

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592:548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ [100]

Проведено исследование свойств нелегированных и легированных крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] с целью использования их в качестве материала для подложек при создании ИК фотоприемных устройств нового поколения. Установлено, что неоднородность электрических свойств в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида индия, ориентированных в направлении [100], не превышает 10–16 %. Средняя плотность дислокаций в этих монокристаллах составляет $7,0 \cdot 10^1 \text{ см}^{-2}$, и распределение их по диаметру пластин с ориентацией (100) гораздо более равномерно, чем в пластинах с ориентацией (211). Проведено исследование микроструктуры сильнолегированных теллуrom монокристаллов антимонида индия. Установлено, что средняя плотность дислокаций в них не превышает значения $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Введение теллура в количестве, обеспечивающем концентрацию основных носителей более $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, приводит к появлению включений второй фазы. Показано, что в образцах с концентрацией носителей $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ величина оптического пропускания в интервале длин волн 3–5 мкм составляет не менее 40 %.

Ключевые слова: антимонид индия, монокристалл, Чохральский, дефекты, оптическое пропускание, неоднородность.

© 2012 г. В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, Г. П. Колчина, М. В. Меженный*, В. Я. Резник*
ОАО «Гиредмет»
*ГНУ «ИХПМ»

Введение

Антимонид индия является одним из наиболее востребованных материалов для изготовления линейных и матричных фотоприемников, работающих в спектральном диапазоне длин волн 3–5 мкм [1]. Создание матричных фотоприемников с постоянно увеличивающимся числом элементов, а также появление качественно новых монокристаллов с оптическим сканированием выдвигает требования по увеличению диаметра используемых монокристаллов и сохранению при этом их высокого структурного совершенства и однородности электрофизических свойств [2, 3]. Кроме того, в настоящее время антимонид индия находит широкое применение в транзисторах, используемых в приборах цифровой техники [4].

В последнее время возрос интерес к монокристаллам InSb, легированным теллуrom до концентраций, близких к пределу растворимости этой примеси ($\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), в связи с существенным увеличением в таком материале оптического пропускания в интервале длин волн 3–5 мкм (эф-

фект Бурштейна—Мосса). Использование таких кристаллов в качестве оптически прозрачных подложек в гомоэпитаксиальных структурах InSb позволяет создать малоразмерные фотодиоды в матричном исполнении с почти предельными фотоэлектрическими параметрами при засветке со стороны подложки [5–7]. Как правило, наращивание гомоэпитаксиальных слоев антимонида индия проводят на подложки, ориентированные в кристаллографической плоскости (100). Очевидно, что с экономической точки зрения рационально выращивать монокристаллы в кристаллографическом направлении [100], которое, помимо этого, в других соединениях $A^{III}B^V$ (GaSb, GaAs, InAs) обеспечивает более высокое совершенство структуры [8].

Цель работы — разработка способа получения крупногабаритных (диаметром не менее 60 мм) нелегированных и сильнолегированных теллуrom монокристаллов антимонида индия методом Чохральского в направлении [100], а также изучение их электрофизических и структурных свойств.

Экспериментальная часть

В настоящее время на мировом рынке предлагаются пластины антимонида индия диаметром 2—4 дюйма (1 дюйм = 2,54 см) с ориентацией (100). Фирма Firebird Technologies Inc. (Канада) [9] выпускает пластины в широком диапазоне концентраций основных носителей заряда ($1 \cdot 10^{14}$ — $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при 77 К) с плотностью дислокаций менее 10^2 см⁻². Однако, судя по представленным рекламным материалам, предлагаемые пластины ориентации (100) вырезают из монокристаллов, выращенных в направлении [211]. Такая технология является нерациональной, так как приводит к большим потерям материала при изготовлении пластин.

Стабильность роста монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [211] достигается за счет создания осевого градиента температуры на фронте кристаллизации ~ 10 — 15 К/см. Получение монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [100] при использовании таких градиентов в течение длительного времени считалось практически невозможным вследствие нестабильного роста, связанного с выпуклым в расплав фронтом кристаллизации [10].

Использование теплового узла модифицированной «облегченной» конструкции позволило достичь осевого градиента температуры на фронте ~ 30 К/см. При удалении от фронта кристаллизации он монотонно уменьшается и на конце цилиндрической части (на расстоянии 6 см от фронта кристаллизации) достигает 10 К/см. Прогиб фронта кристаллизации на оси слитка при использовании модифицированного теплового узла уменьшается до 2 мм (в сторону расплава), а сам фронт приобретает W-образный характер.

Монокристаллы антимонида индия получали в двухстадийном процессе в условиях статического вакуума. На первой стадии процесса проводили синтез и выращивание поликристаллического антимонида индия на затравку. На второй стадии из полученного поликристалла методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] выращивали монокристалл с заданными свойствами. Выращенные кристаллы подвергали посткристаллизационной термообработке в установке для выращивания. Вес полученных монокристаллов составлял ~ 2000 г, диаметр монокристаллов варьировали в диапазоне 60—70 мм.

Образцы для исследования вырезали перпендикулярно к оси роста из верхней и нижней части слитка. Отрезанные шайбы шлифовали и подвергали химическому травлению сначала в полирующем травителе СР-4, а затем в селективном травителе состава $\text{HCl}_{\text{конц}} : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$ (время травления 5 мин) [11].

Распределение плотности дислокаций контролировали с помощью оптической микроскопии в режиме контраста по Номарскому. Измерения электрофизических параметров (концентрация и подвижность носителей заряда) выполняли методом Ван дер Пау при температуре 77 К для нелегированных монокристаллов и при 300 К для сильнолегированных. Из пластин нелегированного антимонида индия вырезали образцы в форме параллелепипедов размером $30 \times 4 \times 2$ мм³, которые использовали для исследования электрической неоднородности полученных монокристаллов.

Оценку электрической неоднородности нелегированных монокристаллов антимонида индия проводили по удельному сопротивлению с помощью однозондового потенциального метода [12] с разрешением 100 мкм при 77 К и случайной погрешностью определения неоднородности ± 20 % от измеряемой величины. Для оценки электрической неоднородности рассчитывали значение коэффициента вариации δ , характеризующего величину отклонения удельного сопротивления образца ρ от среднего значения сопротивления $\rho_{\text{ср}}$ и равного $\delta = 1/\rho_{\text{ср}}[\sum(\rho - \rho_{\text{ср}})^2/(N - 1)]^{1/2}$, где N — число измеренных точек. Значения коэффициентов вариации для микро- и макро-неоднородности были рассчитаны, исходя из экспериментально полученных значений периодичности неоднородности электрического сопротивления в исследованных образцах.

Исследования оптического пропускания пластин сильнолегированного антимонида индия проводили путем измерения коэффициента пропускания, определяемого как отношение интенсивности излучения, прошедшего через образец, к интенсивности излучения, падающего на образец. Измерения проводили на спектрофотометре Perkin Elmer 983G с погрешностью, не превышающей 1,0 %.

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлен внешний вид нелегированного монокристалла антимонида индия диаметром 62—64 мм и длиной 120 мм, выращенного в кристаллографическом направлении [100]. Очевидно, что такая форма монокристалла наиболее рациональна при резке слитка на пластины для изготовления



Рис. 1. Внешний вид нелегированного монокристалла антимонида индия диаметром 62—64 мм, выращенного в кристаллографическом направлении [100]

подложек и свидетельствует о том, что режимы его получения являются оптимальными.

В табл. 1 приведены результаты электрофизических измерений и значения средней плотности дислокаций в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100].

Результаты измерений показали, что значения электрофизических параметров крупногабаритных нелегированных монокристаллов антимида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100], находятся на уровне аналогичных параметров монокристаллов, полученных по стандартной технологии в кристаллографическом направлении [211] диаметром до 40 мм (концентрация электронов $n = 8 \cdot 10^{13} \div 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, проводимость электронов $\mu = (5,0 \div 3,0) \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К). Как свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 1, средняя плотность дислокаций в монокристаллах диаметром до 70 мм, выращенных в кристаллографическом направлении [100], не превышает $2,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. В то же время в монокристаллах диаметром ≤ 40 мм, полученных в кристаллографическом направлении [211], средняя плотность дислокаций составляет не менее $5,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ [13].

На рис. 2 представлено распределение плотности дислокаций по диаметру нелегированных монокристаллов антимида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [211] и [100]. Как следует из приведенных на рис. 2 результатов, распределение плотности дислокаций по диаметру пластин с ориентацией (100) гораздо более равномерное, чем в

Таблица 1

Электрофизические параметры и средняя плотность дислокаций в нелегированных монокристаллах антимида индия, выращенных в направлении [100]

№ слитка	Диаметр, мм	Концентрация электронов (77 К), 10^{14} см^{-3}	Подвижность электронов, (77 К), $10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Плотность дислокаций, 10^1 см^{-2}
1: верх	60,3	0,85	5,6	6,0
1: низ	63,5	5,0	4,0	8,3
2: верх	63,8	0,88	5,8	7,1
2: низ	67,2	5,3	4,2	8,3
3: верх	65,2	1,5	5,0	5,3
3: низ	68,5	10,0	0,32	6,9
4: верх	62,0	1,6	5,2	7,0
4: низ	65,8	9,6	3,5	9,2
5: верх	68,5	1,5	5,8	8,0
5: низ	70,2	12,0	3,0	8,5
6: верх	65,2	3,0	4,8	6,4
6: низ	68,0	9,0	4,0	7,5

пластинах с ориентацией (211), в которых оно имеет выраженный W-образный характер.

В табл. 2 приведены результаты оценки неоднородности удельного сопротивления δ в исследованных монокристаллах.

Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, электрическая неоднородность крупногабаритных (60—70 мм) нелегированных монокристаллов антимида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100], не превышает 10—16 %, что находится на уровне значений этого параметра в монокристаллах диаметром ≤ 40 мм, выращенных в кристаллографическом направлении [211] [13]. При этом основной вклад в значение этой величины вносит микросоставляющая неоднородности, которая определяется условиями процесса выращивания.

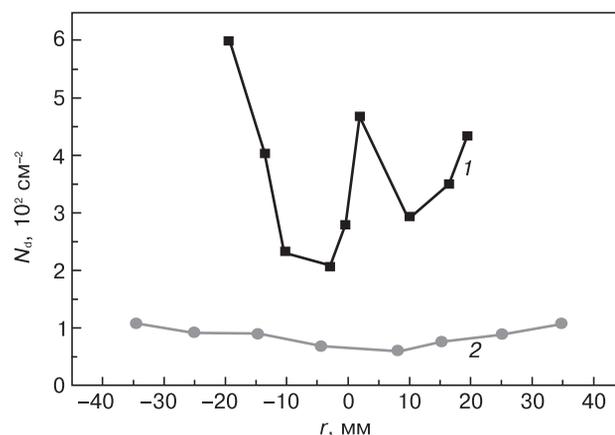


Рис. 2. Распределение плотности дислокаций по диаметру нелегированных монокристаллов антимида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [211] (1) и [100] (2)

Таблица 2

Значения неоднородности и концентрации носителей заряда в нелегированных монокристаллах антимида индия

№ слитка	Концентрация электронов (77 К), 10^{14} см^{-3}	$\delta, \%$		
		Микро	Макро	Общее
1: верх	0,85	10,3	1,6	10,5
1: низ	5,0	12,9	2,7	13,2
2: верх	0,88	10,9	1,2	11,0
2: низ	5,3	13,2	2,5	13,5
3: верх	1,5	13,5	2,0	13,7
3: низ	10,0	15,6	4,1	16,0
4: верх	1,6	13,0	2,2	13,2
4: низ	9,6	15,5	2,3	15,8
5: верх	1,5	12,6	3,1	12,9
5: низ	12,0	15,5	3,8	15,9
6: верх	3,0	13,2	2,3	13,4
6: низ	9,0	15,2	3,7	15,6

Таблица 3

Электрофизические параметры и средняя плотность дислокаций в сильнолегированных монокристаллах антимонида индия, выращенных в направлении [100]

№ слитка	Диаметр, мм	Концентрация электронов (300 К), 10^{17} см^{-3}	Подвижность электронов (77 К), $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Плотность дислокаций, 10^2 см^{-2}
7:				
верх	62,3	3,2	3,4	0,9
низ	64,5	7,3	2,5	1,0
8:				
верх	62,0	6,9	2,9	1,0
низ	65,1	12,0	2,4	1,0
9:				
верх	63,2	9,0	2,3	1,0
низ	68,5	15,0	1,5	1,0

Результаты исследования электрофизических свойств и плотности дислокаций в монокристаллах антимонида индия, легированных теллуром в интервале концентраций основных носителей заряда $2,0 \cdot 10^{17}$ — $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, приведены в табл. 3.

Средняя плотность дислокаций в образцах, представленных в табл. 3, не превышала $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение содержания теллура ($n > 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) приводит к появлению включений второй фазы.

На рис. 3 представлена типичная фотография поверхности образца монокристалла, выращенного в направлении [100] с концентрацией носителей заряда на уровне $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, после проведения селективного травления. Наблюдаемые фигуры травления свидетельствуют о наличии в образце наклонных дислокаций с плотностью $\sim 1,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ и кластеров примесных и собственных точечных дефектов («мелкоточечного фона») с плотностью $\sim 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Известно, что монокристаллы InSb, выращенные в направлении [211] в аналогичных тепловых условиях, обладают повышенной плотностью как дислокаций ($\sim 4,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$), так и «мелкоточечного фона» ($\sim 1 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$), что характерно и для других соединений $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaSb) [10]. Таким образом, монокристаллы InSb, легированные теллуром, выращенные в направлении [100], обладают более совершенной структурой по сравнению с кристаллами, выращенными в направлении [211]. Это весьма существенно при использовании материала в качестве подложки для эпитаксиальных структур.

На рис. 4 представлен спектр пропускания образца монокристалла антимонида индия с концентрацией основных носителей $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ толщиной 60 мкм при комнатной температуре (295 К) и температуре жидкого азота (77 К). Как следует из рис. 4, величина оптического пропускания в интервале длин волн 3—5 мкм превышает 40 %, что является более чем достаточным при использовании материала в качестве оптически прозрачной подложки.

Заключение

Методом Чохральского получены крупногабаритные (60—70 мм) нелегированные и сильнолегированные (до $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристаллы антимонида индия в кристаллографическом направлении [100]. Установлено, что в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида индия, ориентированных в направлении [100], электрическая неоднородность не превышает 10—16 %, что находится на уровне значений этого параметра в монокристаллах диаметром ≤ 40 мм, ориентированных в направлении [211]. Показано, что средняя плотность дислокаций в нелегированных монокристаллах с ориентацией (100) диаметром 60—70 мм не превышает $7,0 \times 10^1 \text{ см}^{-2}$, тогда как в монокристаллах с ориентацией (211) диаметром ≤ 40 мм средняя плотность дислокаций составляет не менее $3,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Распределение плотности дислокаций по диаметру пластин с ориентацией (100) более равномерно, чем на пластинах с ориентацией (211), в которых это распределение носит W-образный характер.

С помощью металлографических исследований образцов крупногабаритных сильнолегированных теллуром монокристаллов антимонида индия с

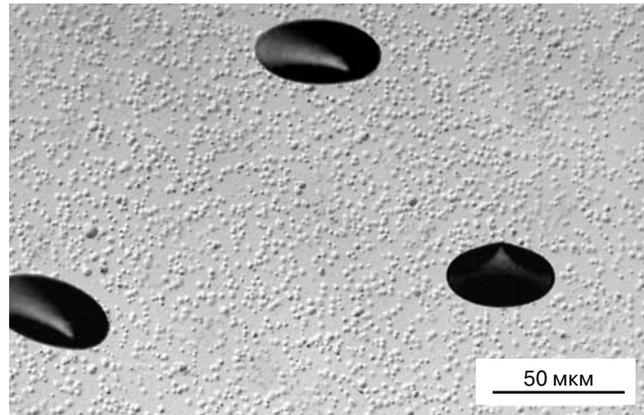


Рис. 3. Типичная картина травления поверхности образца монокристалла InSb, выращенного в направлении [100] с концентрацией носителей заряда на уровне $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

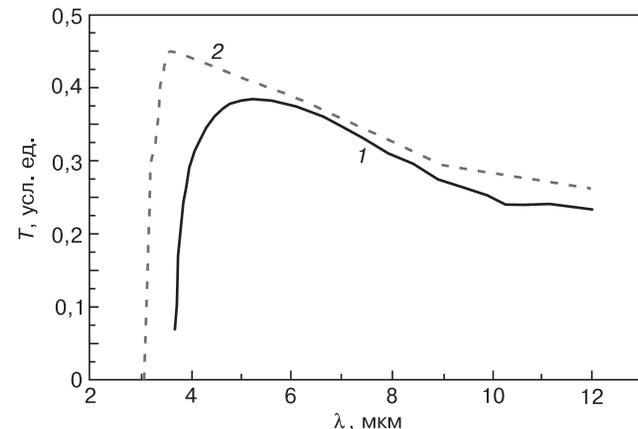


Рис. 4. Спектры пропускания образца монокристалла антимонида индия с концентрацией основных носителей $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ толщиной 60 мкм при комнатной температуре (1) и температуре жидкого азота (2)

ориентацией (100) установлено, что средняя плотность дислокаций в них не превышает значения $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$.

Показали, что для сильнолегированного ($\sim 9,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) образца антимонида индия при комнатной температуре и температуре жидкого азота показали, что значение оптического пропускания в интервале длин волн 3—5 мкм составляет не менее 40 %.

Библиографический список

1. Гринченко, Л. Я. Современное состояние и перспективы ИК-фотоэлектроники / Л. Я. Гринченко, В. П. Пономаренко, А. М. Филачев // Прикладная физика. – 2009. – № 2. – С. 57–62.
2. Wafer Technology Ltd [Электронный ресурс]. – Website. Bucks : Wafer Technology Ltd, 2011. // <http://www.wafertech.co.uk>
3. Galaxy Compound Semiconductors, Inc.: [Электронный ресурс]. – Website. Spokane, WA: Galaxy Compound Semiconductors, 2006. // <http://www.galaxywafer.com/>
4. Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research: [Электронный ресурс]. – Website: Intel, 2005. // <http://www.intel.com/pressroom/arihive/releass/2005/20050208corp.htm> // Рекламные материалы фирмы Intel, 2005.
5. Филачев, А. М. Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы / А. М. Филачев, И. И. Таубкин, М. А. Тришенков. – М. : Физматкнига, 2005. – 236 с.
6. Астахов, В. П. Планарные фотодиоды с эффектом Бурштейна—Мосса на основе жидкофазных эпитаксиальных структур

тур из антимонида индия / В. П. Астахов, В. В. Карпов, В. В. Крапучин, В. Ф. Чишко, А. А. Шлёнский // Тез. докл. 21 Междунар. науч.-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – М., 2010. – С. 152–253.

7. Delauney, P. Y. Substrate removal for high quantum efficiency back side illuminated type-II InAs/GaSb photodetectors / P. Y. Delauney, B. M. Nguyen, D. Hofman, M. Razeghi // J. Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, N 23. – P. 231106–231109.

8. Мильвидский, М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике / М. Г. Мильвидский. – М. : Наука, 1986. – 144 с.

9. Firebird Semiconductors Ltd [Электронный ресурс]. – Website. Trail : Firebird Technologies Inc., 2008 – // <http://www.firebird.bc.ca/>

10. Мильвидский, М. Г. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. – М. : Металлургия, 1984. – 256 с.

11. Бублик, В. Т. Нестехиометрия и собственные точечные дефекты в GaSb / В. Т. Бублик, А. Н. Морозов, В. М. Смирнов, А. Г. Мильвидская // Кристаллография. – 1992. – Т. 37, вып. 6. – С. 1542–1550.

12. Юрова, Е. С. Потенциальный однозондовый метод измерения неоднородности антимонида и арсенида индия / Е. С. Юрова, А. Ш. Аронов, И. М. Юрьева и др. // Заводская лаборатория. – 1979. – № 4. – С. 344–347.

13. Громова, Т. И. Неоднородность антимонида индия, легированного теллуром, германием, кадмием и кремнием / Т. И. Громова, М. Н. Кеворков, А. Н. Попков и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – № 12. – С. 2080–2081.

Авторы выражают благодарность Л. А. Балагурову и А. Г. Белову за проведение измерений оптического пропускания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госконтракта № 16.513.12.3024.

УДК 621.315.592:548.73

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИКОНТАКТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2012 г. В. Т. Бублик, А. И. Воронин, В. Ф. Пономарев*, Н. Ю. Табачкова
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
*ООО «НПО «Кристалл»

Выявлены разрушения термоэлектрического материала на основе теллурида висмута под воздействием высоких температур, что препятствует применению этих материалов для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Предложены механизмы протекающих процессов. Показано, что промышленная технология электроискровой резки материала приводит к возникновению нарушенного слоя, который при последующей пайке термоэлементов способствует проникновению припоя в объем термоэлектрического материала.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, теллурид висмута, структура.

Введение

Для утилизации бросового тепла и его преобразования в электрическую энергию в настоящее время активно используют термоэлектрические преобразователи, работа которых основана на эффекте Зеебека. Преобразователь (генератор) состоит из модулей, которые создают разность потенциалов в градиенте температур. Модуль представляет

собой совокупность термоэлементов, состоящих из твердых растворов на основе теллурида висмута с нанесенными на рабочие поверхности металлическими антидиффузионными и контактными слоями, электрически соединенных, как правило, последовательно. В стандартном термоэлектрическом модуле термоэлементы помещены между двумя плоскими «керамическими пластинами» на основе оксида алюминия (рис. 1) [1].