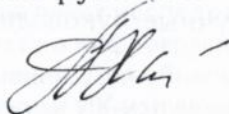


Министерство образования Украины
Херсонский индустриальный институт

на правах рукописи



ХАСАНОВ АХАТ ТАГИРОВИЧ

УДК 621.315.592.2:546.81'23'24

Разработка опытно-промышленной
технологии выращивания монокристаллов

Pb_{1-x}Sn_xTe и *Pb Se_zTe_{1-z}*

методом Чохральского

05.27.03 - оборудование, производство, технология
материалов и устройств электронной техники

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

ХЕРСОН - 1996

АВ 37.000
Работа выполнена на Светловодском заводе чистых металлов

Научные руководители:

- доктор химических наук
К. Р. Курбанов
- кандидат технических наук
В. Д. Лисовенко

Официальные оппоненты:

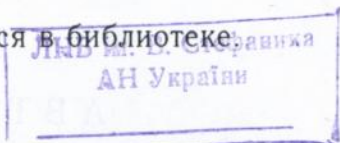
- доктор технических наук,
профессор Д. И. Левинзон
- доктор физико-математических
наук Н. Д. Василенко

Ведущая организация:

Институт физики полупроводников
национальной Академии наук Украины

Защита состоится 24 мая 1996г. в 13.00 час.
на заседании специализированного совета Д. 19.01.07 при
Херсонском индустриальном институте.
Адрес: 325008 г. Херсон Бериславское шоссе 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке



Автореферат разослан " 22 " 04 1996г.

Ученый секретарь
специализированного совета
д.х.н., профессор А. А. Новиков

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00754399 (.)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время инфракрасная / ИК / техника находит широкое применение как в научных исследованиях, так и в практических целях. Центральное место в инфракрасной технике занимают приемники и источники излучения. Для обнаружения тел с температурой около 300К нужны приемники ИК-излучения диапазона 8-14 мкм. Именно здесь они имеют максимальную удельную мощность излучения, а атмосфера - в данном диапазоне длин волн "окно" прозрачности. Фотоприемники на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ характеризуются принципиально большей чувствительностью, обладают значительной радиационной и термической стойкостью, спектральной однородностью и низким уровнем шумов. Кроме того, они могут работать при температуре выше 77К и обладают преимуществом при использовании их в многоэлементных матрицах [1].

Важными достоинствами приемников и источников излучения на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ является возможность управления спектральными характеристиками посредством изменения состава, температуры, давления и магнитного поля, что обусловлено зависимостью ширины запрещенной зоны от указанных параметров. Для эффективного использования твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в указанных областях применения требуются объемные монокристаллы или эпитаксиальные структуры с высоким структурным совершенством (без малоугловых границ и с плотностью дислокаций менее $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$), однородным распределением компонентов в объеме кристалла и низкой концентрацией собственных точечных дефектов (менее $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 77К).

В ИК-области спектра от 6,5 до 8,3 мкм все более широкое распространение начинают получать гетероструктуры на основе $PbSe_zTe_{1-z}$. Для развития технологий получения эпитаксиальных структур $Pb_{1-x}Sn_xTe$ необходимы подложки с согласованными параметрами кристаллических решеток. Для этого, в основном, используются кристаллы $PbSe_zTe_{1-z}$. Однако получение приборов на основе $PbSe_zTe_{1-z}$ с заданными характеристиками, использование кристаллов в качестве подложечного и затравочного материалов возможно при получении структурно-совершенных монокристаллов $PbSe_zTe_{1-z}$.

К началу постановки настоящих исследований отсутствовала опытно-промышленная технология, позволяющая воспроизводимо получать структурно-совершенные монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ известными методами. Это связано с недостаточностью

знаний по влиянию различных технологических режимов на свойства выращиваемых кристаллов.

Цель работы - исследование технологических режимов выращивания и разработка опытно-промышленной технологии получения методом Чохральского структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$. Цель и основное содержание работы соответствует плану научных исследований по разработке технологий получения монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с высоким структурным совершенством на основании Приказа Министерства - МОП и МЦМ СССР и решению ВПК от 1980-81 гг.

Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить комплекс исследований, включающий:

- физико-химический анализ процессов кристаллизации и обоснование выбора состава жидкой фазы и температур кристаллизации для выращивания структурно-совершенных кристаллов методом Чохральского;
- исследование влияния затравочного материала и технологических режимов выращивания на однородность состава и структурное совершенство кристаллов;
- разработку технологических режимов термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с целью управления концентрацией электрически активных собственных точечных дефектов;
- разработку основ опытно-промышленной технологии получения структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ методом Чохральского;
- испытание и разработку технологических режимов выращивания монокристаллов $CdTe$, удовлетворяющих требованиям подложечного материала.

Методы исследования. Выращивание монокристаллов осуществлялось методом Чохральского с жидкостной герметизацией раствора-расплава с избыточным содержанием металла для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и для $PbSe_zTe_{1-z}$ - из расплава стехиометрического состава. Исследование свойств полученных монокристаллов проводилось с помощью металлографии, рентгено-структурных методов и рентгеновского микроанализа на установке "Самбах". Электрофизические параметры определялись с помощью измерений эффекта Холла.

Научная новизна заключается в установлении закономерностей получения однородных, структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ методом Чохральского в зависимости от технологических режимов выращивания и оптимизации процесса термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в парах собственных металлов.

При выполнении работы:

- определены параметры модели регулярных ассоциированных растворов и обоснованы температурно-концентрационные режимы кристаллизации $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в диапазоне температур 961-1073 К;
- установлено, что монокристаллы $PbSe_zTe_{1-z}$, выращенные методом Чохральского из расплава стехиометрического состава с содержанием селена до 0,12 мольных долей, не содержат малоугловых границ (МУГ), а плотность дислокаций (Nd) в них не превышает значения $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$;
- определены значения критической величины радиального температурного градиента (∇T_r) при кристаллизации монокристаллов с однородным радиальным распределением Nd и без МУГ, равные:

$$\begin{aligned} \nabla T_r &\approx 0,2 \text{ К/см при } Nd \leq 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \text{ для } Pb_{1-x}Sn_xTe \\ \nabla T_r &\approx 0,3 \text{ К/см при } Nd \leq 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ для } PbSe_zTe_{1-z} \\ \nabla T_r &\approx 0,5 \text{ К/см при } Nd \leq 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \text{ для } CdTe \end{aligned}$$

- определена температурная зависимость концентрации электрически активных собственных точечных дефектов

$$P = 2,14 \cdot 10^{24} \exp(-1,13/kT), \text{ см}^{-3}$$

и коэффициента диффузии

$$D = 5,33 \cdot 10^{-5} \exp(-0,6/kT), \text{ см}^2/\text{с}$$

для твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (где: $x = 0,18-0,24$) при термообработке в собственных парах металла (Pb и/или Sn) в диапазоне температур 688-1073 К;

- разработана программа снижения температуры в процессе термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в собственных парах металла, обеспечивающая понижение концентрации электрически активных собственных дефектов акцепторного типа до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 77 К;

- установлено что при легировании монокристаллических образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием (кадмием) до концентраций более $5 \cdot 10^{18}$ ат/см³ в процессе диффузионного отжига его структурное совершенство ухудшается;
- установлено что при легировании раствора-расплава индием с концентрациями от $7,8 \cdot 10^{18}$ до $7,4 \cdot 10^{19}$ ат/см³, выращенные кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обладают концентрацией носителей заряда при 77 К от $8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ р-типа проводимости до $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ n-типа проводимости соответственно, т.е. происходит инверсия типа проводимости без ухудшения структурного совершенства;
- впервые получены структурно-совершенные монокристаллы $CdTe$ без МУГ и $Nd < 2 \cdot 10^4$ см⁻² методом Чохральского из раствора-расплава с избыточным содержанием теллура в диапазоне температур 1073-1123 К при скорости выращивания 0,1-0,2 мм/час.

Практическая значимость. Полученные новые экспериментальные результаты положены в основу разработки опытно-промышленной технологии производства $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb Se_zTe_{1-z}$. Экономический эффект от внедрения результатов работ на ЗЧМ составляет 99,909 тыс. рублей.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Монокристаллы $Pb Se_zTe_{1-z}$, полученные методом Чохральского из расплава стехиометрического состава с содержанием селена до значений $z=0,12$ при скорости выращивания до 2 мм/час, обладают высоким структурным совершенством ($Nd \leq 1 \cdot 10^5$ см⁻² и без МУГ);
- Структурно-совершенные монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $Nd \leq 7 \cdot 10^4$ см⁻² и без МУГ получены при радиальном температурном градиенте (∇T_r) не более 0,2 К/см и осевым $\nabla T_{ос} = 8-9$ К/см в диапазоне скоростей роста 0,18-0,25 мм/час;
- Разработанный режим програмного снижения температуры (от $T \sim 1023$ К) в процессе термообработки монокристаллических образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в собственных парах металла позволяет

получать концентрацию электрически активных собственных дефектов р
- типа проводимости до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (77 К). При этом структурное совершенство кристаллической решетки в процессе термообработки не ухудшается, а время отжига является минимальным;

- впервые методом Чохральского из раствора-расплава с избыточным содержанием теллура при температуре кристаллизации 1073-1123 К и скорости выращивания 0, 1-0,2 мм/час получены структурно-совершенные монокристаллы $CdTe$;

- полученные данные по исследованию условий кристаллизации твердых растворов методом Чохральского и модернизация технологического оборудования является основой для создания опытно-промышленной технологии получения структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано в центральных изданиях девять работ и получено два авторских свидетельства на изобретения. Основные результаты работы доклады-вались и обсуждались на VII Всесоюзной конференции "Физика и химия и техническое применение халькогенидов" (Ужгород, 1988 г.) и научно-технических семинарах исследовательских лабораторий завода чистых металлов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, цитируемой литературы, приложения. Она содержит 124 страницы машинописного текста, 63 рисунка, 5 таблиц, 154 ссылки на литературные источники. Полный объем работы составляет 193 страницы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературных данных по физико-химическим свойствам кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $PbSe_zTe_{1-z}$, $CdTe$ анализу фазовых равновесий в системах $Pb-Te$, $Sn-Te$, $Pb-Se$, $Cd-Te$, $Pd-Sn-Te$, основным способам выращивания узкозонных соединений, а также методам термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

В результате критического анализа литературы показано, что:

- наиболее перспективным способом выращивания монокристаллов соединений A^4B^6 в массовом производстве является метод Чохральского;

- имеющиеся сведения об особенностях выращивания монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ методом Чохральского недостаточны по созданию опытно-промышленного производства;

- изучение особенностей технологических режимов получения структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ связывается с возможностью создания основ опытно-промышленной технологии;

- изучение режимов изотермической термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ по многоступенчатому отжигу позволяет получать кристаллы с воспроизводимыми и заданными свойствами.

На основе анализа данных научно-технической литературы определены направления исследований и сформулированы задачи работы.

Во второй главе изложены теоретические и экспериментальные результаты физико-химических особенностей процессов кристаллизации и отжига твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, содержатся сведения о применяемом модернизированном ростовом оборудовании и определены технологические методики получения монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ с заданными свойствами.

Выбор температуры и состава жидкой фазы для получения кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ заданного состава определен из диаграммы фазового равновесия системы $Pb-PbTe-SnTe-Sn$. Необходимый состав твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ выбран в пределах $x = 0,18-0,24$. При выращивании кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ из раствора-расплава $(Pb_{1-x}^L Sn_x^L)_{1-y} Te_y^L$ с содержанием теллура в жидкой фазе $y^L < 0,2$ скорость массопереноса кристаллизующего вещества уменьшается из-за понижения температуры роста менее 961 К. Следует отметить, что выращивание монокристаллов методом Чохральского из раствора-расплава при указанных условиях связано с технологическими и техническими трудностями. Поэтому получение монокристаллов в промышленном производстве становится экономически нецелесообразным.

Из анализа области гомогенности диаграммы состояния твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, имеющего ретроградный и асимметричный характер с отклонением в сторону теллура, следует, что выращенные кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при температурах более 1073 К обладают избыточным теллуrom. Поэтому состав исходного раствора-расплава ограничен содержанием теллура в диапазоне $0,2 < y^L < 0,31$. Температура кристаллизации при этом изменяется от 961 К до 1073 К.

Для расчета поверхности ликвидуса раствора-расплава и состава выращиваемого кристалла использована модель регулярных ассоциированных растворов (RAS). Получены параметры модели RAS для заданного диапазона температур от 961 К до 1073 К, что позволило

установить значение составов жидкой фазы и соответствующие им температуры кристаллизации твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ заданного состава, согласующиеся с экспериментальными данными. Рассчитаны критические скорости выращивания для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb Se_zTe_{1-z}$, при которых не возникает концентрационное переохлаждение на границе раздела жидкой и твердой фаз.

Модернизация ростовой установки произведена с целью получения воспроизводимых результатов процесса выращивания кристаллов методом Чохральского. При этом обеспечено индивидуальное водоснабжение камеры установки очищенной воды с постоянными значениями давления и температуры; разработана шлюзовая камера для проведения полунепрерывных процессов роста кристалла; разработан тепловой узел, обеспечивающий заданное распределение температуры в зоне кристаллизации расплава; усовершенствованы кинематические узлы установки.

Выращивание монокристаллов с высоким структурным совершенством произведено при использовании высокочистых исходных компонентов, полученных путем дополнительной очистки зонной плавки и дистилляцией. Для получения синтезированного материала заданного состава с минимальным количеством шлаковых включений разработана конструкция кварцевой ампулы.

Выращивание монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb Se_zTe_{1-z}$ произведено на затравку из твердого раствора $Pb Se_zTe_{1-z}$ соответствующего состава для исключения величины рассогласования кристаллических решеток затравочного материала с выращиваемым кристаллом. Для получения твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,2$) использована затравка из $Pb Se_zTe_{1-z}$ состава ($z=0,08$), а величина рассогласования кристаллических решеток при этом не превышает $x=0,004\%$ (при использовании затравки из $PbTe - x=0,47\%$ для $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$).

Проведение процесса термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ по получению определенных электрофизических свойств в материале связано с использованием оборудования, обеспечивающего высокую точность поддержания его тепловых условий. Установка термообработки состоит из нагревательного элемента, содержащего тепловую трубу и пульта управления. Использование тепловой трубы обеспечивает изотермические условия процесса термообработки с распределением температуры по его длине с градиентом $0,005$ К/см.

Необходимость процесса термообработки вызвана высокой концентрацией собственных точечных дефектов ($\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ р-типа проводимости при 77 К) в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, полученных методом Чохральского. Для снижения концентрации собственных точечных дефектов (КСТД) в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ рассчитан режим термообработки с программным охлаждением. Сущность его заключается в том, что начальная температура процесса термообработки устанавливается меньше температуры кристаллизации материала. В дальнейшем образцы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, находящиеся в кварцевой ампуле с шихтой, охлаждались с заданной скоростью до температуры, соответствующей необходимой равновесной в них КСТД. Для решения задачи по вычислению заданной программы по изменению в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ концентрации собственных точечных дефектов до установления равновесной, используется уравнение Фика [2]. Предполагается, что коэффициент диффузии (D) в образце $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не зависит от КСТД (C) и на границе образца C находится в равновесии с паровой фазой для фиксированной температуры (T). С учетом этого уравнения диффузии по расчету профиля КСТД в образце имеет вид

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

Решением уравнения для снижения КСТД от C_0 до C_3 (где: C_3 - заданная КСТД при T) является следующее выражение

$$t(C_0, C_3) = \frac{d^2}{\pi^2 D_0} \left(\frac{\beta+1}{\beta} \right)^{\beta+1} \cdot P_0^\beta \left(\frac{1}{C_3^\beta} - \frac{1}{C_0^\beta} \right) \quad (2)$$

При этом принималось, что коэффициент диффузии D и КСТД P , описываются экспоненциальным законом

$$D = D_0 \exp(-E_D/kT) \text{ и } P = P_0 \exp(-E_P/kT)$$

соответственно, где D_0 и P_0 - независящие от температуры множители;

E_D - энергия активации диффузионного процесса;

E_P - энергия активации P ;

k - постоянная Больцмана;

$\beta = E_D/E_P$, безразмерная величина, d - толщина образца.

При этом процесс термообработки будет проводиться по заданной программе с рассчитанной скоростью охлаждения при известных значениях $D(T)$ и $P(T)$.

В третьей главе изучены оптимальные технологические режимы процесса кристаллизации раствора-расплава для воспроизводимого получения структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (без МУГ и $Nd \leq 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$) и $PbSe_zTe_{1-z}$ (без МУГ и $Nd < 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$) заданного состава из расплава стехиометрического состава методом Чохральского, разработан режим термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,18-0,24$) при изотермических условиях в собственных парах металла, установлено влияние легирующей примеси Jn и Cd на электрофизические и структурные свойства твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, определены величины нарушенного слоя в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ при различных режимах обработки кристалла и определены впервые технологические режимы получения структурно-совершенных монокристаллов $CdTe$ из раствора-расплава методом Чохральского.

Однородность свойств выращиваемого кристалла зависит от состава жидкой фазы, от соотношения масс расплава и кристалла и условий массо-переноса кристаллизующего вещества к фронту кристаллизации. Для выбора массы загрузки изучено распределение состава по длине кристалла. Выращивание кристаллов проводилось при постоянных условиях кристаллизации из загрузок различной массы и постоянного состава. Поскольку с изменением состава изменяется параметр кристаллической решетки, то структурное совершенство выращиваемого кристалла ухудшается. Поэтому установлен критерий допустимой массы выращиваемого $Pb_{1-x}Sn_xTe$ значением не более 10% от массы загрузки. При этом состав по длине выращиваемого кристалла изменяется на 4% или величина рассогласования кристаллической решетки не превышает 0,017%. Учитывая установленную закономерность и реальную длительность безотказной работы ростовой установки, предложен циклический способ выращивания кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ заданного состава. Сущность его заключается в том, что из исходной загрузки массой 3000 г. при скорости $\sim 0,25$ мм/час выращивается кристалл массой ~ 300 г. С помощью шлюзового устройства кристалл извлекается из камеры и устанавливается новая заправка. В дальнейшем осуществляется выращивание второго кристалла массой ~ 270 г, но при скорости $\sim 0,21$ мм/час. Аналогичным образом выращивается третий кристалл при скорости

0,17 мм/час. При необходимости в дальнейшем производится догрузка исходных компонентов в количестве необходимом для получения заданного состава жидкой фазы. В целом циклический способ приводит к получению воспроизводимых результатов при выращивании кристаллов и уменьшению расхода высокочистых исходных Pb , Sn , и Te .

Влияния условий массопереноса на свойства кристаллов исследовались при различных скоростях вращения кристалла и тигля в одном и том же и в противоположном направлениях. Оптимальными величинами скоростей вращения были выбраны 2-4 об/мин. для тигля и 3-6 об/мин. для кристалла, направленные в противоположном направлении.

Процессы теплопереноса изучались при различных условиях, обуславливаемых выбором теплового узла, установлением различного положения подставки, относительно нагревательного элемента и толщиной герметизирующей жидкости. Установлен устойчивый тепловой режим кристаллизации $Pb_{1-x}Sn_xTe$ без срыва монокристаллического роста кристалла, когда поверхность раствора-расплава находится в осевом градиенте температур, имеющий значение 8-10 К/см, а радиальный градиент на диаметре 2,5 см достигает величины 0,20-0,25 К/см. В этих условиях получены монокристаллы диаметром до 2,8 см, без МУГ и с равномерным распределением дислокационных ямок травления по поперечному его сечению с плотностью менее $7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Выращивание совершенных кристаллов большого диаметра затруднительно из-за сложности создания однородного распределения радиального температурного градиента на поверхности раствора-расплава и симметричности теплового поля по периметру раствора-расплава. Использование тепловой трубы с рубидиевым наполнителем и рабочим диапазоном температуры 773-1173 К позволяет получать монокристаллы диаметром до 4,0 см без МУГ и $Nd \leq 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Для устойчивого режима кристаллизации поверхность раствора-расплава расположена в осевом температурном градиенте значением 8-9 К/см, радиальном - не более 0,20 К/см. Геометрические размеры цилиндрической тепловой трубы с дном имеют внутренний диаметр 12,5 см, а наружный - 17,0 см при высоте 15,0 см.

Выращивание монокристаллов $PbSe_zTe_{1-z}$ осуществлялось методом Чохральского из расплава стехиометрического состава загрузкой массой 2000 г при скорости ≤ 2 мм/час, радиальном

температурном градиенте величиной $\sim 0,3$ К/см и осевом - до 10 К/см.

Структурное совершенство кристаллов $Pb_{1-x}Se_xTe_{1-x}$ изменялось в широком диапазоне в зависимости от выбранных условий выращивания. При скорости выращивания кристалла менее 2 мм/час плотность дислокаций имеет значение $< 1 \cdot 10^5$ см⁻² и без МУГ. Полученные геометрические размеры кристалла диаметром до 3,0 см, длиной до 10,0 см позволяют изготовить затравочный материал размерами $0,5 \times 0,5 \times 0,4$ см³ на кристаллической плоскости (100) или (111) на торце затравки.

Монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, полученные методом Чохральского из расплава нестехиометрического состава с избытком металла при температурах от 1023 до 1063 К, обладают КСТД р-типа проводимости от $5,7 \cdot 10^{18}$ до $9 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (при 77 К). Для снижения концентрации дефектов до $2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (при 77 К) изучены оптимальные режимы термообработки образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в изотермических условиях в собственных парах металла (Pb и/или Sn). При указанных условиях термообработки температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением:

$$D = 5,33 \cdot 10^{-5} \exp(-0,6/kT), \text{ см}^2/\text{с}$$

Зависимость КСТД от температуры выражается уравнением:

$$P = 2,14 \cdot 10^{24} \exp(-1,13/kT), \text{ см}^{-3}$$

На основании полученных результатов для термообработки образцов в собственных парах металла зависимость времени термообработки от исходной КСТД (C_0) в образцах, для снижения КСТД до значения C_3 , описывается выражением:

$$t = 7,6 \cdot 10^{16} 2(C_3^{-0,531} - C_0^{-0,531})$$

Для снижения КСТД изучено и легирование твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ донорной примесью. Изучались условия легирования индием и кадмием, которые вводились в кристалл в процессе диффузионной термообработки или на стадии выращивания из легированного расплава. При использовании индия в качестве шихты при величине навески рассчитанной для концентрации дырок в образце на уровне $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³ не удалось получить воспроизводимых результатов. При дальнейшем увеличении массы навески индия, были получены образцы с КСТД п-типа проводимости значениями $10^{15} - 10^{16}$ см⁻³ (при 77 К). Однако при этом наблюдалось ухудшение ($N_d > 1 \cdot 10^6$ см⁻³) совершенства кристаллической решетки. Аналогичная картина по

ухудшению структурного совершенства образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ наблюдалось при легировании кадмием. Другим способом снижения КСТД в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ достигалось легированием раствора-расплава индием. Выращивание монокристаллов

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ производилось из раствора-расплава легированного индием от $7,8 \cdot 10^{18}$ до $7,4 \cdot 10^{19}$ ат/см³. Полученные монокристаллы

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ обладали высоким структурным совершенством ($Nd \leq 7 \cdot 10^4$ см⁻² и без МУГ), КСТД р- и n- типа проводимости изменялась от $8 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{15}$ см⁻³, а подвижность - от $4 \cdot 10^4$ до $5,5 \cdot 10^4$ см²/В.с в зависимости от содержания индия в кристалле.

Полученные результаты по величине нарушенного слоя образцов на различных стадиях обработки кристалла позволяют установить режимы химико-механической полировки поверхности образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$.

Правильность выбора оптимальных режимов роста по получению структурно-совершенных кристаллов соединений A^4B^6 и методический подход к решению вопроса выращивания кристаллов разлагающихся материалов, испытан на соединении $CdTe$ [3]. Выращивание $CdTe$ производилось методом Чохральского с жидкостной герметизацией раствора-расплава. Расчитаны температуры кристаллизации раствора-расплава Cd_yTe_{1-y} значением состава $y = 0,24-0,22$ с температурой кристаллизации от 1112,15 до 1100,15 К. При выращивании $CdTe$ значение радиального температурного градиента на поверхности раствора-расплава составляет не более 0,5 К/см. Осевого температурный градиент не превышает величину 20 К/см. Указанные тепловые условия кристаллизации определены как оптимальные для устойчивого выращивания кристалла с однородным распределением структурных дефектов в его объеме. Скорость вращения затравки и тигля соответствует значению 3 об/мин. и направлена в противоположные стороны, а скорость выращивания не превышает 0,2 мм/час. Полученные монокристаллы диаметром до 3,0 см не содержали двойников. Средняя скорость дислокаций равна $2 \cdot 10^4$ см⁻². Изучение электрофизических параметров показывает, что монокристаллы $CdTe$ имеют концентрацию дырок не более $1 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и подвижностью более 40 см²/В.с при 300 К. После термообработки образцов $CdTe$ в парах Cd при 1043 К в течение 24 часов образцы имеют концентрацию дефектов $\sim 1 \cdot 10^{15}$ см⁻³ n - типа проводимости и подвижностью 800-900 см²/В.с при 300 К и 4500-5000 см²/В.с при 77 К.

В четвертой главе изложены основы опытно-промышленной технологии получения твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb Se_zTe_{1-z}$. Результаты исследований положены в основу опытно-промышленной технологии получения твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb Se_zTe_{1-z}$. Технология получения кристаллов и пластин включает в себя подготовку технологической оснастки, исходных компонентов, синтез соединений, выращивание кристаллов методом Чохральского, резку кристаллов на пластины, обработку поверхности, процесс термообработки пластин, измерение параметров пластин и аттестация получаемой продукции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны параметры модели регулярных ассоциированных растворов для определения состава твердой фазы и температуры кристаллизации по получению кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в диапазоне температур 955-1172 К. Параметры модели принимают значения:

$$E_1 = 13095,89 \text{ К}$$

$$E_2 = 12154,04 \text{ К}$$

$$\alpha'_1 = 412,097 \text{ К}$$

$$\alpha'_2 = 515,68 \text{ К}$$

$$K_{01} = 5068,21$$

$$K_{02} = 1554,04$$

2. Разработана методика синтеза исходных компонентов для получения жидкой фазы заданного состава с минимальным количеством неконтролируемых центров кристаллизации.

3. Установлено, что монокристаллы $Pb Se_zTe_{1-z}$, выращенные методом Чохральского из расплава стехиометрического состава с содержанием селена до значений $z=0,12$, обладают высоким структурным совершенством ($Nd \leq 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ и без МУГ). При этом скорость выращивания не превышает значения 2 мм/час.

4. Разработана методика воспроизводимого выращивания структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ $Nd < 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ и без МУГ;

5. Определено значение критической величины радиального температурного градиента (∇T_r) для кристаллизации монокристалла с однородным распределением плотности дислокаций (Nd) и без малых угловых границ (МУГ) равное:

$$\nabla T_r \approx 0,2 \text{ К/см при } Nd \leq 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \text{ для } Pb_{1-x}Sn_xTe$$

$$\nabla T_r \approx 0,3 \text{ К/см при } Nd \leq 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ для } Pb Se_zTe_{1-z}$$

$$\nabla T_r \approx 0,5 \text{ К/см при } Nd \leq 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \text{ для } CdTe$$

6. Определена температурная зависимость концентрации собственных точечных дефектов, равная выражению:

$$P = 2,14 \cdot 10^{24} \exp(-1,13/kT), \text{ см}^{-3}$$

и коэффициента диффузии

$$D = 5,33 \cdot 10^{-5} \exp(-0,6/kT), \text{ см}^2/\text{с}$$

для твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (где $x = 0,18-0,24$) при термообработке в собственных парах металла (Pb и/или Sn) в диапазоне температур 688-1073 К.

7. Разработана программа снижения температуры в процессе изотермического обжига образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в собственных парах металла по получению монокристаллов с концентрацией электрически активных собственных дефектов p -типа проводимости до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 77 К.

8. Разработана методика обработки поверхности образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ химико-механическим способом.

9. Установлено, что при легировании монокристаллических образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием (кадмием) концентрацией $>5 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ в процессе диффузионной изотермической термообработки его структурное совершенство ухудшается.

10. Установлено, что при легировании раствора-расплава индием концентрацией от $7,8 \cdot 10^{18}$ до $7,4 \cdot 10^{19} \text{ ат/см}^3$, выращенные кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обладают концентрацией носителей заряда при 77 К от $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ p -типа проводимости до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ n -типа проводимости соответственно, т.е. с изменением типа проводимости и без ухудшения структурного совершенства.

11. Впервые получены структурно-совершенные монокристаллы $CdTe$ без МУГ и $Nd \leq 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ методом Чохральского из раствора-расплава с избыточным содержанием теллура в диапазоне температур 1073-1123 К при скорости выращивания 0,1-0,2 мм/час.

12. На основании проведенных исследований разработана опытно-промышленная технология получения структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $PbSe_zTe_{1-z}$ и внедрена на заводе чистых металлов.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. Курбанов К.Р., Хасанов А.Т., Чишко В.Ф., Бабенко Б.А. Выращивание и кристаллическая структура монокристаллов $Pb_{1-y}Te_ySe_y$. Научно-технический сборник: ВОН, 1985, вып.4 /105/, с.23-75.
2. Ергаков В.К., Лисовенко В.Д., Пелевин О.В., Хасанов А.Т., Чишко В.Ф. Получение методом Чохральского Структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и создание основ опытно-промышленной технологии. - Полупроводниковые материалы, 1987, вып.7, с.110-118.
3. Курбанов К.Р., Чишко В.Ф., Хасанов А.Т. Отжиг кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в парах свинца. Научно-технический сборник: ВОН, 1987, вып. 1/107/, с.20-22.
4. Чишко В.Ф., Курбанов К.Р., Хасанов А.Т., Сусов Е.В. Диффузионные р-п-переходы на основе объемных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Научно-технический сборник: ВОН, 1987, вып.2/108/, с.20-22.
5. Курбанов К.Р., Хасанов А.Т., Чишко В.Ф., Бабенко Б.А. Диффузия примесей элементов II и III групп в $PbTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Научно-технический сборник: ВОН, 1985, вып.4/105/, с.25-26.
6. Акимов Б.А., Бранд Н.Б., Курбанов К.Р., Рябова Л.И., Хасанов А.Т., Хохлов Д.Д. Фотоэлектрические явления в $PbTe$ легированном индием. Физика и техника полупроводников, 1983, т.17, в.9, с.1604-1608.
7. Жовнир Г.И., Крыштаб Т.В., Рашковецкий Л.В., Лисовенко В.Д., Хасанов А.Т. Выращивание структурно-совершенных монокристаллов теллурида кадмия методом Чохральского. - VII Всесоюзная конференция "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988, с.20.
8. Курбанов К.Р., Хасанов А.Т., Чишко В.Ф., Бабенко Б.А. Выращивание структурно-совершенных монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Научно-технический сборник: ВОН, 1986, в.3 (104), с.21-22.
9. Жовнир Г.И., Серый В.И., Царенко О.Н., Хасанов А.Т. Кинетика процессов на межфазной границе при гетероэпитаксии из пересыщенной жидкой фазы. М., 1988, - 8 с. - Деп. В ЦНИИ "Электроника", № Р-4766.
10. А.С. №299700 /СССР/ от 1.08.89 г. с приоритетом от 24.10.88 г. Способ выращивания монокристаллов твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Курбанов К.Р., Хасанов А.Т., Кириченко А.И., Соколов А.М., Павлинский А.П.

11. А.С. №310353 /СССР/ от 1 марта 1990 г. с приоритетом от 24.05.89г. Способ получения монокристаллического теллурида кадмия. Лисовенко В.Д., Хасанов А.Т., Жовнир Г.И., Рашковецкий А.В.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Любченко А.В., Сальков В.А., Сизов Ф.Ф. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотозлектроники. Киев: Наукова Думка, 1984, с. 256.
2. Арсенин В.Я. Математическая физика. Основные уравнения и специальные функции. М.: Наука, 1966, с. 368.
3. Жовнир Г.И., Крыштаб Т.В., Рашковецкий Л.В., Лисовенко В.Д., Хасанов А.Т. Выращивание структурно-совершенных монокристаллов теллурида кадмия методом Чохральского - VII Всесоюзная конференция "Химия, Физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988, с. 20.

Abstr. 1000

15594

АВ 34.632

ЦЕНТРОФИЛЬНЫЙ ПАТРУЛ

1. Любимов В. (Москва) и Сидоров В. (Москва) - исторические основы
теории, методы и экспериментальные исследования.

М.: Наука, 1984. 200 с.

2. Любимов В. В. Исследования в области теории и практики
управления предприятием.

М.: Наука, 1984. 100 с.

3. Любимов В. В. Теория и практика управления предприятием.

Любимов В. В. (Москва) и Сидоров В. В. (Москва) - исторические основы
теории, методы и экспериментальные исследования.

М.: Наука, 1984. 200 с.