



(51) МПК  
*C30B 15/02* (2006.01)  
*C30B 15/36* (2006.01)  
*C30B 29/40* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012102705/05, 27.01.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 27.01.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.01.2012

(45) Опубликовано: 20.05.2013 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Металлургия и технология полупроводниковых материалов.** / Под ред. Б.А.Сахарова. - М.: Metallurgia, 1972, с.427-432. JP 61068399 A, 08.04.1986. JP 77012151 B, 05.04.1977. JP 8319197 A, 03.12.1996. **СТАСЕВИЧ В.Н. Технология монокристаллов.** - М.: Радио и связь, 1990, с.68.

Адрес для переписки:

119017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5,  
 стр.1, ОАО "ГИРЕДМЕТ", ОБЗИИС

(72) Автор(ы):

**Ежлов Вадим Сергеевич (RU),  
 Мильвидская Алла Георгиевна (RU),  
 Молодцова Елена Владимировна (RU),  
 Колчина Галина Петровна (RU),  
 Меженный Михаил Валерьевич (RU),  
 Резник Владимир Яковлевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество  
 "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности"  
 ОАО "ГИРЕДМЕТ" (RU)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИДА ИНДИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения полупроводниковых материалов, а именно к получению монокристаллов антимонида индия, которые широко используются в различных фотоприемных устройствах, работающих в ИК-области спектра. Для получения крупноблочных монокристаллов антимонида индия, ориентированных в кристаллографическом направлении [100], проводят синтез и получение поликристаллического крупноблочного слитка в совмещенном процессе по методу Чохральского с добавлением избытка сурьмы сверхстехиометрического 3,0-3,5 ат.%, после чего производят выращивание монокристалла

также по методу Чохральского с использованием затравочного кристалла, ориентированного в кристаллографическом направлении [100], при поддержании осевых температурных градиентов на фронте кристаллизации равными 35-40 град/см. Изобретение позволяет улучшить структуру кристаллов с одновременным увеличением их диаметра до 70,2 мм, увеличить выход годных пластин при резке слитков за счет направления выращивания [100], уменьшить материалоемкость процесса за счет снижения доли нестехиометрического материала и снизить энерго- и трудозатраты за счет использования совмещенного процесса синтеза, очистки и выращивания поликристаллического слитка. 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C30B 15/02* (2006.01)*C30B 15/36* (2006.01)*C30B 29/40* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012102705/05, 27.01.2012**

(24) Effective date for property rights:

**27.01.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **27.01.2012**(45) Date of publication: **20.05.2013 Bull. 14**

Mail address:

**119017, Moskva, B. Tolmachevskij per., 5, str.1,  
OAO "GIREDMET", OBZIIS**

(72) Inventor(s):

**Ezhlov Vadim Sergeevich (RU),  
Mil'vidskaja Alla Georgievna (RU),  
Molodtsova Elena Vladimirovna (RU),  
Kolchina Galina Petrovna (RU),  
Mezhennyj Mikhail Valer'evich (RU),  
Reznik Vladimir Jakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionerное obshchestvo  
"Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij i  
proektnyj institut redkometallicheskoj  
promyshlennosti" OAO "GIREDMET" (RU)****(54) METHOD FOR PRODUCTION OF INDIUM AMMONIDE LARGE-SIZE MONOCRYSTALS**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: for production of coarse-grain indium ammonide monocrystals oriented in the crystallographic direction [100] one performs synthesis and production of a polycrystal coarse-grain ingot by way of a combined process according to the Czochralski method with addition of an amount of stibium in excess of the stoichiometric 3.0-3.5 at %; then one performs monocrystal growth (equally according to the Czochralski method) using a seed crystal oriented in a crystallographic direction [100]

, the axial temperature gradients maintained as equal to 35-40 grad/cm.

EFFECT: invention enables improvement of crystals structure with simultaneous increase of their diameter up to 70,2 mm, increase of mountain plates yield during ingot cutting due to the growth direction, reduction of the process material intensity due to reduction of the share of non-stoichiometric material and reduction of energy and labour costs due to usage of a combined process of polycrystal ingot synthesis, cleaning and growing.

1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области получения полупроводниковых материалов, а именно к получению монокристаллов антимонида индия, которые широко используются в различных фотоприемных устройствах, работающих в ИК-области спектра.

5       Общей тенденцией развития технологий изготовления приборов на основе антимонида индия является переход к матричному исполнению с непрерывно  
возрастающим количеством элементов (более  $10^6$ ). Вследствие этого возникает  
10       необходимость в увеличении диаметра используемых монокристаллов при сохранении жестких требований к совершенству структуры. Как правило, при создании  
матричных фотоприемников в качестве элементной базы используются пластины  
антимонида индия с рабочей ориентацией (100).

15       Технической задачей, решаемой данным изобретением, является создание энерго- и ресурсосберегающей технологии получения малодислокационных крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращиваемых в кристаллографическом  
направлении [100].

20       Традиционно монокристаллы антимонида индия выращивались в кристаллографических направлениях [211] и [111], стабильность монокристаллического роста в которых достигается при осевых градиентах  
температуры на фронте кристаллизации  $\sim 10-15$  град/см. Получение монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [100] при использовании  
таких градиентов в течение длительного времени считалось практически  
25       невозможным вследствие чрезвычайно низкой энергии двойникования, характерной для монокристаллического роста в этом кристаллографическом направлении [см.  
М.Г.Мильвидский, В.Б.Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М., Металлургия, 1984, 255 с.]

30       Известен способ получения объемных монокристаллов полупроводниковых соединений, в частности арсенида галлия, горизонтальной направленной кристаллизацией. Достоинством этого метода является возможность совмещения  
процесса очистки полупроводника с последующим выращиванием монокристалла. Применение этого метода в технологии разлагающихся полупроводниковых  
35       соединений позволяет совместить в одном технологическом цикле сразу три операции: синтез, очистку синтезированного материала и выращивание монокристалла. Кроме  
того, возможность регулирования состава кристаллизующего расплава путем создания над ним требуемого давления легколетучего компонента позволяет получать  
40       монокристаллы стехиометрического состава или с любым требуемым отклонением от него [см. Нашельский А.Я. Технология спецматериалов электронной техники. М.:  
Металлургия, 1993. - 365 с.]

45       Недостатком данного способа является то, что для получения монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [100] небольшие температурные градиенты (менее 10 град/см), характерные для горизонтальной  
направленной кристаллизации, являются явно недостаточными и не позволяют  
вырастить монокристалл без двойников.

50       Кроме того, поскольку выращивание методом горизонтальной направленной кристаллизации осуществляется в лодочках, получаемые монокристаллы имеют полукруглое сечение, что весьма нежелательно при использовании материала в качестве подложки.

Известен способ получения монокристаллов антимонида индия вытягиванием из расплава, в котором в качестве исходных материалов используют высокочистый

кристалл InSb и элемент соединения группы  $A^{III}B^V$ , являющийся примесью, электрически нейтральной для антимонида индия. Загрузку помещают в кварцевый тигель и устанавливают в печь, затравочный кристалл закрепляют в затравкодержателе и также помещают в печь. Печь вакуумируют и заполняют газовой смесью, состоящей из 90% азота и 10% водорода. Исходный антимонид индия нагревают до температуры плавления ( $525^{\circ}\text{C}$ ), затравочный кристалл подводят к расплаву, после чего температуру расплава поднимают до  $550^{\circ}\text{C}$ . При непрерывном вращении затравочного кристалла проводят затравление и начинают рост монокристалла, формируя конусную часть монокристалла, поддерживая угол разрастания  $\leq 20$  град. При достижении требуемого диаметра формируют цилиндрическую часть выращиваемого монокристалла [см. заявку Японии №8319197, МПК С30В 15/00, опубл. 03.12.1996 г.].

Недостатком данного способа является высокая температура расплава, при которой производится выращивание монокристалла. Несмотря на то что упругость пара Sb над расплавом антимонида индия в точке плавления составляет  $\sim(3-5)\cdot 10^{-2}$  мм рт.ст., поскольку процесс выращивания монокристалла осуществляется в течение длительного периода времени  $\sim 8-10$  часов, испарение Sb из расплава весьма существенно, что приводит к нарушению стехиометрии расплава. Следствием этого неизбежно является сбой монокристаллического роста и снижение выхода монокристаллов.

Кроме того, угол разрастания конуса получаемого монокристалла  $\sim 20$  град свидетельствует о том, что выращивание осуществляется в кристаллографическом направлении [211] и [111], которые не являются конкурентоспособными направлением [100].

Помимо этого, описанный способ получения предусматривает выращивание монокристалла из загрузки  $\sim 700$  г, что недостаточно для выращивания крупногабаритных монокристаллов диаметром  $\sim 65$  мм.

Известен способ получения монокристаллов антимонида индия в трехстадийном процессе, в котором на первой стадии проводят синтез прямым сплавлением исходных компонентов In и Sb (чистотой 6N) в кварцевой ампуле, в атмосфере высокочистого водорода. После синтеза соединение иногда подвергают вакуумной термообработке с целью очистки от летучих акцепторов (Zn, Cd), трудно удаляемых зонной плавкой. На второй стадии очищенный от летучих примесей антимонид индия загружают в специально обработанные кварцевые лодочки и проводят зонную плавку в атмосфере очищенного водорода. После 20-40 проходов расплавленной зоны выход очищенного соединения составляет около 60% длины слитка. Возможно проведение синтеза и очистки в одном технологическом цикле с использованием специального оборудования. На третьей стадии зонно-очищенный антимонид индия с контролируемыми параметрами загружают в вакуумную установку для выращивания и осуществляют процесс выращивания монокристалла на затравку методом Чохральского. При этом выращивание монокристаллов проводят в кристаллографическом направлении [211], в котором наиболее просто реализуется устойчивый рост монокристаллов [см. книгу под редакцией чл.-корр. АН СССР Б.А.Сахарова «Металлургия и технология полупроводниковых материалов», Москва, 50  
Металлургия, 1972 г., стр.427-432]. Данный способ получения принят за прототип.

Недостатком этого способа является высокая материалоемкость, энергоемкость и трудоемкость процесса. Кроме того, как уже упоминалось, для создания фотоприемников используются подложки с рабочей ориентацией (100), которая

находится по отношению к направлению выращивания монокристалла [211] под углом ~35 градусов, что приводит к большим потерям материала при резке слитка и последующей калибровке пластин.

Техническим результатом изобретения является:

- получение монокристаллов в кристаллографическом направлении [100], что снижает потери материала при резке слитка и последующей калибровке пластин;
- снижение плотности дислокации в крупногабаритных монокристаллах антимонида индия, как фактора, определяющего параметры создаваемых на его основе фотоприемников;
- снижение энерго-, материало- и трудозатрат.

Технический результат достигается тем, что в способе получения монокристаллов антимонида индия, включающем синтез, получение поликристаллического антимонида индия и выращивание монокристалла методом Чохральского, согласно изобретению синтез и получение поликристаллического слитка проводят в совмещенном процессе по методу Чохральского с добавлением избытка сурьмы сверх стехиометрического 3,0-3,5 ат.%, после чего производят выращивание монокристалла также по методу Чохральского с использованием затравочного кристалла, ориентированного в кристаллографическом направлении [100], при поддержании осевых температурных градиентов на фронте кристаллизации равными 35-40 град/см.

Сущность предлагаемого способа состоит в том, что, вместо чрезвычайно трудоемкого и энергозатратного процесса синтеза и очистки полученного поликристаллического слитка методом зонной плавки с числом проходов зоны до 40, процесс синтеза и получение поликристаллического слитка проводят в едином технологическом цикле методом Чохральского. Заявленные условия проведения процесса синтеза антимонида индия и выращивания поликристаллического слитка обеспечивают получение исходного материала с требуемыми параметрами и минимальными потерями. Отклонение от условий проведения синтеза в сторону увеличения или уменьшения избытка элементарной сурьмы нарушает условия получения поликристаллического слитка стехиометрического состава и увеличивает потери исходных компонентов.

При проведении процесса выращивания непосредственно монокристалла методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] изменение заявленных режимов, а именно уменьшение или увеличение осевых градиентов температуры на фронте кристаллизации, нарушает условия проведения процесса и не позволяет вырастить крупногабаритный монокристалл с высоким совершенством структуры.

Пример осуществления способа

Для получения крупноблочного поликристалла антимонида индия, используемого далее в качестве загрузки для получения нелегированных монокристаллов антимонида индия, исходные компоненты индий и сурьму (чистотой 6N) в стехиометрическом соотношении, предусматривая избыток сурьмы в интервале 3-3,5 ат.%, для предотвращения ее испарения в процессе синтеза, загружают в фильтрующий тигель, устанавливаемый в рабочий тигель печи выращивания кристаллов методом Чохральского. После вакуумирования печи до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. далее в статическом вакууме расплавляют исходные компоненты в фильтрующем тигле при температуре ~750°C и выдерживают расплав в течение ~1 часа. Затем проводят фильтрацию расплава в рабочий тигель через отверстие в дне фильтрующего тигля. Снизив температуру расплава в рабочем тигле до температуры, близкой к температуре кристаллизации антимонида индия (525°C), проводят выращивание

крупноблочного поликристалла на затравку любой ориентации с вращением тигля и затравки в противоположных направлениях.

При проведении процесса синтеза антимонида индия из исходных компонентов с добавлением избытка Sb в количестве менее 3 ат.% доля нестехиометрии в полученном поликристалле составляла более 35% от общего веса слитка. Увеличение избытка Sb сверх 3,5 ат.% существенно затрудняло рост кристалла из-за увеличения переохлаждения на фронте кристаллизации и также приводило к значительной доле нестехиометрического материала (~40%) от общего веса слитка.

При соблюдении избытка элементарной Sb сверх стехиометрического количества в интервале 3-3,5 ат.% доля нестехиометрического материала была минимальной и составляла не более 10% от общего веса слитка.

После контроля электрофизических параметров в начальной и конечной части слитка нижняя небольшая его часть, как правило, удаляется. При соответствии электрофизических параметров выращенного поликристалла требованиям, предъявляемым к исходному материалу для получения монокристалла, слиток подвергают соответствующей химической обработке и загружают повторно в установку для последующего получения крупногабаритного монокристалла антимонида индия методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100].

Как и при получении поликристаллического антимонида индия, для получения монокристалла обработанный поликристаллический слиток загружают в фильтрующий тигель, который устанавливают в рабочий тигель, и помещают в установку для выращивания по методу Чохральского. Выращивание монокристалла также осуществляют в статическом вакууме  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. Поскольку упругость пара Sb над расплавом InSb при температуре плавления составляет  $\sim (3-5) \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст., для поддержания стехиометрического состава расплава в фильтрующий тигель добавляются ~1% масс. элементарной Sb. Поликристаллический слиток расплавляют при температуре  $\sim 650^\circ\text{C}$  и выдерживают расплав при этой температуре в течение  $\sim 35$  мин. Затем проводят фильтрацию расплава в рабочий тигель через отверстие в дне фильтрующего тигля, при этом происходит дополнительная очистка расплава от случайных механических загрязнений и окисных образований, остающихся на стенках фильтрующего тигля. Далее снижают температуру расплава до температуры, близкой к температуре кристаллизации антимонида индия ( $525^\circ\text{C}$ ), после чего к нему подводят затравку, ориентированную в кристаллографическом направлении [100], и начинают вытягивание кристалла со скоростью 2-2,5 см/час при вращении тигля со скоростью 10-12 об/мин и затравки со скоростью 20-25 об/мин и поддержании осевого градиента температуры на фронте кристаллизации 35-40 град/см.

Увеличение осевых температурных градиентов свыше 40 град/см приводит к сбою монокристаллического роста вследствие сильного переохлаждения на фронте кристаллизации. Выращивание монокристалла в кристаллографическом направлении [100] при температурных градиентах на фронте кристаллизации менее 35 град/см также не позволяет получить совершенный монокристалл без двойников и других дефектов структуры типа ламелей, полос скольжения и т.д.

По предлагаемому способу при заявляемых условиях проведения процесса выращивания, а именно: избыток Sb в интервале 3-3,5 ат.% и осевых градиентов температуры на фронте кристаллизации 35-40 град/см, было выращено 6 нелегированных монокристаллов антимонида индия диаметром 62-70,2 мм с кристаллографической ориентацией (100).

На пластинах с ориентацией (100), вырезанных из начальной и конечной части

слитков, перпендикулярно оси роста, осуществляли контроль электрофизических параметров полученных монокристаллов: концентрации и подвижности основных носителей заряда. Выявление дислокационной и дефектной структуры полученных монокристаллов антимонида индия проводили на этих же пластинах с помощью избирательного травления в травителе состава  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2=2:1$  в течение 1 мин [см. Бублик В.Т., Смирнов В.М., Мильвидская А.Г. Кристаллография, 37, 1992, №2]. Структурные особенности полученных монокристаллов исследовали методом оптической микроскопии. В качестве образцов для сравнения использовали монокристаллы антимонида индия диаметром до 40 мм, выращенные по стандартной технологии в кристаллографическом направлении [211].

В таблице 1 представлены электрофизические параметры и значения величины плотности дислокаций полученных по описанному выше способу монокристаллов антимонида индия.

15

Таблица 1						
Электрофизические параметры и величина плотности дислокаций в полученных монокристаллах антимонида индия						
№ м/к	Кристаллографическая ориентация	Диаметр	Концентрация основных носителей заряда, $n$ , $\text{см}^{-3}$ , 77К	Подвижность основных носителей заряда, $\mu$ , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , 77К	Плотность дислокаций, $\text{см}^{-2}$	
1	2	3	4	5	6	
551	(100)	верх	60,3	$8,5 \cdot 10^{13}$	$5,6 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^2$
низ		63,5	$5,0 \cdot 10^{14}$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^2$	
554	(100)	верх	63,8	$8,8 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^2$
низ		67,2	$5,3 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^2$	
557	(100)	верх	65,2	$1,5 \cdot 10^{14}$	$5,0 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^2$
низ		68,5	$1,0 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^2$	
567	(100)	верх	62,0	$1,6 \cdot 10^{14}$	$5,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^2$
низ		65,8	$9,6 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^2$	
569	(100)	верх	68,5	$1,5 \cdot 10^{14}$	$5,8 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^2$
низ		70,2	$1,2 \cdot 10^{15}$	$3,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^2$	
570	(100)	верх	65,2	$3,0 \cdot 10^{14}$	$4,8 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^2$
низ		68,0	$9,0 \cdot 10^{14}$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^2$	

40

Полученные результаты свидетельствуют о том, что значения электрофизических параметров крупногабаритных нелегированных монокристаллов антимонида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100], находятся на уровне значений этих параметров ( $n=8 \cdot 10^{13}$ - $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu=6,0 \cdot 10^5$ - $3,0 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , 77К) в монокристаллах антимонида индия, полученных по стандартной технологии в кристаллографическом направлении [211] диаметром до 40 мм. Как свидетельствуют результаты, приведенные в таблице 1, по своему структурному совершенству крупногабаритные монокристаллы антимонида индия диаметром до 70,2 мм, выращенные в кристаллографическом направлении [100], значительно превосходят монокристаллы антимонида индия, получаемые в кристаллографическом направлении [211], диаметр которых не превышает 40 мм, а плотность дислокаций в

50

них составляет не менее  $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Следует также отметить, что распределение плотности дислокаций по диаметру пластин с ориентацией (100) гораздо более равномерно, чем на пластинах с ориентацией (211), в которых это распределение носит W-образный характер. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно для материалов, используемых в качестве подложки, так как в большой степени определяет совершенство наращиваемых эпитаксиальных слоев.

Таким образом, заявленное изобретение позволяет:

1. На стадии синтеза поликристаллического антимонида индия при соблюдении заявляемых условий проведения процесса существенным образом уменьшить материалоемкость процесса за счет снижения доли нестехиометрического материала. Использование совмещенного процесса синтеза, очистки и выращивания поликристаллического слитка вместо применяемых ранее синтеза в ампуле и зонной очистки с числом проходов зоны до 40 значительно снижает энерго- и трудозатраты, характеризующие данный процесс.

2. Улучшить структуру получаемых монокристаллов с одновременным увеличением их диаметра до 70,2 мм, а именно снизить среднее значение величины плотности дислокаций и улучшить однородность их распределения по кристаллу как фактора, определяющего параметры создаваемых на его основе фотоприемников;

3. Увеличить выход годных пластин при резке слитков за счет того, что направление выращивания монокристалла [100] совпадает с рабочей ориентацией пластин (100).

#### Формула изобретения

Способ получения монокристаллов антимонида индия, включающий синтез, получение поликристаллического антимонида индия и выращивание монокристалла методом Чохральского, отличающийся тем, что синтез и получение поликристаллического крупноблочного слитка проводят в совмещенном процессе по методу Чохральского с добавлением избытка сурьмы сверх стехиометрического 3,0-3,5 ат.%, после чего производят выращивание монокристалла также по методу Чохральского с использованием затравочного кристалла, ориентированного в кристаллографическом направлении [100], при поддержании осевых температурных градиентов на фронте кристаллизации, равными 35-40 град/см.