

УДК 621.793.1:547.113

ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИЗ ПАРОВ
МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*Жук Б. В.*

Проведено сравнение разных методов осаждения эпитаксиальных слоев из паров металлоорганических соединений. Рассмотрены вопросы устойчивости процессов осаждения и новые данные по получению эпитаксиальных слоев соединений $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$.

Библиография — 206 ссылок.

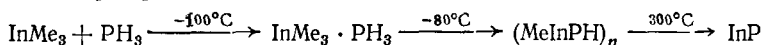
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1312
II. Сравнительная характеристика методов осаждения из паров металлоорганических соединений	1313
III. Осаждение эпитаксиальных слоев соединений $A^{IV}B^V$	1320
IV. Осаждение эпитаксиальных слоев соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$	1322

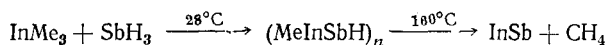
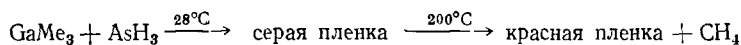
I. ВВЕДЕНИЕ

Еще в 20-е годы Г. А. Разуваев [1] провел исследования по термораспаду металлоорганических соединений (МОС) в потоке водорода. Последовавшие за этим работы Панета [2—6] привлекли внимание к алкильным соединениям непереходных металлов как к источникам свободных радикалов в газовой фазе при давлениях $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. В последующие годы в работах Г. А. Разуваева с сотр. [7—9] было показано, что алкильные и арильные МОС являются источниками радикалов в жидкой фазе. В дальнейшем работы школы Г. А. Разуваева были направлены на исследование механизма распада алкильных и арильных МОС цинка [10—12], кадмия [13—15], ртути [16—20], германия [21—23], олова и свинца [24—32], индия [33], алюминия [34—36], сурьмы [37] и ряда других соединений. В этих работах обращалось внимание как на реакции радикалов, так и на образование металлических фаз; к 1960 г. эти работы создали теоретический фундамент для исследований по осаждению эпитаксиальных слоев бинарных и многокомпонентных полупроводников с использованием МОС — интенсивно развивающегося направления современного материаловедения.

В 1959 г. было обнаружено, что реакция триметилсурьмы с дибораном ведет к образованию осадка состава BSb_x и газообразного продукта — метана [38]. Затем в работе [39] было показано, что реакция триметилиндия с фосфином идет в три стадии:



а реакции триметилгаллия (ТМГ) с арсином и триметилиндия со стибном протекают по схемам [40]:



Практическое же применение алкилов элементов II и III групп периодической системы началось после разработки технологии осаждения эпислоев в 1968 г., когда было предложено использовать реакцию ТМГ с арсином для получения эпитаксиальных слоев арсенида галлия [41]. В последующие годы было предложено использовать реакции алкилов

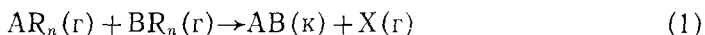
элементов III группы с аммиаком, гидридами фосфора, мышьяка и алкилами сурьмы для получения эпитаксиальных слоев соединений GaAs, GaP, GaAs_xP_{1-x}, GaAs_xSb_{1-x} и тройных полупроводниковых соединений Ga_{1-x}Al_xAs [42—45], фосфидов алюминия [46], нитридов алюминия и галлия [47], арсенида и фосфида индия и тройных систем Ga_xIn_{1-x}As, InAs_xP_{1-x} [48], эпитаксиальных слоев соединений A^{IV}B^{VI} [49, 50]. В 1971 г. был опубликован обзор по гетероэпитаксиальному осаждению слоев A^{IV}B^{VI} и A^{III}B^V [51]. В дальнейшем было описано получение пленок по реакциям алкилов элементов IV группы с гидридами и алкилами элементов VI группы (соединения A^{IV}B^{VI}) [52], и появился ряд патентов на получение эпитаксиальных структур и гетероструктур по реакциям МОС с гидридами [53—56], а сам метод стали называть МОС-гидридным процессом¹.

Следует отметить, что основная часть работ посвящена осаждению эпитаксиальных слоев соединений A^{III}B^V, что обусловлено их широким применением в опто- и микроэлектронике. Работы по осаждению эпитаксиальных слоев A^{IV}B^{VI} стали развиваться лишь с 1978 г., что определялось сложностью получения и легирования данных соединений. Одновременно разрабатывалась теория осаждения эпитаксиальных слоев из паров МОС, что отражено в ряде монографий [57, 58], а также обзоров по получению соединений A^{III}B^V [59—63] и A^{IV}B^{VI} [64, 65]. За исключением работы [65], в которой рассмотрены данные по термораспаду некоторых МОС в потоке водорода, большая часть обзорных работ посвящена получению гетероструктур для изготовления электронных приборов и изучению их свойств. В настоящем обзоре рассмотрены вопросы взаимосвязи между механизмом и кинетикой реакции и устойчивостью процессов осаждения, и обсуждены последние данные по получению эпитаксиальных слоев из паров МОС.

II. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Способы осаждения из паров МОС можно классифицировать по двум основным признакам: соединениям, применяемым для транспорта элементов в реактор, и условиям осаждения. В любом методе процесс осаждения из паровой фазы протекает через ряд последовательных стадий: I — испарение исходных соединений, II — смешение и перенос исходных веществ, III — диффузия паров исходных веществ к подложке, IV — адсорбция, V — реакция или термораспад, VI — кристаллизация эпслоя, VII — отвод газообразных продуктов из реактора.

При осаждении из паров МОС применяют три основных способа переноса. Так, бинарные соединения АВ получают по реакции:



где $n, m = 1, 2, 3, 4$, А — элемент II, III, IV группы, В — элемент V или VI групп, R — алкильный радикал, -R' — атом водорода или алкильный радикал, X — газообразные продукты реакции (1); индексами к и г обозначены конденсат и газовая фаза. На стадиях IV, V реакция (1) может протекать с образованием промежуточных поликонденсированных продуктов формулы $(-R-A-B-R')_n$, как наблюдалось для реакции ТМГ с арсином [66], поэтому для осаждения бинарных полупроводниковых структур используют комплексы вида $AR_n \cdot BR'_m$ [67].

Существенно отличным способом переноса является использование биметаллорганических соединений, содержащих связь А—В [68—72]. Так, получали сульфид кадмия [68], слои титана [69], эпслои соединений A^{IV}B^{VI} [70—72], A^{IV}B^{VI} и A^{III}B^V [73]. Использование молекулярных комплексов и биметаллорганических соединений позволяет свести процесс синтеза сложного полупроводникового соединения к получению элементарных полупроводников, но регулировать стехиометрию и электриче-

¹ В иностранной литературе этот метод называется МОСVD — Metal Organic Chemical Vapour Deposition.

ские свойства слоев можно только путем подбора температуры и давления, так как соотношение реагентов А и В зафиксировано в исходном соединении.

По условиям реализации осаждение из паров МОС делится на вакуумные методы и на методы с использованием газа-носителя. Исторически сложилось так, что методы парофазного осаждения, основанные на водородном транспорте элементов или хлоридов [74], были перенесены, путем замены хлоридов на МОС, на осаждение из паров МОС эпислоев бинарных соединений. Процесс осуществляется следующим образом: газ-носитель, обычно водород, проходит через барботеры, в которых насыщается парами МОС, и по трубопроводам поступает в реактор, где осаждается эпислой. При этом используются до 12-ти каналов подачи веществ одновременно. Если между исходными соединениями невозможно протекание гомогенной реакции, то их предварительно смешивают, если возможно — то инжестируют в реакционную зону. Применяется атмосферное или пониженное давление газа-носителя [75].

Газ-носитель служит репером, задавая давление в системе осаждения, и позволяет точно дозировать исходные МОС и автоматически регулировать их потоки, что особенно важно при получении многокомпонентных структур.

В то же время применение газа-носителя негативно сказывается на свойствах получаемых слоев из-за водородного травления растущего слоя, концентрирования примесей из газа-носителя в эпислой, переноса капель и частиц из испарителя в реактор, затруднения отвода продуктов реакции. Как известно, МОС вытесняет легкие газы из адсорбционного слоя [76, 77], но, поскольку относительная концентрация реагентов не превышает 1—2 об.%, газ-носитель все же блокирует адсорбционные центры, что ведет к энергетической неоднородности ростовой поверхности и, как показано в работе [78], к соответствующему снижению доли селективного распада МОС.

В настоящее время разработаны вакуумные методы осаждения из паров МОС в отсутствие газа-носителя [57, 58]. Таким способом получают эпислой соединений $A^{IV}B^{VI}$ [72], $A^{III}B^V$ [79—82], $A^{II}B^{VI}$ [83—88]. Авторы работы [89] предприняли попытку получения GaAs из паров ТМГ и арсина в режиме молекулярно-пучковой эпитаксии; ранее арсин был использован в методе молекулярно-пучковой эпитаксии как источник мышьяка [90]. В вакуумных методах чистота получаемых слоев определяется чистотой используемых МОС и гидридов, которая по примесям металлов и неметаллов находится на уровне $10^{-4} \div 10^{-5}$ об.%. В водороде, очищенном диффузией через палладиевую мембрану, содержится до $4 \cdot 10^{-5}$ об.% кислородсодержащих примесей [91]. Долю δ примесей в слое можно определить по соотношению

$$\delta = \frac{J_i}{J_0} \frac{k_i}{k_0}$$

где J_i и J_0 — потоки на ростовую поверхность молекул примеси и МОС, k_i , k_0 — коэффициенты реакционного прилипания примеси и МОС.

Рассмотрим захват кислородсодержащих примесей в эпислой на примере осаждения $Ga_{1-x}Al_xAs$ из паров ТМГ, триметилалюминия (ТМА) и арсина [91, 92]. В потоке водорода содержалось менее 1 об.% МОС, а из сравнения скоростей осаждения, приводимых авторами, и оценки потоков МОС в адсорбционный слой можно заключить, что для ТМГ и ТМА величина k_0 составляет $1 \div 0,01$, тогда как $k_i \sim 1$, так как МОС — быстро окисляющиеся соединения. На основании изложенного можно заключить, что содержание окислов алюминия и галлия в эпислоях может достигать десятых долей процента. Поэтому при пониженном давлении водорода высококачественные слои получают при более низких температурах осаждения, чем при атмосферном давлении [75]. Снижение давления способствует эффективному отводу продуктов распада окиси галлия из зоны реакции. Этот вывод подтверждается результатами работы [92], в которой показано, что при концентрации в потоке во-

дорода кислородсодержащих примесей на уровне 10^{-6} об. % слои $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ при $x < 0,05$ имели высокое качество, а при $x > 0,05$ проводимость и выход фотолюминесценции слоев резко падали, так как окислы алюминия устойчивы в условиях осаждения.

Показано, что толщина окисла на поверхности $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ пропорциональна величине x [93], а высококачественные слои получаются только после специальной очистки водорода от кислородсодержащих примесей [91]. При осаждении в вакууме чистота слоев определяется чистотой МОС и отношением потока натекания из атмосферы в реактор к потоку исходных веществ в реактор. При уровне течи в реактор ниже чувствительности гелиевого течеискателя и потоках исходных реагентов в реактор ~ 10 л·мм рт. ст./с концентрация кислородсодержащих примесей, обусловленных натеканием в реактор, составляет не более 10^{-9} об. % (без учета поглощения паров кислорода и воды стенками реактора и реакционной смесью) [79].

При осаждении в режиме молекулярно-пучковой эпитаксии давление остаточных газов в реакторе равно 10^{-10} мм рт. ст., потоки атомов на ростовую поверхность соответствуют давлениям 10^{-5} мм рт. ст., поэтому чистота слоя по примесям, содержащимся в остаточных газах составляет 10^{-3} об. %. Применение более совершенной техники откачки едва ли позволит значительно снизить уровень загрязнения получаемых этим методом слоев остаточными газами, так как при низких давлениях исходных реагентов в реакторе атомно-чистая поверхность растущего кристалла активно захватывает примеси.

Механизм реакций, протекающих в адсорбционном слое зависит от его плотности и величины F , равной отношению энергии межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое к энергии взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью. При низкой плотности молекул в адсорбционном слое $F \ll 1$, исходные реагенты взаимодействуют с поверхностью подложки и реализуется механизм роста пар — кристалл (ПК). При средней плотности адсорбционного слоя и величине $F \sim 1$ возможно образование поверхностных соединений, которые будут играть роль жидкости, и наряду с механизмом роста ПК, может наблюдаться и механизм роста пар — жидкость — кристалл (ПЖТ). При высокой плотности адсорбционного слоя величина $F \gg 1$; рост слоя осуществляется по механизму ПЖТ, на поверхности зарождаются капли жидкости из исходных элементов; могут образовываться метастабильные фазы, полимерные цепочки, содержащие металл, углерод и водород.

Эти зависимости можно проиллюстрировать на примере реакции ТМГ с арсином. Известно, что реакция ТМГ с арсином идет через образование при 203° продуктов соконденсации $\text{Me}_2\text{—Ga—As—H}_2$, которые при 259° распадаются с выделением продуктов конденсации $(\text{Me—Ga—As—H})_n$, распадающихся при 420° с выделением арсенида галлия [66]. Исследование осаждения арсенида галлия из паров ТМГ и арсина при давлении водорода 75 мм рт. ст. показало [75], что на поверхности эпслоя остается аморфный налет толщиной до 500 Å, в спектре фотолюминесценции которого обнаруживалась слабая уширенная полоса при 1,37 эВ, а краевая полоса проявлялась только после стравливания этого поверхностного аморфного слоя; последний, видимо, был образован остатками продуктов соконденсации ТМГ и арсина, через которые шел рост арсенида галлия. При осаждении арсенида галлия в вакууме [80], при числах Кнудсена (Kn) в потоке паров ТМГ и арсина $1 \div 0,1$ на поверхности пленок не наблюдалось каких-либо остаточных продуктов. При $\text{Kn} \sim 1$ и температуре осаждения 400° росли блочные монокристаллические слои, температура эпитаксии была 430° , такой же как при осаждении методом молекулярно-пучковой эпитаксии, при температурах выше 500° росли высокосовершенные слои. При $\text{Kn} \sim 0,1$ температура эпитаксии повышалась до 500° , что соответствовало закономерностям, наблюдавшимся при осаждении в потоке водорода при пониженном давлении.

Изучение дефектов в слоях арсенида галлия, полученных осаждением в вакууме [82], показало, что пленки, осажденные при $\text{Kn} \sim 1$, име-

ли шероховатую поверхность, на которой наблюдались капли размером до 300 Å; основными дефектами являлись дислокации, двойники и дефекты упаковки вычитания. При $K_p \rightarrow 0$ размер капель возрастал до 1500 Å и увеличивалась плотность дефектов, а затем происходил резкий переход к росту слоев с атомарно-гладкой поверхностью и минимальной плотностью дефектов, несмотря на то, что концентрация носителей p -типа в пленке достигала $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Такое изменение свойств слоя с ростом давления, при котором проводится осаждение, можно объяснить сменой механизма роста с ПК на ПЖТ; агентом, формирующим жидкость на поверхности растущего слоя может быть промежуточное соединение, рассмотренное выше.

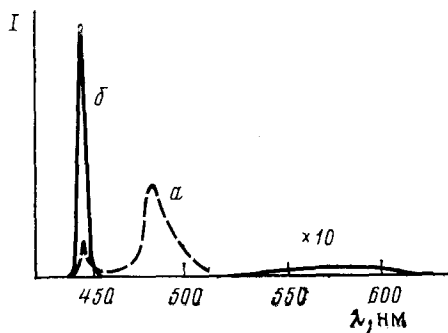
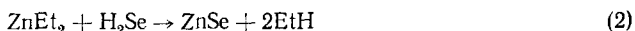


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции слоев селенида цинка; отношение расходов ДЭЦ и селеноводорода равно 1:2 (а) или 1:5 (б)

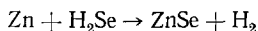
Отметим, что особенности легирования арсенида галлия селеном также связаны с механизмом реакции в адсорбционном слое. Так, в работе [82] показано, что при введении в поток селеноводорода растут сильно компенсированные образцы арсенида галлия n -типа, причем морфология поверхности и концентрация дефектов соответствуют картине, наблюдающейся при росте слоев с избытком ТМГ, т. е. введение в адсорбционный слой малой примеси селена способствует «притяжению» молекул ТМГ, что выражается в кажущемся смещении точки конверсии проводимости.

Эти данные находятся в согласии с результатами работы [94], авторы которой наблюдали смещение точки конверсии проводимости при осаждении арсенида галлия из ТМГ и арсина в зависимости от концентрации примесей в ТМГ.

Чистота бинарных полупроводниковых слоев в значительной мере определяется стехиометрией, так как примеси предпочтительней захватываются на вакансиях. Проиллюстрируем это на примере осаждения слоев селенида цинка по реакции диэтилцинка (ДЭЦ) и селеноводорода [85, 88]. В ДЭЦ вводилась примесь иодистого этила в концентрации от 0,01 до 1 об. %. При осаждении температура подложки 350° , давление в реакторе 0,2 мм рт. ст. Осаждение селенида цинка осуществляется по реакции



которая сопровождается термораспадом ДЭЦ, интенсивно протекающим при температуре выше 300° [95, 96], а цинк реагирует с селеноводородом по реакции



Однако в присутствии иодистого алкила атомы цинка могут образовывать с ним промежуточное соединение Et-Zn-I [97], которое симметризуется до ДЭЦ и иодида цинка, причем, как показано в [98], реакция синтеза ДЭЦ из цинка и иодалкила протекает вплоть до 380° , а симметризация промежуточного соединения EtZnI является лимитирующей стадией [99].

Реакция (2) — быстрая, поэтому термораспад ДЭЦ возможен лишь при его избытке в адсорбционном слое [93]; тогда в присутствии иодалкила образуется соединение EtZnI , при распаде которого выделяются радикалы Zn-I^\cdot . Конденсация такого радикала приводит к захвату атома иода на вакансии селена в селениде цинка. Действительно, в спектре фотолюминесценции образцов селенида цинка, полученных при отношении потока ДЭЦ к потоку селеноводорода в реактор 1:2 (рис. 1, а) наряду с краевой полосой наблюдается пик при 480 нм, соответствующий

Таблица 1

Сравнительная характеристика метода молекулярно-пучковой эпитаксии и МОС-гидридного процесса в потоке водорода в отсутствие газа-носителя

Метод	γ *	Десорбция	ЛСК **	Механизм роста	Режим осаждения
Метод молекулярно-пучковой эпитаксии	10^{-5}	быстрая	достижима	ПК	пересыщение жестко связано с потоком; отвод продуктов не лимитируется диффузией
МОС-гидридный процесс в водороде	от 10^{-7} до 10^{-2}	блокирована	недостижима	ПЖТ	пересыщение зависит от потоков реагентов; отвод продуктов лимитируется диффузией
МОС-гидридный процесс без газа-носителя	до 10^{-10}	быстрая	достижима	ПК или ПЖТ	пересыщение зависит от потоков реагентов и давления в реакторе; отвод продуктов диффузией не лимитируется

* Отношение суммы потоков, обусловленных итением в реактор, остаточными газами, примесями в газ-носителе к потоку исходных реагентов падающих на подложку.

** Локальная стабильность концентраций.

донорному уровню иода, а при изменении отношения потоков ДЭЦ к селеноводороду до 1:5 интенсивность этого пика падает в 300 раз [88] (рис. 1, б). Таким образом, захват примеси иода обусловлен термораспадом ДЭЦ и образованием промежуточных соединений EtZnI , а наблюдаемое оттеснение примеси иода фронтом растущего кристалла объясняется подавлением реакции синтеза соединения, содержащего связь Zn—I . В табл. 1 приведена сравнительная характеристика методов молекулярно-пучковой эпитаксии, осаждения из паров МОС в вакууме и МОС-гидридного процесса в потоке водорода.

Значительны отличия процессов эпитаксии в вакууме и в потоке газа-носителя, особенно на стадиях III, IV и VII. Газ-носитель, осуществляющий перенос МОС из испарителей в реактор, одновременно служит и отсчетным репером для определения давления компонентов в потоке. При осаждении в вакууме такого репера нет, что порождает ряд сложностей в регулировании потоков, стабилизации условий осаждения и требует рассмотрения динамического процесса в целом [57, 58].

Газодинамическая обстановка в реакторе в процессах с использованием газа-носителя традиционно изучается путем введения аэрозоля в поток газа [100]; однако частицы аэрозоля не успевают за мелкими вихревыми движениями, которые наблюдают интерферометрическими методами. Изучение газодинамики реакторов различной конструкции с помощью интерферометра Маха—Цендера проведено в работе [101]. Обзор результатов изучения газодинамики горизонтальных реакторов дан в [102]. Связь развития поверхности роста с газодинамическими факторами изучена в работах [103—105].

При давлениях ниже 20 мм рт. ст. теневые и интерферометрические методы не эффективны, поэтому для изучения обтекания потоком паров подложки приходится прибегать к косвенным методам. Простейший — это изучение профиля осажденного слоя, а также съемка профилей температуры и давления в потоке пара. Для визуализации картины течения при давлениях $10 \div 10^{-3}$ мм рт. ст. используют реакцию ДЭЦ с селеноводородом [106]. Слой селенида цинка, осаждаемый на зондирующей пластине, дает возможность наблюдать детальную картину обтекания подложки потоком по цветам побежалости, а по люминесценции слоя можно изучать процесс смешения потоков при их инъекции в реактор и расслоение компонентов с разным молекулярным весом.

Вакуумные системы для эпитаксии из паров МОС состоят из четырех основных блоков: испарителя, реактора, ловушки и системы откачки; они работают в диапазоне давлений $10^{-2} \div 5$ мм рт. ст., где происходит смена вязкостного режима течения газа на молекулярно-вязкостный, и характеризуются высокой степенью превращения по исходным реагентам. При этом диффузия МОС к подложке осуществляется через слой продуктов реакции, диффундирующих навстречу, и между скоростью реакции, давлением в реакторе и толщиной «приведенной» пленки реализуется сложная связь. Скорость откачки продуктов из реактора, скорость подачи паров МОС в реактор и степень превращения в реакторе также связаны сложным образом. В целом же, процесс осаждения из паров МОС в вакууме является автоволновым.

Теория динамических вакуумных систем для осаждения из паров МОС развивается сравнительно недавно, с 1967 г. Так, в [107] рассмотрены колебания скорости роста в результате конкурентного протекания стадий III и VII. В соответствии с предложенной моделью, в «приведенной» пленке происходит бинарная диффузия МОС и продуктов термораспада, причем скорость отвода продуктов реакции из реактора — величина одного порядка со скоростью бинарной диффузии. Показано, что в этом случае в реакторе могут возбуждаться колебания концентраций МОС и продуктов распада, и частота колебаний связана с константой скорости реакции, скоростью откачки и геометрическими параметрами реактора. Анализ модели на устойчивость стационарных режимов осаждения показал, что чем выше скорость откачки и меньше константа массопереноса в приведенной пленке, тем выше вероятность установления колебательных режимов; частота колебаний увеличивается с ростом скорости откачки и уменьшается с увеличением константы массопереноса к поверхности подложки. Колебания концентрации МОС и продуктов термораспада ведут к неоднородности состава пленки по толщине и к росту слоистых структур.

В [108] рассмотрена модель акустических автоколебаний плотности паров в реакторе, вызываемых переходным процессом в начале осаждения. В приближении дифференциального реактора, при упрощающих предположениях относительно профилей давления и температуры, для вязкостного потока в длинном цилиндрическом реакторе показано, что акустическая волна, возникающая при подаче паров МОС в реактор, отражаясь, возвращается к подложке и индуцирует на ней изменение концентрации МОС. При определенных соотношениях скоростей реакции, геометрических параметров реактора и давления паров в системе возбуждаются незатухающие колебания плотности, энергия которых пополняется в результате газовыделения в реакции термораспада.

Исследованы [109] автоколебания скорости роста пленки, обусловленные тепловыми явлениями: конечностью скорости теплопереноса от нагревателя к поверхности подложки, поглощением или выделением тепла в реакции на поверхности. Если реакция термораспада МОС эндотермическая и автокаталитическая, то выделение твердых продуктов ведет к ускорению реакции, увеличению скорости теплоотвода и понижению температуры подложки; при этом возрастают степени заполнения поверхности по продуктам термораспада, скорость реакции падает, происходит разогрев поверхности и цикл повторяется. Показано, что если процесс распада МОС ограничен кинетически (при низких температурах), то это в случае недостаточной мощности нагревателя или низкой теплопроводности подложки ведет к возбуждению автоколебаний температуры подложки. Переход в диффузионный режим осаждения подавляет автоколебания. Экзотермические реакции также приводят к возбуждению колебаний температуры подложки, поскольку выделение тепла в реакции ведет к ее ускорению и «выгоранию» исходных веществ, скорость реакции падает, поверхность охлаждается и цикл повторяется. Увеличению амплитуды колебаний будет способствовать низкая теплопроводность подложки; тепло, выделяемое в реакции, пополняет энергию колебаний [58].

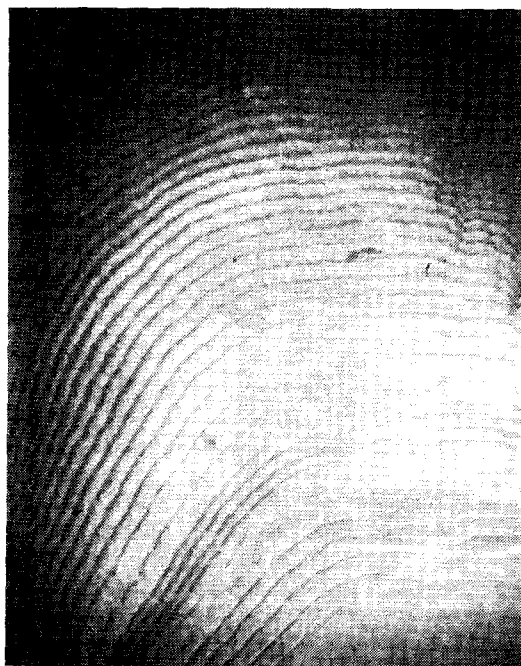


Рис. 2. Поперечный шлиф слоя селенида цинка. Темные слои — с избытком селена, светлые — стехиометрический селенид цинка [85]

Колебания давления в реакторе и симбатное с ними изменение состава осаждаемого слоя наблюдались экспериментально; было достигнуто согласие теории с экспериментом [110, 111]. В сущности, все приведенные выше модели относятся к тем случаям, когда из-за конкуренции различных типов массопереноса в системе осаждения (стадии II, III, VII) реакция переходит из кинетического режима в диффузионный или наоборот; это является характерной особенностью осаждения из паров МОС в вакууме, так как при давлениях $\sim 0,1$ мм рт. ст. концентрация МОС в объеме ($\sim 10^{15}$ см $^{-3}$) и поверхностная ($\sim 10^{15}$ см $^{-2}$) — величины одного порядка. Колебания подавляются при переводе режима осаждения «глубоко» в диффузионную область, что не всегда возможно из-за влияния давления и температуры на качество осаждаемого слоя.

В [112] рассмотрены колебания давления в системе испаритель — реактор — ловушка, возникающие при получении бинарного соединения АВ по нескольким параллельным реакциям, когда скорость ведущей реакции много больше скоростей остальных, а в побочных реакциях выделяется водород, который не вымораживается в ловушке. При этом продукты ведущей реакции конденсируются в ловушке. Показано, что наибольшая скорость осаждения соответствует росту стехиометричного слоя АВ, график зависимости скорости роста от давления проходит через максимум, а колебания давления в реакторе должны возбуждаться при некотором критическом давлении и сопровождаются колебаниями скорости выделения водорода. Колебательный режим такого рода наблюдался при получении селенида цинка по реакции ДЭЦ с селеноводородом [85]. Колебания давления сопровождались ростом структуры, состоявшей из периодически чередующихся слоев стехиометричного селенида цинка (рис. 2, светлые слои) и ZnSe с избытком селена (рис. 2, темные слои). Частота колебаний была связана с объемом реактора, рабочим давлением и скоростью откачки по легколетучему компоненту [112].

Колебания концентрации компонентов реакции в адсорбционном слое, вызванные особенностями десорбции и адсорбции МОС, явлениями гетерогенного катализа и развития ростовой поверхности, рассмотр-

рены в работах [58, 113]. Показано, что колебательное изменение поверхностных концентраций в адсорбционном слое возбуждается автокаталитическими явлениями, активированной хемосорбцией МОС и продуктов распада, многостадийностью поверхностной реакции, двумерной конденсацией промежуточных фаз, и может протекать без изменения давления в реакторе.

Таким образом, методы осаждения в потоке газа-носителя технически отработаны, позволяют автоматически с высокой точностью формировать в динамическом режиме многокомпонентные смеси МОС и гидридов. Высокое давление газа-носителя в системе осаждения позволяет разделить стадии I и II, III и VII. На качестве слоев, получаемых этим способом, отрицательно сказываются загрязнение примесями из газа-носителя, травление растущего слоя, блокирование молекулами газа-носителя адсорбционных центров и снижение из-за этого доли селективного распада МОС, локальная нестабильность концентраций, порождаемая конвективной и турбулентной диффузией и мелкомасштабными вихревыми движениями в пограничном слое.

Вакуумный метод осаждения из паров МОС лишен недостатков, связанных с применением газа-носителя, что позволяет значительно улучшать качество слоев, добиваться авторегулирования процесса осаждения, более тонко управлять пересыщением и стабилизировать потоки реагентов на ростовую поверхность. Однако этот метод более сложен с точки зрения формирования потоков исходных МОС и требует тщательного экспериментально-конструкторского исследования с целью нахождения устойчивых условий осаждения, что связано с использованием режимов течения, близких к области перехода от вязкостного к молекулярному.

III. ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

Для получения эпислоев бинарных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ применяют реакцию МОС и гидридов и молекулярные комплексы. Работ по изучению механизма реакций, сопровождающих осаждение, сравнительно немного. Исследование реакции ТМГ с арсином [66] (см. выше) показало, что поликонденсированные фрагменты, содержащие связь $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ga-As} \\ \diagdown \end{array}$, автокаталитически распадаются на арсениде

галлия. Предположено гомогенное зарождение агрегатов вида $(GaAs)_n$ [114—116], образование гомогенных полимерных частиц, содержащих атомы Ga, N, C, H, при реакции ТМГ с аммиаком, формирование полимерных слоев, содержащих In, P, C, H в реакции триметилиндия с фосфином [117]; однако прямых доказательств гомогенного зарождения не приведено.

Изучены условия дистилляции молекулярных комплексов $ClEt_2Ga \cdot AsEt_3$, $ClEt_2Ga \cdot AsMe_3$, $ClEt_2Ga \cdot NEt_3$, $ClEt_2Ga \cdot PEt_3$ [118], которые могут применяться для получения слоев соединений $A^{III}B^V$. Для получения нитрида алюминия [47] использовали комплекс $Me_3Al \cdot NH_3$. Установлено, что при 60° отщепляется первая молекула метана, при 160° — вторая; полный распад до AlN завершается при 1200° [47, 119, 120]. Исследован термораспад комплексов $Cl_3Al \cdot NH_3$ и $Me_3Ga \cdot NH_3$ [121, 122], проведены работы по исследованию распада комплексов $Et_3Ga \cdot NH_3$ и $R_3Ga \cdot AsR_3$ [123], $Me_3In \cdot PMe_3$ [124] и $ClEt_2Ga \cdot AsEt_3$ [125]. Исследование ряда комплексов, содержащих связь Ga—As, проведено с целью получения слоев в проточном горизонтальном реакторе в потоке гелия [126]. Отмечено, что тип проводимости меняется в зависимости от способа нагрева подложки, в чем авторы усматривают доказательство того, что связь Ga—As не распадается, хотя смена типа проводимости связана скорее со сменой типа автолегирующих примесей при работе с горячей или холодной стенкой реактора. Для получения слоев GaP применяли комплекс $(Et_2Ga \cdot PEt_2)_3$ [127]. Термораспад $ClEt_2Ga \cdot AsEt_3$ исследован в работе [128]. Осаждение тройной системы $GaAs_{1-x}P_x$ с x в

пределах $0 \div 0,6$, из паров $\text{ClEt}_2\text{Ga} \cdot \text{AsEt}_3$ и диэтилфосфина, рассмотрено в работе [129].

К анализу процесса осаждения из паров МОС применяется метод парциальных давлений [130], заключающийся в численном решении системы уравнений относительно парциальных давлений и констант равновесия и в последующем построении фазовых диаграмм в координатах температура — давление — состав. Такие диаграммы построены для системы $\text{Ga}—\text{As}—\text{Cl}—\text{H}$; в работе [131] проведено сравнение процесса осаждения арсенида галлия из паров МОС с хлоридно-гидридным процессом, которое показало, что МОС-гидридный процесс имеет более широкий диапазон условий существования арсенида галлия, позволяет более плавно регулировать пересыщение, менее критичен к уровню стабилизации условий эксперимента. Исследование слоев GaAs , осажденных из смеси паров арсина и эфира ТМГ, меченного в метильной группе изотопом ^{14}C показывает, что содержание ^{14}C не превышает $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и находится в согласии с термодинамическим анализом [132, 133]. Термодинамический анализ системы ТМА — триметилсурьма показывает, что при температуре осаждения антимонида алюминия (623°) образуется карбид алюминия, а использование вместо ТМА триизобутилалюминия позволяет резко сузить концентрационный диапазон синтеза карбида алюминия [134], что подтверждено экспериментально [135]. Последующие работы были направлены на получение тройной и четверной систем $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ и $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ [136], исследование влияния отношения давления МОС элементов III группы к давлению паров соединений элементов V группы на состав получаемых слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$; достигнуто согласие результатов термодинамических расчетов с экспериментом [137, 138].

Сведения по кинетике роста эпитаксиальных слоев $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ из паров МОС сводятся к съемке зависимости скорости осаждения от параметров процесса. Скорость осаждения в интервале $600 \div 800^\circ$ не зависит от температурных проводниковых соединений и разработка приборов на основе эпислов, V группы, и имеет первый порядок по расходу паров МОС. Как правило, процесс проводят в режиме диффузионного ограничения, поэтому скорость осаждения растет с увеличением скорости потока [41, 75, 139].

Механизм осаждения арсенида галлия по реакции ТМГ с арсином изучался методом ИК-спектроскопии. Показано, что ТМГ начинает распадаться в потоке водорода при температуре выше 400° , а выше 600° скорость термораспада стабилизируется. Арсин начинает распадаться при 650° ; выше 750° степень превращения по AsH_3 близка к 1. При введении в реактор ТМГ, арсина и водорода в ИК-спектре продуктов обнаружен новый пик при 2080 см^{-1} , интенсивность которого увеличивается с возрастанием в потоке концентрации арсина и максимальна в температурном интервале $510 \div 550^\circ$ [140].

Основная часть работ по осаждению слоев соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ из паров МОС в последние годы проводится по двум основным направлениям: получение и совершенствование свойств тройных и четверных полупроводниковых соединений и разработка приборов на основе эпислов, осажденных из паров МОС. В этих направлениях достигнуты значительные успехи. Много работ посвящено созданию лазеров на основе гетероструктуры $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$: созданы лазеры на двойных гетероструктурах, работающие длительное время при комнатных температурах, высокоэффективные солнечные батареи и батареи, работающие с концентрацией солнечного излучения [141—144], полевые транзисторы [145], фотокатоды [146], СВЧ-транзисторы с рекордно низким уровнем шумов [147] и ряд приборов для опто- и микроэлектроники. Исследовано получение четверной системы $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ по реакции алкильных МОС с гидридами элементов V группы с предварительным разложением фосфина [148], в результате чего созданы высокоэффективные полупроводниковые лазеры в ближнем ИК-диапазоне [149]. Проведено осаждение тройной системы $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ [150], и на ее основе создан ряд опто-

электронных приборов [151]. Получены также системы $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [152], $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ с $x=0,5$ [153].

Продолжаются работы по гетероэпитаксии нитрида алюминия из смеси паров МОС, аммиака, гидразина на подложках из кремния, сапфира для акустических детекторов [154—156]. В настоящее время также получены лазеры на основе $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, устойчивые в потоках протонов [157], слои арсенида алюминия [158], твердые растворы $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ [159], а также пленки арсенида галлия на молибдене [160].

С целью создания эпислоев высокого качества интенсивно развиваются работы по снижению температуры осаждения [161—163]. Наиболее значительные успехи в этом направлении достигнуты при проведении реакции ТМГ с арсином в плазме тлеющего разряда. Так, при взаимодействии ТМГ с арсином при комнатной температуре в плазме гелиевого разряда получены слои, из которых при обработке электронным пучком выделялся GaAs [164]. Разработан процесс подготовки поверхности GaAs в плазме гелиевого разряда при 200°C с добавками HCl [165], и затем получены пригодные для использования в приборах слои арсенида галлия [166]. Наиболее совершенные слои были получены при температуре подложки $400\div 450^\circ\text{C}$ и давлении паров гелия в реакторе, равном 1,5 мм рт. ст.

Осаждение из паров МОС позволяет получать резкие границы между слоями различного состава. Так, в работе [167] создана сверхрешетка путем чередования слоев $n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (240 Å) со слоями легированного GaAs (225 Å). Исследование профиля легирования в слое показало, что период решетки (расстояние между последовательными пиками концентраций носителей) составляет величину $\sim 250\text{ Å}$, а подвижность носителей превышает теоретическую, что открывает возможность создания более совершенных приборов.

Таким образом, для получения эпислоев $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ осаждением из паров МОС используется широкий набор соединений, обеспечивающий относительно низкие температуры осаждения, управляемое легирование. Применение МОС позволяет прецизионно регулировать пересыщение, получать многокомпонентные системы и обеспечивает постоянство параметров слоя на большой площади.

IV. ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ СОЕДИНЕНИЙ

$\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Эпитаксиальные слои соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ имеют широкие перспективы применения в оптоэлектронных и электролюминесцентных приборах видимой области спектра [168]. На получение пленок $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ было потрачено немало усилий, но успех достигнут лишь в последние годы, когда для этих целей использовали осаждение из паров МОС. Способность соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ к самокомпенсации позволяет получать проводящие слои лишь при низкой плотности точечных дефектов, поэтому к процессу осаждения предъявляются более жесткие требования по уровню чистоты от кислородсодержащих примесей и точности регулировки пересыщения, чем к соединениям состава $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Для получения эпислоев халькогенидов элементов II группы из паров МОС используют реакцию (1), в качестве реагентов применяют диметилкадмий, диметилцинк (ДМЦ), ДЭЦ, гидриды серы и селена, алкилы селена и теллура [57, 58], гетероциклические производные серы, селена и теллура [169]. Изучен распад алкилов элементов II группы, а именно, термораспад алкилов цинка [9—11] и кадмия [12—14].

В табл. 2 приведены данные по кинетике термораспада алкилов элементов II и VI групп по результатам работ [170—174]. Термораспад ДЭЦ и ДМЦ изучали в статических условиях [170], в потоке гелия [171], в высоком вакууме [172]. В работе [173] исследован распад смеси ДЭЦ и диметилселена. При распаде ДЭЦ в вакууме при давлении 10^{-5} мм рт. ст. обнаружены следующие газообразные продукты: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_8 , C_4H_{10} . С ростом температуры увеличивался выход во-

Таблица 2

Данные по распаду алкилов цинка и селена

Соединение	T, °C	Условия распада	$\lg k = A - E_a/4,58 T$		Ссылки
			E_a , ккал/моль	A	
ZnMe ₂	287—348	С. У.*	35,5	9,63	[170]
	250	поток, 10 ⁻⁵ мм рт. ст.	31,6	—	[172]
	230	поток, 10 ⁻⁴ мм рт. ст.	—	—	[171]
ZnEt ₂	270—310	С. У., 10—100 мм рт. ст.	28,3	8,44	[171]
	310—340	поток, 760 мм рт. ст.	47,6	16,13	[171]
	100—300	поток, 10 ⁻⁵ мм рт. ст.	24,4	—	[172]
ZnEt ₂ + SeMe ₂	350—400	С. У., 90—330 мм рт. ст.	30,5	7,23	[173]
	350—400	поток, 760 мм рт. ст.	20,07	3,93	[174]

* Статические условия.

дорода, этилена и бутилена и падал выход этана [172]. При распаде ДЭЦ в статических условиях реакция шла гомогенно. Кроме газообразных продуктов, приведенных выше, обнаружены октан, октен, гексан, гексен, бутан, бутен. Из данных табл. 2 видно, что энергия активации



Рис. 3. Данные работы [65] по термораспаду алкилов кадмия и теллура; W — отношение скорости распада к максимальной скорости распада. Соединения: CdMe₂ (1), TeEt₂ (2, 3), TeMe₂ (4). Давление паров МОС в потоке водорода: 9 мм рт. ст. (1), 2 мм рт. ст. (2, 3), 10 мм рт. ст. (4); скорость потока водорода: 20 см/с (1, 3), 10 см/с (2), 15,6 см/с (4)

возрастает с увеличением давления и доли гомогенной реакции. На рис. 3 приведены данные работы [65] по термораспаду алкилов кадмия, теллура и селена в потоке водорода. Температурные зависимости скорости осаждения всецело определяются константами массопереноса, как это видно из сравнения кривых для распада диэтилтеллура (рис. 3). В работах [173, 174] показано, что при термораспаде смеси ДЭЦ с диметилселеном лимитирующей стадией является распад диметилселена, а этильные радикалы, образующиеся при распаде ДЭЦ, индуцируют распад SeMe₂.

Разработана методика получения динамических P—T-диаграмм для гетерогенных систем МОС—подложка [95, 96]. Для динамического проточного реактора в координатах P, T строится линия, вдоль которой скорость осаждения W по реакциям (3) и (4)



с учетом испарения металла равна нулю. Здесь М — металл, Х — газообразные продукты. Для реакции (3), в предположении протекания ее в три стадии (III, IV, V) без учета испарения металла, в работе [175] получено выражение для скорости осаждения. Если учесть результаты работы [175] и ввести обозначения P_{МОС} и P⁰_{МОС} — давления паров МОС вблизи подложки и в потоке, P_Х, P_М — давления продуктов реакции Х и паров металла вблизи подложки, то условие, выполняемое на линии

$W=0$, можно записать следующим образом:

$$k_1 P_{\text{МОС}} - k_{-1} P_X + \alpha P_M = \alpha \gamma P_M^0 \quad (5)$$

где k_1 и k_{-1} — константы скоростей прямой и обратной реакции (3), α — коэффициент конденсации металла, P_M^0 — равновесное давление паров металла, $\gamma = P_{\text{кр}}/P_M^0$, $P_{\text{кр}}$ — критическое пересыщение, необходимое для конденсации металла на подложке. Например, для конденсации цинка на стекле $\gamma=3$ [176]. Тогда условие (5) при $W=0$ для стеклянного реактора, с учетом испарения металла имеет вид:

$$P_{\text{МОС}}^0 = \frac{3\alpha P_M^0 k_D}{\alpha + k_D} \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_D} + \frac{1}{K \cdot k_D} \right)$$

где K — константа равновесия реакции (3), k_D — константа массопереноса в приведенной пленке (для простоты значения констант переноса для МОС, М и Х приняты одинаковыми). При низких давлениях толщина приведенной пленки много больше размеров реактора и на линии $W=0$ выполняется соотношение

$$\frac{R}{k_D} = \frac{\alpha \gamma k_D P_M^0}{\alpha + k_D} \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_D} + \frac{1}{K \cdot k_D} \right) \quad (6)$$

где R — расход МОС. Можно так подобрать температуру и давление в реакторе, что будут выполняться условия $\alpha \gg k_D$, $k_D \gg K$. Тогда (6) примет вид:

$$\frac{R}{k_D^2} = \frac{\gamma P_M^0}{k_1}$$

Это соотношение позволяет определять энергию активации реакции (3). Отметим, что условие (5) в случае испарения слоя с подложки принимает вид:

$$k_1 P_{\text{МОС}} - k_{-1} P_X = \alpha P_M^0 \quad (7)$$

Сопоставляя температуры испарения и конденсации слоя металла и используя выражения (5) и (7), можно определить γ .

Подробный анализ влияния условий эксперимента на наблюдаемые энергии активации реакции (3) (без учета испарения металла) проведен в работе [175].

Кинетика осаждения эпислоев $A^{IV}B^{VI}$ рассмотрена в работах [177—182]. В этих работах применен следующий прием: пары алкильного соединения элемента VI группы пропускали через предварительный реактор (температура 800°), где в потоке водорода происходило превращение алкила элемента VI группы в соответствующий гидрид. Смесь водорода, гидрида и продуктов деструкции алкильных радикалов поступала в реактор, где гидрид халькогена реагировал с парами МОС. Так получали сульфиды и селениды кадмия и цинка. Применение предреактора ведет к утрате основного преимущества использования алкилов элементов VI группы по сравнению с гидридами — возможности предварительного смешения с парами МОС.

Содержание углерода в образцах было в пределах $(4 \div 8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [177], или $(1 \div 5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ по данным [178]. Высокое содержание углерода в слоях обусловлено, видимо, захватом в растущий слой продуктов крекинга алкильных радикалов, и слабо зависит от температуры осаждения. Действительно, концентрация углерода в слоях меняется антибатно скорости осаждения [178]. График зависимости скорости осаждения от температуры имеет два пика: один — в области 200° , второй — в области 550° [177—179]. На рис. 4 приведены зависимости скорости роста от температуры при осаждении сульфида кадмия из смеси паров МОС и [177] и при конденсации из смеси паров кадмия и серы [181]. Видно, что закономерности аналогичны; кривая, полученная при кон-

денсации из элементов, сдвинута в сторону высоких температур из-за большего пересыщения, а при осаждении из паров МОС и гидрида наблюдается спад скорости осаждения в низкотемпературной области.

В слоях, осажденных на подложках из арсенида галлия, обнаружено до 1 ат. % галлия, который, по предположению авторов [179], переносится в слой с обратной стороны подложки. Предложен механизм роста слоев CdS из паров диметилкадмия и сероводорода [179]. Предполагается, что рост идет по механизму ПЖТ с образованием на поверхности CdS двумерной жидкости из атомов кадмия. Наиболее совершенные слои получены при избытке диметилкадмия в потоке. Селенид цинка получали по реакции ДМЦ с диметилселеном в потоке водорода [180]. Зависимость скорости роста от обратной температуры имела максимум при 560°, при более низких температурах осаждения W линейно уменьшалась с увеличением $1/T$. В газообразных продуктах обнаружены H_2Se и метан. В спектрах катодolumинесценции слоев наблюдалась интенсивная полоса при 600 нм, ряд полос в области 500–460 нм и краевая полоса с фоновыми повторениями, что свидетельствует о нестехиометрическом составе и высокой плотности дефектов в полученных слоях ZnSe.

В [87] показано, что скорость роста слоя соединения АВ по реакции (1) является функцией от давления в реакторе и отношения потоков МОС и гидрида в реактор β . При изменении температуры осаждения из-за различной термоустойчивости МОС и гидридов будет меняться отношение β , давление в реакторе, и при съемке зависимости скорости роста от температуры можно пройти через различные сечения $W(\beta, P)$. Для осаждения ZnSe из паров МОС и гидрида показано, что скорость реакции в широком диапазоне условий лимитируется стадиями II и VII. С ростом температуры и давления в реакторе начинается гомогенная реакция синтеза ZnSe (5 мм рт. ст., 400°), при снижении давления до 0,5 мм рт. ст., гомогенная реакция не наблюдалась вплоть до 500°.

В [85] проведена классификация процессов осаждения соединения АВ по реакции МОС с гидридами с точки зрения устойчивости процесса осаждения и возможностей формирования бездефектных, стехиометрических слоев. На основании $P-T$ -диаграммы для соединений $A^{IV}B^{VI}$ построена иерархия давлений: $P_A^{AB(B)}$ — давление паров А над составом с избытком В, $P_A^{AB(A)}$ — давление над составом с избытком А, давление P_A^{cr} критическое для образования зародышей вещества А на слое АВ с избытком А. Аналогичным образом определены давления для компонента В — $P_B^{AB(B)}$, P_B^{AB} , $P_B^{AB(A)}$. Эффективные давления атомов P^a определены через потоки атомов в адсорбционный слой следующим образом:

$$k_1 P_{\text{МОС}} - k_{-1} P_X = (2\pi M k T)^{-1/2} P^a$$

где M — масса молекулы МОС или гидрида, остальные величины определены выше при рассмотрении распада МОС. Отсчет давления P^a и соответственно состав слоя, определяемый им, производится от давления над слоем АВ стехиометричного состава.

Ситуации, возникающие при осаждении, отражены в табл. 3. При температуре T_1 гидрид и МОС устойчивы, и осаждается соединение АВ по реакции (1); выше температуры T_1 гидрид или МОС распадается. Если сумма $P_A^a + P_A^{AB}$ меньше $P_A^{AB(A)}$, то будет осаждаться соединение АВ с составом в области существования, но возрастет плотность вакан-

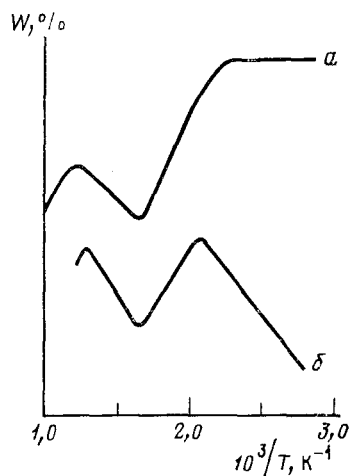


Рис. 4. Зависимости относительной скорости роста сульфида кадмия от температуры: а — конденсация из паров кадмия и серы [181], б — осаждение из паров $CdMe_2$ и продуктов распада диметилсульфида [177]

Связь эффективных давлений с составом АВ и устойчивостью процесса [81]

Температура	Эффективные давления	Состав	Механизм	Устойчивость
$T < T_1$	$P^3 = 0$	АВ	ПК	устойчив
$T_2 > T > T_1$	$P_A^3 + P_A^{AB} < P_A^{AB(A)}$	АВ, вакансии В	ПК	устойчив
	$P_A^3 + P_A^{AB} > P_A^{AB(A)}$	АВ(А)	ПЖТ	неустойчив
	$P_A^3 + P_A^{AB} > P_A^{кр}$	*	ПЖТ	устойчив
$T > T_2$	$P_A^3 + P_A^{AB} < P_A^{AB(A)}$	АВ	ПК	устойчив
	$P_B^3 + P_B^{AB} < P_B^{AB(B)}$	АВ	ПК	устойчив
	$P_A^3 + P_B^{AB} < P_A^{AB(A)}$	АВ(А)	ПК+ПЖТ**	неустойчив
$T > T_2$	$P_B^3 + P_A^{AB} > P_B^{AB(B)}$	АВ (В)	ПК+ПЖТ	неустойчив

* Возможно образование в слое включений элемента А.

** На поверхности слоя протекает реакция между атомами элементов А и В.

сий элемента В. Если $P_A^3 + P_A^{AB}$ больше $P_A^{AB(A)}$, может возникнуть двумерная жидкость элемента А на поверхности и, если $P_A^3 + P_A^{AB(A)} > P_A^{кр}$, то начнется конденсация элемента А. С повышением температуры выше T_2 такие же закономерности будут наблюдаться и для элемента В, но с учетом реакции элемента В с элементом А.

Следует отметить, что режим роста неустойчив при достижении давлениями $P_A^{кр}$ или $P_A^{AB(A)}$ границы образования двумерного конденсата [58]. Механизм зарождения неустойчивости таков: при двумерной конденсации на поверхности зарождается жидкая фаза; на ее поверхности резко возрастают коэффициенты конденсации и реакционного прилипания, что ведет к истощиванию исходных веществ, происходит переход от механизма ПЖТ к ПК, в дальнейшем снова происходит накопление атомов и переход к механизму роста ПЖТ и процесс повторяется. Причина кроется в гистерезисном характере процесса конденсации — испарения при переходе от адсорбции к образованию зародышей жидкой фазы или двумерных конденсатов. На рис. 2 приведен поперечный шлиф образца селенида цинка, осажденного из паров МОС и гидрида. Несмотря на то, что по плоскости образца скорость роста изменялась в два раза (концентрационный клин), частота колебаний состава была постоянна. Это доказывает, что колебания концентрации селена в слое обусловлены коллективным процессом, охватывающим всю поверхность. Колебания подавлялись при понижении давления в реакторе либо при повышении давления паров селеноводорода. При понижении давления росли стехиометричные слои, при повышении давления селеноводорода — слои с избытком селена [85].

Наибольший прогресс достигнут в последние годы в получении слоев селенида цинка. Это широкозонный материал с параметром решетки близким к параметру решетки арсенида галлия. Слои ZnSe получают по реакции ДМЦ или ДЭЦ с парами селеноводорода или диметилселена в потоке газа-носителя или в вакууме при давлениях 0,1 ÷ 5 мм рт. ст. Стутис [64, 182—186] получал слои ZnSe по реакции МОС и гидрида при температуре 300 ÷ 350°С при пониженном давлении H_2 в вертикальном реакторе с пьедесталом, наклоненным под углом 45° к оси потока. Им получены высокосовершенные слои селенида цинка на подложках из арсенида галлия и германия, имеющие четкую краевую полосу в спектре фотолюминесценции и отношение $I_K/I_{\Pi} > 10^3$ (здесь I_{Π} и I_K — интенсивности примесной и краевой фотолюминесценции) [182]. В последующих работах [64, 182] приведены спектры фотолюминесценции, снятые при меньшей плотности возбуждающего излучения; отношение I_K/I_{Π}

для пленок толщиной 4 мкм было больше 50, а для слоев толщиной 0,1 мкм составляло 0,5. Были получены слои ZnSe, легированные алюминием, с удельным сопротивлением до 0,05 Ом·см. Для легирования в поток реагентов вводили пары ТМА [183, 184].

С целью лучшего согласования параметров решетки арсенида галлия и селенида цинка получают слои $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с $x=0,05$, что достигается путем добавки в поток H_2Se паров H_2S . Показано [183], что понижение напряжений на границе $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ —GaAs ведет к увеличению выхода фотолюминесценции слоя. Приведена зависимость x от мольной доли сероводорода в потоке селеноводорода y и получено уравнение, связывающее эти параметры:

$$x = \frac{0,0159y}{1 - y(1 - 0,0159)}$$

Авторами показано, что при изменении x в интервале $0 \div 0,1$ интенсивность краевой полосы постоянна, а интенсивность примесной полосы падает и имеет минимум при $x=0,05$. Это говорит о том, что интенсивность полосы фотолюминесценции при 600 нм связана с плотностью дефектов на границе ZnSe—GaAs. С целью получения слоев ZnSe (p -тип) проведены эксперименты по легированию селенида цинка азотом, фосфором и мышьяком из паров аммиака, фосфина и арсина. Отмечено, что азот дает мелкие уровни в ZnSe, но получить проводящие образцы не удалось [64, 184].

Исследовано осаждение ZnSe из паров МОС и гидрида при атмосферном давлении водорода. В интервале $450 \div 700^\circ$ получены зависимости скорости роста от расходов МОС и гидрида и от температуры [187, 188]. Установлено, что до 560° величина W не зависит от температуры, а выше падает с ростом температуры. С увеличением потока селеноводорода скорость роста слоя падала, при варьировании потока ДЭЦ наблюдался пик скорости осаждения; при отношении потока ДЭЦ к потоку H_2Se , большем 4, рост осуществлялся из адсорбционного слоя, обогащенного цинком. При температуре 520° на границе подложки образовывались включения состава $\text{Ga}_2\text{Se}_3 \cdot 9 \text{ZnSe}$.

Селенид цинка получали по реакции ДЭЦ с диметилселеном [189]. Авторы отмечают, что скорость роста в интервале температур $350 \text{—} 750^\circ$ лимитирует транспорт МОС к подложке, а зависимость W от расхода МОС сходна с обсуждавшимися выше [187]. Сообщается о получении эпислоев ZnSe из смеси $\text{ZnMe}_2\text{—SeEt}_2\text{—H}_2\text{Se—H}_2$ (мольные отношения $0,45 : 9 : 2,9 : 675$). Получены зеркально-гладкие слои ZnSe с низким уровнем напряжений [190]. Эпислои ZnS, ZnSe, ZnO получали по реакции ДМЦ с соответствующими гетероциклическими производными элементов VI группы. Получены монокристаллические слои ZnS и ZnSe на подложках из GaAs (100) и слои ZnO на подложках из сапфира [191]. Основное преимущество при применении гетероциклических производных заключается в возможности их предварительного смешения с парами ДМЦ.

В работах [192—195] исследована возможность изготовления путем осаждения из паров МОС качественного гетероперехода $n\text{—ZnSe—}p\text{—GaAs}$, пригодного для создания электролюминесцентных и оптоэлектронных приборов. Эпитаксиальные слои ZnSe получали по реакции ДЭЦ с селеноводородом, проводимой в вакууме при температурах $300 \div 450^\circ$ и давлении $0,1 \div 5$ мм рт. ст. Для легирования в поток реагентов вводили пары ТМА. В качестве подложек использовали пластины арсенида галлия марки АГП-1 и АГЧЦ, с концентрацией носителей p -типа 10^{19} см^{-3} . Осаждены высокосовершенные слои ZnSe, имеющие бесструктурную полосу краевой фотолюминесценции и зеркально-гладкую поверхность, причем отношение $I_R/I_n > 10^3$ при толщине слоя $0,5 \div 5$ мкм [188, 196]. На этих слоях наблюдали вынужденное излучение [197]. Резонатор получали путем скалывания по плоскостям спайности пластин GaAs с нанесенным на них слоем ZnSe толщиной 6 мкм, без предварительной обработки поверхности. Пороговая плотность оптиче-

ской накачки составляла 50 Вт/см² при 77 К. Генерация получена и при комнатной температуре.

Удельное сопротивление слоев ZnSe (*n*-тип) менялось в пределах $3 \cdot 10^{-3} \div 1$ Ом·см при изменении концентрации носителей *n*-типа в пределах $(2 \cdot 10^{18} \div 10^{16})$ см⁻³. Для изготовления приборов необходимо получение совершенного гетероперехода *n*-ZnSe—*p*-GaAs с низким сопротивлением. Рассмотрение реакций на границе ZnSe—GaAs показало, что в результате взаимодействия паров селеноводорода с поверхностью *p*-GaAs может происходить смещение *p*—*n*-перехода в арсенид галлия, образование на границе изолирующего слоя, формирование структур вида *n*—*p*—*n*—*p*; это было подтверждено в эксперименте [193].

Переходный слой на границе ZnSe—GaAs исследовали методами фотolumинесценции. В спектрах, снятых нормально к поверхности образца, присутствовал пик примесной фотolumинесценции при 600 нм. При наблюдении фотolumинесценции со скола оказалось, что излучение при 600 нм локализовано в области 0,1—0,2 мкм, прилегающей к поверхности арсенида галлия. Так как возбуждающее излучение поглощается в селениде цинка полностью на толщине менее 0,1 мкм, то наблюдение полосы при 600 нм в спектре фотolumинесценции свидетельствует о том, что она возбуждается за счет амбиполярной диффузии носителей. Сопоставление интенсивности полосы примесной фотolumинесценции от участков слоя ZnSe разной толщины позволило измерить диффузионную длину в образцах селенида цинка, которая составила 2,5 мкм при 300 К и более 6 мкм при 77 К [192]. Образование переходного слоя связано с каталитическим распадом селеноводорода на поверхности арсенида галлия. Так, при подаче в реактор паров H₂Se капли селена декорируют поверхность GaAs при 300° [196]. При осаждении ZnSe на GaAs последовательно реализуются два режима: первый — гетероэпитаксия, с каталитическим распадом селеноводорода, при этом растет слой ZnSe с избытком селена, и второй — автоэпитаксия, растет стехиометричный селенид цинка.

В работе [198] осаждением из паров МОС и гидрида в вакууме получены слои селенида цинка толщиной $0,03 \div 0,1$ мкм, в спектре фотolumинесценции которых, в отличие от работы [64], отношение $I_K/I_u \sim 10$, что свидетельствует об отсутствии переходного слоя на границе ZnSe—GaAs. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов исследовали на легированных алюминием до уровня $(10^{16} \div 3 \cdot 10^{18})$ см⁻³ образцах ZnSe. Коэффициент собирания носителей увеличивался с увеличением концентрации носителей; по отношению к числу фотонов, достигших *p*—*n*-перехода, он составлял в области 460—890 нм величину $0,92 \div 1,00$, а при длинах волн, меньших 460 нм, изменялся в пределах 0,2—0,3; это свидетельствует о большой длине амбиполярной диффузии в эпислоях (рис. 5).

Прямая и обратная ветви вольтамперной характеристики аппроксимируются выражениями:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{V}{1,7 kT}\right), \quad i = i_1 \exp[-C(V_0 - V)^{-\frac{1}{2}}]$$

где $i_0 = 10^{-8} \div 10^{-9}$ А/см², $C = 13 \div 14$, $V_0 = 1,30 \div 1,35$ В. Такой вид прямой и обратной ветвей вольтамперной характеристики свидетельствует о том, что преобладающим механизмом протекания тока в данном диоде является туннелирование [199]. Съемка *C*—*V*-характеристик гетероперехода показала, что вблизи границы раздела ZnSe—GaAs существует обедненный носителями слой толщиной 50 нм, который сужается с увеличением концентрации носителей. Были сняты нагрузочные характеристики диода на образцах размером 3×2 мм² без просветляющего покрытия под прямым солнечным излучением AM2 (рис. 6). Ток диода был ограничен сопротивлением контакта, а не сопротивлением растекания; в зависимости от мощности падающего излучения КПД диода менялся от 15 до 18%; рассчитанный с учетом создания просветляющего покрытия КПД составил 18—22% [198].

Проведены работы по получению селенида цинка из паров МОС и гидрида при низких давлениях газа-носителя. Без легирования при температуре осаждения $250 \div 300^\circ$ получены проводящие слои селенида цинка; с повышением температуры осаждения до 370° проводимость падала, что свидетельствует о неконтролируемом легировании слоев при низких температурах осаждения [200—202].

Ряд работ посвящен получению теллурида ртути и тройной системы $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [203—206]. Основная сложность в получении этой системы — высокое давление паров ртути над составами, обогащенными ртутью, что ограничивает сверху температуру осаждения величиной

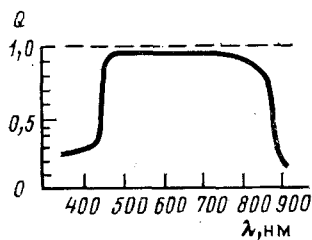


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости квантовой эффективности Q гетероперехода $p\text{-GaAs}-n\text{-ZnSe}$ от длины волны света [198]

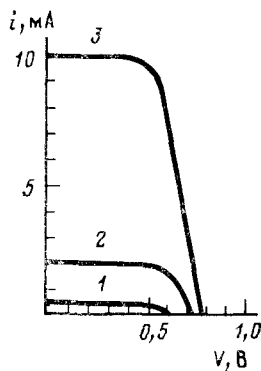


Рис. 6

Рис. 6. Наружные характеристики диода на основе $\text{ZnSe}-\text{GaAs}$ при различной мощности солнечного излучения, равной $0,4 \text{ МВт/см}^2$ (1), 180 МВт/см^2 (2), 900 МВт/см^2 (3) [198]

$400\text{--}420^\circ$ и требует быстрого охлаждения подложки с полученным эпислоем при окончании осаждения. Для осаждения используют смесь паров $\text{Hg}-\text{CdMe}_2-\text{TeMe}_2-\text{H}_2$, транспортируемую потоком водорода в зону осаждения. В качестве подложек используют пластины CdTe , ориентированные гранями (100), (110) или (111); температура осаждения $350 \div 410^\circ$. Отмечено, что на границе пленка — CdTe образовывался переходный слой толщиной $0,4 \text{ мкм}$, обусловленный диффузией ртути в подложку. С увеличением x наблюдали резкое изменение морфологии поверхности слоев: при $x < 0,2$ поверхность была образована нерегулярными ступенями с трещинами глубиной до 10 мкм ; при $x > 0,2$ поверхность становилась зеркально-гладкой. Слои с избытком теллура имели n -тип проводимости, с избытком ртути p -тип проводимости. Проводимость слоев определялась расходом паров ртути в реактор, скорость осаждения увеличивалась с ростом температуры.

Относительно небольшое число работ посвящено получению эпислоев соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Осаждение проводят, используя реакцию алкилов элементов IV группы с сероводородом, селеноводородом или алкилами теллура в потоке газа-носителя (водорода). Температура осаждения эпитаксиальных слоев составляла 550° для SnS , 500° для SnSe , 625° для SnTe , 550° для PbS и PbSe , 500° для PbTe , $550 \div 625^\circ$ для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [52].

При более низких температурах соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ можно получать при термораспаде биметаллорганических соединений, содержащих связь металл — халькоген [70—72]; при этом процесс осаждения бинарного соединения идентичен процессу осаждения простого соединения, например, кремния или германия. Процесс значительно упрощается, так как исключена стадия смешения компонентов, что позволяет стабилизировать стехиометрический состав слоя по всей площади подложки. Данные по получению эпитаксиальных слоев соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ из паров

Таблица 4

Биметаллорганические соединения, применяемые для получения соединений $A^{IV}B^{VI}$ [70—72]

Соединение	$T, ^\circ C$	Твердые продукты	Газообразные продукты
$(RS)_4Si$	500—600	SiS_2	SR_2
$(CH_3S)_2Cd$	400	CdS	SMe_2
$(R_3Ge)_2Hg$	400	Ge	$C_1—C_4$ (газ)
$Et_3SiTeGeEt_3$	450	GeTe	$TeEt_2$, EtH
$(Et_3Ge)_2Te$	450	GeTe	$GeEt_4$, $TeEt_2$
$(Et_3Ge)_2S$	450	GeS	$GeEt_4$
$Et_3GeTeEt$	450	GeTe	$GeEt_4$, $TeEt_2$
$(Et_3Sn)_2S$	350	SnS	$SnEt_4$
$(Et_3Sn)_2Te$	300	SnTe	$SnEt_4$, $SnEt_3H$
$Et_3SnTeEt$	400	SnTe	$TeEt_2$, $SnEt_4$

биметаллорганических соединений приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, температура осаждения слоев ниже, чем при использовании смеси паров МОС и гидроида.

* *
*

Таким образом, осаждение из паров МОС широко применяется для создания микро- и оптоэлектронных приборов с рекордными параметрами. Быстро разрабатываются и внедряются в практику новые методы осаждения эпитаксиальных слоев, расширяется ассортимент МОС, применяемых в технологии, идет поиск новых соединений. Наряду с этим, теория процесса осаждения эпитаксиальных слоев бинарных соединений развивается медленно (на 150÷200 технологических работ приходится менее одной работы по исследованию механизма процесса), что сдерживает внедрение методов осаждения эпитаксиальных слоев из паров МОС в промышленность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ипатьев В. Н., Разуваев Г. А., Богданов И. Ф. ЖРФХО, 1929, т. 61, с. 1971.
2. Paneth F., Hoferditz W. Z. Electrochem., 1929, v. 62, p. 1335.
3. Paneth F., Herzfeld K. Ibid., 1931, v. 37, p. 577.
4. Paneth F., Loleibit H. J. Chem. Soc., 1935, p. 341.
5. Paneth F., Hoferditz W., Wusch A. Ibid., 1935, p. 372.
6. Paneth F., Lautsch W. Ber., 1931, v. 64, p. 2702.
7. Разуваев Г. А., Coton M. M. Ibid., 1933, v. 66B, p. 854.
8. Разуваев Г. А., Coton M. M. Ibid., 1933, v. 66B, p. 1210.
9. Разуваев Г. А., Coton M. M. Ibid., 1933, v. 66B, p. 1213.
10. Разуваев Г. А., Галиуллина Р. Ф., Петухов Г. Г. Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 3.
11. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Галиуллина Р. Ф., Шабанова И. Н. Там же, 1964, т. 34, с. 3812.
12. Галиуллина Р. Ф. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1968.
13. Разуваев Г. А., Панкратова В. Н. Журн. общ. химии, 1966, т. 36, с. 1702.
14. Разуваев Г. А., Панкратова В. Н., Боброва А. М. Там же, 1968, т. 38, с. 3127.
15. Панкратова В. Н. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1968.
16. Разуваев Г. А., Дружков О. Н., Жильцов С. Ф., Петухов Г. Г. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 174.
17. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Каплин Ю. А., Кудрявцев Л. Ф. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 371.
18. Разуваев Г. А., Дружков О. Н., Жильцов С. Ф., Петухов Г. Г. Там же, 1965, т. 163, с. 119.
19. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Каплин Ю. А., Дружков О. Н. Там же, 1960, т. 135, с. 342.
20. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Каплин Ю. А., Дружков О. Н. Там же, 1963, т. 152, с. 1122.
21. Разуваев Г. А., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Кочетихина К. Г., Пестеров Ф. А. Там же, 1969, т. 188, с. 607.

22. Кочетихина К. Г. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1970.
23. Кочетихина К. Г., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А. Журн. общ. химии. 1970, т. 40, с. 1273.
24. Разуваев Г. А., Домрачев Г. А., Кочетихина К. Г. Там же, 1969, т. 39, с. 1106.
25. Разуваев Г. А., Домрачев Г. А., Кочетихина К. Г., Гончаров В. А. Там же, 1970, т. 40, с. 325.
26. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Щепеткова О. А. Там же, 1961, т. 31, с. 3762.
27. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Дергунов Ю. М., Вышинский Н. Н. Там же, 1961, т. 31, с. 1712.
28. Домрачев Г. А., Разуваев Г. А. Там же. 1970, т. 40, с. 327.
29. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Вышинский Н. Н. Там же, 1960, т. 30, с. 4099.
30. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Вышинский Н. Н. Там же, 1959, т. 29, с. 3662.
31. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Вышинский Н. Н. Там же, 1960, т. 30, с. 967.
32. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Вышинский Н. Н. Там же, 1960, т. 30, с. 1310.
33. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Щербаков В. И., Дружков О. Н., Жильцов С. Ф. Там же, 1967, т. 37, с. 1516.
34. Степовик Л. П. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1966.
35. Домрачев Г. А., Жук Б. В., Хамылов В. К., Нестеров Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 339.
36. Жук Б. В., Хамылов В. К., Нестеров Б. А., Каверин Б. С., Домрачев Г. А. Там же, 1977, т. 233, с. 862.
37. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Титов В. А., Дружков О. Н. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 481.
38. Burg A. B., Grant L. R. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1.
39. Didchenko R., Alix J. E., Toeniskoeetter R. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 14, p. 35.
40. Harrison B. C., Tompkins E. H. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 951.
41. Manasevit H. M. Appl. Phys. Letters, 1968, v. 12, p. 156.
42. Manasevit H. M. J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 1725.
43. Manasevit H. M. Met. Trans., 1970, v. 1, p. 623.
44. Thorsen A. C., Manasevit H. M. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 99.
45. Thorsen A. C., Manasevit H. M. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2519.
46. Manasevit H. M., Simpson W. I. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 647.
47. Manasevit H. M., Erdman F. M., Simpson W. I. Ibid., 1971, v. 118, p. 1864.
48. Manasevit H. M., Simpson W. I. Ibid., 1973, v. 120, p. 135.
49. Manasevit H. M., Simpson W. I. Ibid., 1971, v. 118, p. 644.
50. Менцер А. Н., Грибов Б. Г., Пашинкин А. С., Зиновьев К. Ф. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 881.
51. Manasevit H. M. J. Crystal Growth, 1972, v. 13, p. 306.
52. Manasevit H. M., Simpson W. I. J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, p. 444.
53. Пат. ФРГ 2102582 (1972); С. А., 1972, v. 76, 51360.
54. Пат. ФРГ 2034384 (1972); С. А., 1972, v. 76, 78419.
55. Пат. Великобритания 1319560 (1973); С. А., 1973, v. 79, 84822.
56. Пат. США 4066481 (1978); С. А., 1978, v. 88, 82230.
57. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
58. Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В., Каверин Б. С., Козыркин Б. И., Мельников В. В., Суворова О. Н. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981.
59. Wang C. C. In: Heteroepitaxial Semiconductors for Electronics Devices. Heidelberg—Berlin: Springer Verlag, 1982, p. 106.
60. Dupuis R. D. Czechosl. J. Phys., 1980, v. B30, p. 288.
61. Manasevit H. M. J. Crystal Growth, 1981, v. 55, p. 1.
62. Stringfellow G. B. Ibid., 1981, v. 55, p. 42.
63. Balk P., Veuhojf E. Ibid., 1981, v. 55, p. 35.
64. Stutius W. Ibid., 1982, v. 59, p. 1.
65. Millin J. B., Irvine S. J. C., Ashen D. J. Ibid., 1981, v. 55, p. 92.
66. Shlyer D. J., Ring M. A. J. Organomet. Chem., 1976, v. 114, p. 9.
67. Скачков Б. К., Козыркин Б. И., Грибов Б. Г., Соколов Е. Б. В кн.: II Всесоюз. совещ. по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. М.: Наука, 1977, с. 125.
68. Хамылов В. К., Домрачев Г. А., Ломакова И. В., Бычков В. Т. Там же, с. 37.
69. Хамылов В. К., Домрачев Г. А., Ломакова И. В., Бычков В. Т. Там же, с. 38.
70. Каверин Б. С., Хамылов В. К., Домрачев Г. А. Там же, с. 40.
71. Домрачев Г. А., Хамылов В. К., Нестеров Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2804.
72. Пат. США 4141778 (1977); С. А., 1977, v. 87, 160314.
73. Чаров А. И. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 35.
74. Осаждение из газовой фазы/Под ред. Пауэлла К., Оксли Дж., Блочера Дж. М.: Атомиздат, 1970.
75. Duchetm J. P., Bonnet M., Koelsch F., Huyghe D. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 126, p. 1134.
76. Теренин А. Н. Избранные труды, Т. 3. Л.: Наука, 1975, с. 282.

77. Домрачев Г. А., Жук Б. В., Кулешов В. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 103.
78. Трусов Д. Н., Чернов А. А. Кристаллография, 1979, т. 24, с. 11.
79. Жук Б. В., Зленко А. А., Кулешов В. Г., Лазарев А. И., Хамылов В. К. Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, с. 1132.
80. Девятых Г. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В., Каверин Б. С., Лазарев А. И., Хамылов В. К., Чурбанов М. Ф. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 1403.
81. Жук Б. В., Зленко А. А., Лазарев А. И., Кулешов В. Г., Хамылов В. К., Семенов Н. М. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 122.
82. Кудрявцева Р. В., Каверин Б. С., Коротышева Е. Е., Жук Б. В., Громов П. И., Лазарев А. И. Там же, с. 183.
83. Жук Б. В., Хамылов В. К., Кулешов В. Г., Лазарев А. И. В кн.: МОС для получения металлических и окисных покрытий. Тез. докл. М.: Наука, 1980, с. 100.
84. Жук Б. В., Хамылов В. К., Кулешов В. Г., Лазарев А. И. Там же, с. 125.
85. Жук Б. В., Хамылов В. К., Каверин Б. С., Домрачев Г. А. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 7, с. 112.
86. Авт. свид. СССР 1001234 (1982); Бюл. изобр., 1982, № 8, с. 261.
87. Жук Б. В., Хамылов В. К., Разов Е. Н., Коровина Е. Ю. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 46.
88. Девятых Г. Г., Жук Б. В., Зленко А. А., Коровина Е. Ю., Разов Е. Н., Хамылов В. К., Чурбанов М. Ф. Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер., 1983, т. 19, с. 2048.
89. Veuhoff E., Lüth H. J. Crystal. Growth., 1981, v. 55, p. 30.
90. Chang C. J., Su Y. Y., Lee M. K., Chen L. G., Hoang H. Ibid., 1981, v. 55, p. 24.
91. Stringfellow G. B. Appl. Phys. Letters, 1979, v. 34, p. 794.
92. Hersee S. D., Di Forte-Poisson M. A., Baldy H., Duchemin J. P. J. Crystal. Growth, 1981, v. 55, p. 53.
93. Laurence G., Holtier F., Hallais J. Ibid., 1981, v. 55, p. 198.
94. Nakanisi T., Udogawa T., Tanaka A., Kamei K. Ibid., 1981, v. 55, p. 255.
95. Жук Б. В., Кулешов В. Г. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 2899.
96. Кулешов В. Г., Жук Б. В., Ломакова И. В. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 40.
97. Шевердина Н. И., Кочешков К. А. В кн.: Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий. М.: Наука, 1964, с. 14.
98. Почекутова Т. С., Жук Б. В., Хамылов В. К., Домрачев Г. А. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 132.
99. Жук Б. В., Хамылов В. К., Разов Е. Н., Коровина Е. Ю. Там же, с. 46.
100. Evershteyn F. C., Severin P. J., Brekel C. H. D., Peek H. I. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 925.
101. Сахаров Б. А., Янин В. П., Мочалов В. А., Юшков Ю. В., Смирнов В. А., Мельникова И. В. В кн.: Труды Гиредмета, 1974, № 41, с. 223.
102. Bekman S., Ban V. S., Goldsmith N. In: Heteroepitaxial Semiconductors for Electronics Devices. Heidelberg — Berlin: Springer Verlag, 1982, p. 264.
103. Van den Brekel C. H. J., Jansen A. K. J. Crystal Growth, 1978, v. 43, p. 364.
104. Van den Brekel C. H. J., Jansen A. K. Ibid., 1978, v. 43, p. 370.
105. Van den Brekel C. H. J., Jansen A. K. Ibid., 1978, v. 43, p. 488.
106. Жук Б. В., Хамылов В. К., Разов Е. Н. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 123.
107. Мельников В. В., Домрачев Г. А., Фукин К. К. Труды по химии и химической технологии (Горький), 1969, № 3(24), с. 179.
108. Мельников В. В., Домрачев Г. А., Фукин К. К. Там же, 1969, № 3(24), с. 183.
109. Мельников В. В., Домрачев Г. А., Фукин К. К. Там же, 1969, № 3(24), с. 190.
110. Мельников В. В., Домрачев Г. А., Фукин К. К., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 395.
111. Мельников В. В., Максимов Г. А., Каверин Б. С., Домрачев Г. А., Ларин Н. В., Девятых Г. Г. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 929.
112. Жук Б. В., Хамылов В. К., Разов Е. Н., Лазарев А. И. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 125.
113. Алмазов Г. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1980.
114. Фролов И. А., Болдыревский П. Б., Козейкин Б. В., Соколов Е. Б. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер., 1977, т. 13, с. 773.
115. Duchemin J. P., Bonnet M., Koelsch F., Huyeng D. Rev. Tech. Thomson-CSF, 1977, v. 9, p. 685.
116. Hallais J. P. Acta Electron., 1978, v. 21, p. 129.
117. Duchemin J. P., Bonnet M., Beuchet G., Koelsch F. Inst. Phys. Conf. Ser., 1979, v. 45, p. 10.
118. Грибов Б. Г., Козыркин Б. И., Зорина Е. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 350.
119. Chu T. L., Kelm R. W. J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, p. 995.
120. Arnold H., Biste L., Bolze D., Eochorn G. Kristal Techn., 1976, B. 11, S. 17.
121. Ban V. S. J. Crystal Growth, 1972, v. 17, p. 19.
122. Petzke W. I., Zehe A. Kristall Techn., 1975, B. 10, S. 135.

123. Andrews J. E., Littlejohn M. A. J. *Electrochem. Soc.*, 1975, v. 122, p. 1273.
124. Renz H., Wedlein J., Benz K. W. *Electron. Letters*, 1980, v. 16, p. 228.
125. Zaouk A., Salvétat E., Sakaya J., Maury F., Constant G. J. *Crystal Growth*, 1981, v. 55, p. 135.
126. Zaouk A., Lebugle A., Constant G. *Ibid.*, 1981, v. 55, p. 415.
127. Maury F., Combes M., Constant G., Carles R., Renucci J. B. *J. Phys. Colloq.*, 1982, v. C1, p. 347.
128. Zaouk A., Constant G. *Ibid.*, 1982, v. C5, p. 421.
129. Maury F., Constant G. J. *Cryst. Growth*, 1983, v. 62, p. 568.
130. Hurle P. T. J., Millin J. B. In: *Crystal Growth*/Ed. by Reiser H. S. N. Y.: Pergamon Press, 1967, p. 241.
131. Пашилкин А. С., Малкова А. С., Федоров В. А., Родионов А. В., Свзгиников Ю. И. *Изв. АН СССР. Сер. неорганич. матер.*, 1978, т. 4, с. 13.
132. Гарба Л. С., Слепнев Ю. В., Саламатин Б. А. *Электронная техника. Материалы*. 1976, сер. 6, вып. 10, с. 67.
133. Слепнев Ю. В., Бурдина Е. С., Саламатин Б. А., Козыркин Б. И. В кн.: II Всесоюз. совещ. по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. Тез. докл. М.: Наука, 1977, с. 53.
134. Cooper C. B., Ludowise M. J., Aebi V., Moon R. L. *J. Electron. Mater.*, 1980, v. 9, p. 299.
135. Tromson-Carli A., Gibart P. J. *Crystal Growth*, 1981, v. 55, p. 125.
136. Cooper C. B., Saxena R. R., Ludowise M. J. *Electron. Letters*, 1980, v. 16, p. 892.
137. Cooper C. B., Saxena R. R. *J. Electron. Mater.*, 1982, v. 11, p. 1001.
138. Stringfellow G. B., Cherng M. J. *J. Crystal Growth*, 1983, v. 64, p. 43.
139. Иванютин Л. А., Арендаренко А. А., Соколов Е. Б., Слепнев Ю. А., Щетинина Ю. В., Столярова М. А. *Изв. АН СССР. Сер. неорганич. матер.*, 1980, т. 16, с. 18.
140. Nishizawa J., Kurabayashi T. J. *Electrochem. Soc.*, 1983, v. 130, p. 413.
141. Gregory P. E., Borden P. G., Ludowise M. J., Owen R. J., Kaminar N., Larue R. A., Boettcher R. J. *Solar Cells*, 1982, v. 6, p. 10.
142. Ludowise M. J., Larue R. A., Borden P. G., Gregory P. E., Dietze W. T. *Appl. Phys. Letters*, 1982, v. 41, p. 550.
143. Nobuhara H., Sakai S., Umeno M. *Japan. J. Appl. Phys., Part I*, 1982, v. 21, p. 89.
144. Saxena R. R., Aebi V., Cooper C. B., Ludowise M. J., Vander Plas H. A., Cairns E. R., Maloney T. J., Borden P. G., Gregory P. E. *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 51, p. 4501.
145. Bass S. J., Griffijths R. J. M., Prentice T. R. R. S. R. E. *Newsl. Res. Rev.*, 11, 1978, № 8, p. 5.
146. Dupuis R. D., Daukus P. D. *J. Appl. Phys. Letters*, 1978, v. 33, p. 724.
147. Ohata K., Terao H., Sunakawa H., Takayama Y. *Japan. J. Appl. Phys., Part I*, 1983, v. 22, p. 365.
148. Iwamoto T., Mori K., Mizuta M., Kikimoto H. *Ibid.*, Part II, 1983, v. 22, p. 191.
149. Kazeghi M., Hirtz J. P., Larivan J. P., Blondeau R., Gremoux B., Duchemin J. P. *Electron. Letters*, 1981, v. 17, p. 597.
150. Whiteley J. S., Ghandhi S. K. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, v. 130, p. 1191.
151. Duchemin J. P., Hirtz J. P. *J. Crystal. Growth*, 1981, v. 55, p. 64.
152. Cooper C. B., Ludowise M. J., Aebi V., Moon R. L. *Electron. Letters*, 1980, v. 16, p. 20.
153. Yoshino J., Iwamoto T., Kikimoto H. *Japan. J. Appl. Phys. Part I*, 1981, v. 20, p. L290.
154. Morita M., Uesugi N., Isogai S., Tsubouchi K. *Ibid.*, 1981, v. 20, p. 17.
155. Morita M., Isogai S., Shimizu N., Mikoshiba N. *Ibid.*, 1981, v. 20, p. L173.
156. Rensch U., Eichorn G. *Phys. Stat. Solid, A*, 1983, v. 77, p. 195.
157. Mori Y., Sato H., Ikeda M., Matsuda O., Kaneko K., Watanabe N. *Japan. J. Appl. Phys., Part II*, 1982, v. 21, p. 433.
158. Coleman J. J., Dapkus P. D., Holonyak N. Jr., Laidig W. D. *Appl. Phys. Letters*, 1981, v. 38, p. 8946.
159. Khan M. A., Skogman R. A., Schulze R. G., Gershenzon M. *Ibid.*, 1983, v. 43, p. 492.
160. Shastry S. K., Ghandhi S. K. *J. Crystal. Growth*, 1983, v. 61, p. 458.
161. Kraeutle H., Roehle H., Escobosa A., Beneking M. J. *Electron. Mater.*, 1983, v. 12, p. 215.
162. Reep D. H., Ghandhi S. K. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, v. 130, p. 725.
163. Segui Y., Carrere F., Bui A. *Thin Solid Films*, 1982, v. 92, p. 303.
164. Carrere F., Segui Y., Morel B. *Inst. Chim.*, 1983, № 234, p. 7.
165. Pande K. P., Reep D., Srivastava A., Tiwari S., Borrego J. M., Ghandhi S. K. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, v. 129, p. 300.
166. Pande K. P. *Ibid.*, 1984, v. 131, p. 1357.
167. Coleman J. J., Dapkus P. D., Thompson D. E., Clark D. R. *J. Crystal Growth*, 1981, v. 55, p. 207.
168. Георгобиани А. Н. *Успехи физ. наук*, 1974, т. 113, с. 129.
169. Wright P. J., Griffijths R. J. M., Cockayne B. J. *Crystal Growth*, 1984, v. 66, p. 26.
170. Баев А. К., Соколовский А. К. В кн.: *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука. 1983. с. 43.*
171. Дягилева Л. М., Диденкулова И. И., Цыганова Е. И., Александров Ю. А., Галиуллина Р. Ф. Там же, с. 43.
172. Фаерман В. И., Агафонов И. Л., Дягилева Л. М., Александров Ю. А. Там же, с. 44.

173. Дягилева Л. М., Диденкулова И. И., Александров Ю. А., Демарин В. Т. Там же, с. 118.
174. Попов В. П., Дягилева Л. М., Минкина В. Г., Диденкулова И. И. Там же, с. 118.
175. Шоу Д. У. В кн.: Рост кристаллов, т. 1/Под ред. Гудмана К. М.: Мир, 1977, с. 11.
176. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1978.
177. Кузнецов П. И., Шемет В. В., Один И. Н., Новоселова А. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 879.
178. Шемет В. В., Якушева Г. Г. Заводск. лабор., 1981, № 2, с. 15.
179. Кузнецов П. И., Дворянкин В. Ф., Шемет В. В., Один И. Н., Поротиков А. П., Новоселова А. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 115.
180. Кузнецов П. И., Журавлева Л. А., Шемет В. В., Скорбун С. Д., Один И. Н., Новоселова А. В. Там же, 1984, т. 275, с. 1100.
181. Калинин И. П., Алесковский В. Б., Симашкевич А. В. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{IV}B^{VI}$. Л.: ЛГУ, 1978.
182. Stutius W. Appl. Phys. Letters, 1978, v. 33, p. 656.
183. Stutius W. J. Electron. Mater., 1981, v. 10, p. 95.
184. Stutius W. Appl. Phys. Letters, 1981, v. 38, p. 352.
185. Stutius W. Ibid., 1982, v. 40, p. 246.
186. Ponce F. A., Stutius W., Werthen J. G. Thin Solid Films, 1983, v. 104, p. 133.
187. Blanconnier P., Horglet J. F., Jean-Louis A. M. Ibid., 1978, v. 55, p. 375.
188. Blanconnier P., Horglet J. F., Jean-Louis A. M., Sermage B. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 6895.
189. Wright P. J., Cockayne B. J. Crystal Growth, 1982, v. 59, p. 148.
190. Sritharan S., Jones K. A. Ibid., 1984, v. 66, p. 231.
191. Wright P. J., Griffiths R. J. M., Cockayne B. Ibid., 1984, v. 66, p. 26.
192. Зленко А. А., Жук Б. В., Коровина Е. Ю., Разов Е. Н., Хамылов В. К., Шипуло Г. П. В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 175.
193. Жук Б. В., Зленко А. А., Лазарев А. И. Там же, с. 175.
194. Зленко А. А., Жук Б. В., Хамылов В. К., Разов Е. Н., Лазарев А. И. Там же, с. 181.
195. Жук Б. В., Хамылов В. К., Каверин Б. С., Нестеров Б. А., Громов П. И., Садиков Г. В., Разов Е. Н. Там же, с. 176.
196. Жук Б. В., Хамылов В. К., Коровина Е. Ю., Садиков Г. В., Сидоров В. А. Там же, с. 173.
197. Джалалов Х. А., Жук Б. В., Зленко А. А., Разов Е. Н., Хамылов В. К., Шипуло Г. П. Краткие сообщения по физике, 1983, № 1, с. 22.
198. Девярых Г. Г., Жук Б. В., Зленко А. А., Прохоров А. М., Хамылов В. К., Шипуло Г. П. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, вып. 2, с. 118.
199. Шарма Б. Л., Пуррохит Р. Н. Полупроводниковые переходы. М.: Сов. радио, 1979.
200. Yoshikawa A., Tanaka K., Yamaga S., Kosai H. Japan. J. Appl. Phys., Part II, 1984, v. 23, p. 424.
201. Yoshikawa A., Tanaka K., Yamaga S., Kosai H. Ibid., 1984, v. 23, p. 388.
202. Yoshikawa A., Tanaka K., Yamaga S., Kosai H. Ibid., 1984, v. 23, p. 360.
203. Fujita S., Matsuta Y., Sasaki A. Ibid., 1984, v. 23, p. 360.
204. Millin J., Irvine J. J. C. J. Phys. D., 1981, v. 14, p. L149.
205. Millin J., Irvine J. J. C. J. Vacuum Sci. Techn. 1982, v. 21, p. 1788.
206. Hoke W. E., Trachewski R. J. Appl. Phys., 1983, v. 54, p. 5087.

Институт химии
АН СССР, Горький