредмета (работы 1959 года), том VI, Металлургиздат, М., 1962.
13. Сб. Труды института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, вып. 5, Изд. АН СССР, М., 1960.
14. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по полупроводниковым соединениям, Изд. АН СССР, Л., 1961.
15. Н. А. Горюнова, Ж. вссес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 522—534 (1960).
16. А. С. Борщевский, Кандидатская диссертация, Ленинградский политехнический ин-т им. М. И. Калинина, Л., 1962.
17. Научная литература по полупроводникам, под ред. В. П. Жузе, Изд. АН СССР, 1955.
18. Научная литература по полупроводниковым приборам, под ред. В. П. Жузе, Изд. АН СССР, 1959.
19. E. Montignie, Bull. Soc. Chim., France, **1946**, 276.
20. G. R. Antell, O. Effler, J. Electrochem. Soc., **106**, 505 (1959).
21. D. Effler, G. R. Antell, J. Electrochem. Soc., **107**, 252 (1960).
22. A. Addamiano, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1537 (1960).
23. R. Frerichs, Phys. Rev., **72**, 594 (1947).
24. M. Gershenson, R. M. Mikulyak, J. Electroch. Soc., **108**, 148 (1961).
25. Г. В. Самсонов, Л. Л. Верейкина, Ю. Б. Титков, ЖПХ, **35**, 242 (1962).
26. B. J. Lewis, J. Electrochem. Soc., **109**, 497 (1962).
27. A. Addamiano, J. Electrochem. Soc., **108**, 1072 (1961).
28. R. Didchenko, Ам. пат. 3010792 (31 August 1959); Off. Gazz., **772**, 1099 (1961).
29. И. М. Цумбалов, Т. Н. Трушина, Авт. свид. 143023, Бюлл. изобретений, **12**, № 23, 23 (1961).
30. Б. В. Милль, И. И. Наумова, Кристаллография, **6**, 800 (1961).
31. Th. Renniger, Ztschr. Anorg. allgem. Chem., **298**, 22 (1959).
32. R. C. Ellis, см. 8, стр. 443.
33. B. E. Bishop, S. H. Liebson, J. Appl. Phys., **24**, 660 (1953).
34. E. Scharowsky, Ztschr. Physik, **135**, 318 (1953).
35. Н. А. Горюнова, Н. Н. Федорова, В. И. Соколова, ЖТФ, **28**, 1672 (1958).
36. B. J. Watson, British Communications and Electronics, **9**, 9, 448 (1962); Electronics News, **7**, No 310, 61 (1962).
37. D. C. Reynolds, S. J. Czyzak, Phys. Rev., **79**, 543 (1950).
38. S. J. Czyzak, D. J. Graig, C. E. McCain, D. C. Reynolds, J. Appl. Phys., **23**, 932 (1952).

39. A. Kremheller, *Sylvania Technologist*, **8**, 11, (1955).
40. J. A. Lely, *Ber. Deutsh. Keram. Gesell.*, **32**, 229 (1955).
41. D. R. Hamilton, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 735 (1958).
42. K. M. Hergenrother, S. E. Mayer, A. I. Mavskiy, Там же, стр. 60—65.
43. H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen, Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie — Ingenieur — Technik»*, No 76, Verlag Chemie, Weinheim — Bergstr., 1962.
44. N. Holonyak, D. C. Jellison, S. F. Bevacqua, В сб. *Metallurgy Semicond. Mater.*, New York — London, 1962, стр. 49—59.
45. G. R. Antell, *Brit. J. Appl. Phys.*, **12**, 687 (1961).
46. A. S. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 750 (1962).
47. T. Ikada, T. Kano, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 2591 (1961).
48. R. L. Newman, N. Goldsmith, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1127 (1961).
49. П. В. Усачев, А. В. Голубков, Н. С. Волосатова, *ЖПХ*, **33**, 2771 (1960).
50. Н. В. Коломоец, Е. А. Попова, *Физ. тв. тела*, **2**, 1951 (1960).
51. D. Hazelby, J. L. Ramee, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 144 (1960).
52. W. D. Lawson, *J. Appl. Phys.*, **22**, 144 (1951).
53. T. C. Hargan, *Quart. Progr. Repts. Solid State Res. Lincoln. Lab. Mass. Inst. Technolog.*, 1959, Oct., стр. 30—32.
54. J. Blear, R. Newnham, см. <sup>8</sup>, стр. 393—402.
55. В. Д. Кузнецов, *Кристаллы и кристаллизация*, Гостехтеоретиздат, М., 1954.
56. K. F. Hulme, J. B. Mullin, *Solid-State Electronics*, Pergamon Press, July — August, 1962, **5**, 211—247.
57. R. Gremmelmayer, O. Madelung, *Naturforsch.*, **8a**, 333 (1953).
58. М. С. Миргаловская, Л. И. Маткова, *Ж. неорг. химии*, **5**, 1551 (1960).
59. W. P. Allred, B. Paris, M. Genser, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 93 (1958).
60. H. A. Schell, *Ztschr. Metallkunde*, **46**, 58 (1955).
61. W. P. Allred, W. I. Mefford, R. K. Willardson, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 117 (1960).
62. М. С. Миргаловская, И. А. Стрельникова, *Физ. тв. тела*, **3**, 456 (1961).
63. А. Я. Нашельский, В. Н. Вигдорович, Получение полупроводников и металлов высокой чистоты методом зонной плавки (обзор зарубежной литературы), ГОСИНТИ, М., 1962.
64. W. G. Pfann, *Trans. AIME*, **194**, 747 (1952).
65. K. J. Hulme, J. B. Mullin, *J. Electronics and Control*, **3**, 160 (1957).
66. J. B. Mullin, K. J. Hulme, *J. Electronics*, **4**, 170 (1958).
67. К. И. Виноградова, В. В. Галаванов, Д. Н. Наследов, *ЖТФ*, **27**, 1976 (1957).
68. K. Shirous, *Czech. J. Phys.*, **6**, 39 (1956).
69. H. Welker, H. Weiß, *Solid State Phys.*, **3**, 1 (1956).
70. D. F. Edwards G. S. Hayne, *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 414 (1959).
71. H. A. Schell, *Ztschr. Metallkunde*, **49**, 140 (1958).
72. F. J. Reid, H. K. Willardson, *J. Electronics and Control*, **5**, 54 (1958).
73. А. Регель, М. С. Сосинский, *ЖТФ*, **25**, 768 (1955).
74. F. K. Neumann, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 345 [1926].
75. R. L. Fisner, R. Mazelsky, W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, **32**, No 10, 1833 (1961).
76. A. H. Smith, см. <sup>7</sup>, стр. 431—441.
77. *Angew. Chem. und Techn.*, **71**, No 21 (1959).
78. *Ceramic Age*, **74**, No 3, 43—44 (1959); *Ceramics*, II, No 131, 32—33 (1960).
79. Silicon Carbide a high temperature semiconductor, Proc. Conf. Bosotn., Mass., Apr. 2—3, 1959, Ed. J. R. O'Connor and J. Smiltens, Pergamon Press, London, 1960.
80. F. A. Halden, Там же, стр. 115—122.
81. R. C. Ellis, Там же, стр. 124—129.
82. A. Landelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **71**, 58 (1941).
83. R. M. Evans, B. I. Jaffe, *Trans. AIME*, **194**, 153 (1952).
84. T. S. Liu, E. A. Peretty, *Trans. ASM*, **45**, 677 (1953).
85. W. Köster, W. Ulrich, *Ztschr. Metallkunde*, **49**, 361 (1958).
86. А. С. Борщевский, Д. Н. Третьяков, *Физ. тв. тела*, **1**, 1483 (1959).
87. M. Shafer, K. Weiser, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1424 (1957).
88. G. Wolff, P. H. Keck, J. D. Broder, *Phys. Rev.*, **94**, 753 (1954).
89. А. А. Штернберг, И. П. Кузьмина, В. А. Кузнецов, *Кристаллография*, **7**, 334 (1962).
90. F. Gans, J. Lagrenaudie, P. Seguin, С. г., **237**, 310 (1953).
91. В. Н. Вигдорович, А. Я. Нашельский, *ДАН* **144**, 182 (1962).
92. J. van der Voortgard, D. Schol, Philips, *Res. Rep.*, **12**, 127 (1957).
93. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, В. Н. Вигдорович, Д. Д. Баканова, *ЖФХ*, **38**, 551 (1964).
94. T. C. Hargan, H. Goering, A. Beeg, *Phys. Rev.*, **104**, 1562 (1956).
95. R. Hargada, A. Straust, *J. Appl. Phys.*, **30**, 121 (1959).
96. F. A. Cunnell, J. T. Edmond, N. R. Harding, *Solid State Electr.*, **1**, 97 (1960).

97. L. R. Weisberg, F. D. Rosi, P. G. Herkart, см.<sup>7</sup>, стр. 25—66.
98. R. Germelmaier, Naturforsch., 11a, 511 (1956).
99. J. L. Richards, J. Sci. Instr., 34, 289 (1957).
100. P. L. Moody, C. Kolm, Rev. Sci. Instr., 29, 1144 (1958); см. также Ам. пат. 2990259 от 27 июня 1961 года.
101. R. Wickham, J. Sci. Instr., 38, 396 (1961).
102. R. Henkel, Electronic News, 1962, No 318, 14 may, стр. 1 и 62.
103. J. van du Boomgard, F. A. Kroger, H. J. Vink, J. Electronics, 1, 121 (1955).
104. D. Eiffer, J. Electroch. Soc., 108, 357 (1961).
105. J. L. Richards, J. Appl. Phys., 31, 601 (1960).
106. J. M. Hhelan, C. H. Wheatley, J. Phys. Chem. Solids, 6, 169 (1958).
107. F. A. Cunnell, R. Wickham, J. Sci. Instr., 37, 410 (1960).
108. C. J. Frosch, L. Derick, J. Electrochem. Soc., 108, 251 (1961).
109. A. Fischer, Naturforsch., 13a, 105 (1958).
110. T. C. Hartman, J. I. Genko, W. P. Allred, H. L. Goering, J. Electrochem. Soc. 105, No 11, 731 (1958).
111. А. Я. Нашельский, В. З. Островская, Научные труды Гиредмета (работы 1959 г.), т. VI, стр. 201, Металлургиздат, М., 1962.
112. R. I. Guire, K. Weiser, Ам. пат. 2871100, Off. Gazz of U. S. Pat. Office, 27/1, 4, 1132 (1959).
113. E. P. Strambbaugh, J. F. Miller, R. C. Himes, см.<sup>8</sup>, стр. 317.
114. L. J. Vieland, S. Skalski, см.<sup>8</sup>, стр. 303.
115. R. E. Davis, см.<sup>7</sup>, стр. 295.
116. O. G. Folberth, J. Phys. Chem. Solids, 7, 295 (1958).
117. А. Я. Нашельский, В. З. Островская, Э. М. Бурдынская, Г. В. Зимина, Научные труды Гиредмета (работы 1959 г.), стр. 194, т. VI, Металлургиздат, М., 1962.
118. F. A. Trumbore, см.<sup>8</sup>, стр. 15.
119. M. R. Lorenz, J. Appl. Phys., 33, 3304 (1962).
420. L. E. Stone, Там же, 33, 2795 (1962).

Государственный  
научно-исследовательский и проектный  
институт редкометаллической промышленности