

ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДИЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо,
Р.М. Стецко, О.В. Швець, Ф.М. Шуригін
Національний університет “Львівська політехніка”,
лабораторія магнітних сенсорів

МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ РОСТУ КРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ InAs-GaAs

© Большакова І.А., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Стецко Р.М., Швець О.В.,
Шуригін Ф.М., 2011

I. Bolshakova, Ya. Kost', O. Makido,
R. Stetsko, O. Shvets', F. Shurygin

SIMULATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OF GROWING InAs-GaAs SOLID SOLUTION CRYSTALS

© Bolshakova I.A., Kost' Ya., Makido O., Stetsko R., Shvets' O., Shurygin F., 2011

Виконано термодинамічне моделювання технологічних умов отримання мікрокристалів InAs-GaAs за методом хімічних транспортних реакцій у хлоридній системі. Визначено рівноважний склад газової фази такої системи. Проведено кількісний розрахунок парціальних тисків компонентів газової фази досліджуваної системи. Визначені оптимальні технологічні режими вирощування мікрокристалів твердого розчину InAs-GaAs.

Ключові слова: моделювання, твердий розчин, мікрокристали, арсенід індію, арсенід галію.

Thermodynamic modeling of technological conditions for obtaining InAs-GaAs microcrystals by the method of chemical transport reaction in chloride system was performed. Equilibrium composition of gas phase for such system was determined. Quantitative calculation of partial pressures of gas phase components for the studied system was performed. Optimal technological modes for growing InAs-GaAs solid solution microcrystals were determined.

Key words: modeling, solid solution, microcrystals, indium arsenide, gallium arsenide.

Вступ

В основі сучасних пристроїв та приладів електронної техніки лежить якісно розроблена технологія напівпровідникових матеріалів. Однією з основних тенденцій розвитку цієї технології є неперервне зростання вимог щодо досконалості кристалічної структури та однорідності електрофізичних характеристик в об'ємі вирощуваного матеріалу. Тому основними об'єктами досліджень стають системи, які найбільше відповідають цим вимогам, і серед них нано- та мікрокристали.

В останні роки з'являється все більше робіт, присвячених вирощуванню нано- та мікрокристалів різних напівпровідникових матеріалів з газової фази [1]. У цій роботі розглядаються питання моделювання фізичних процесів вирощування мікрокристалів твердого розчину InAs-GaAs.

Багатокомпонентний твердий розчин $Ga_xIn_{1-x}As$ є одним з перспективних матеріалів. Він є основним компонентом активної області високочастотних електронних приладів, інфрачервоних і довгохвильових квантових каскадних лазерів.

Напівпровідникові сполуки InAs та GaAs, що входять до складу твердого розчину, широко використовуються в сучасній електроніці. При цьому InAs характеризується високою радіаційною стійкістю при великих дозах радіації, в той час як GaAs в таких умовах стає непридатним, однак його робочі температури є набагато вищі за температури InAs [2, 3]. Отримання і дослідження кристалів твердих розчинів дозволяє визначити оптимальний склад твердого розчину з високою радіаційною стійкістю в розширеному температурному діапазоні, що дасть можливість розширити сферу застосування цих матеріалів.

Моделювання

Вихідними засадами моделювання процесу вирощування є термодинамічний аналіз складу газової фази хімічних сполук, що можуть утворюватися в результаті хімічної взаємодії напівпровідникових матеріалів GaAs та InAs з вибраним транспортним реагентом HCl.

Під час розв'язання поставленої задачі використовували стандартні підходи, а саме: формування системи рівнянь незалежних хімічних реакцій з розрахунком їх констант рівноваги та температурних залежностей парціальних тисків компонентів газової фази [4, 5]. Під час розрахунків було зроблено допущення, що речовини в газовій фазі підпорядковуються закону ідеального газу.

Розрахунок констант рівноваги реакцій, що відбуваються в досліджуваній системі, проводили за рівнянням Уліха у другому наближенні (тобто з використанням значень питомої теплоємності речовин-учасників реакції) [6, 7]:

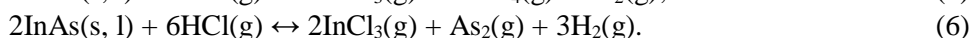
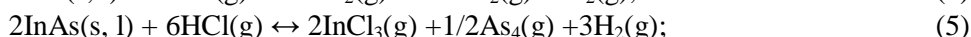
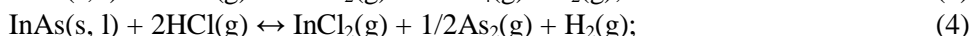
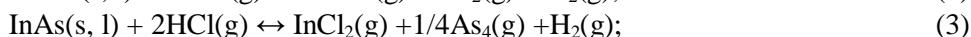
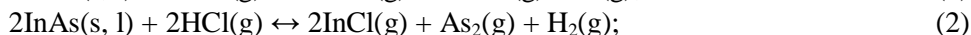
$$\ln K = -\frac{\Delta H_{298}^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta C_{p298}^0}{R} \cdot \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right),$$

де $\ln K$ – логарифм константи рівноваги реакції; ΔH_{298}^0 – сумарна ентальпія реакції при температурі $T=298$ К, кДж/моль⁻¹; ΔS_{298}^0 – сумарна ентропія реакції при температурі $T=298$ К, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; ΔC_{p298}^0 – сумарна теплоємність реакції при температурі $T=298$ К, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура, К; $R=8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – газова стала.

Розраховували з використанням програми FACT – Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics дослідницького центру CRCT (Centre for Research in Computational Thermochemistry) при Університеті Монреалю [<http://www.crct.polymtl.ca/fact/>].

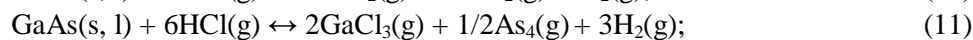
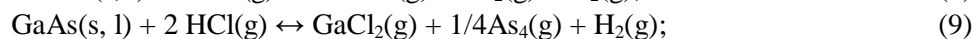
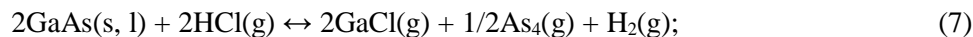
У роботі представлені термодинамічні розрахунки системи GaAs-InAs-HCl під час проведення процесу вирощування в закритих кварцових реакторах (ампулах). Розраховували при початковому тиску HCl в ампулі $0.5 \cdot 10^5$ Па в інтервалі температур 700–1400 К.

За літературними даними взаємодія InAs з HCl відбувається з утворенням трьох основних хлоридів індію – InCl, InCl₂, InCl₃:



Індекси при речовинах означають: g – газоподібний, l – рідкий, s – твердий стани.

Під час взаємодії GaAs з HCl утворення трьох основних хлоридів галію (GaCl, GaCl₂, GaCl₃) відбувається за реакціями:



Температурні залежності констант рівноваги реакцій утворення хлоридів індію та галію наведені на рис. 1.

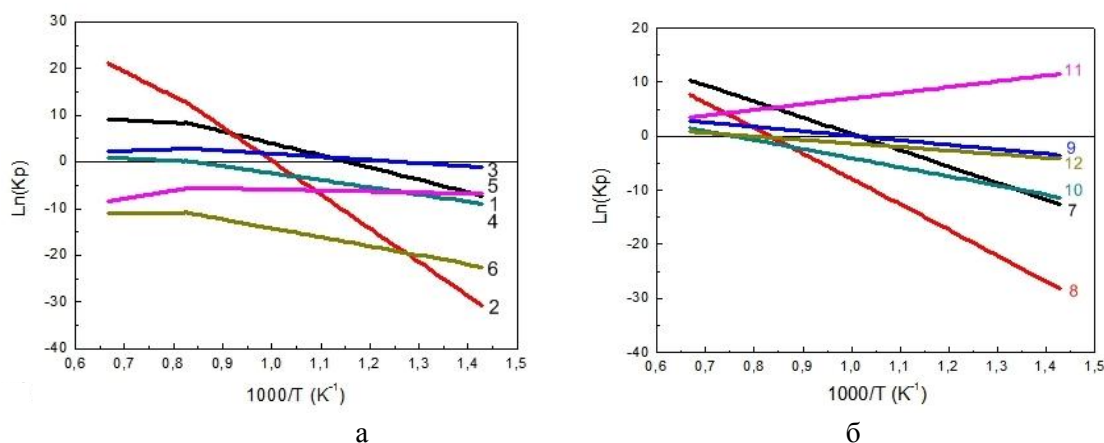
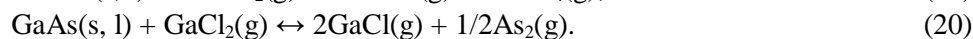
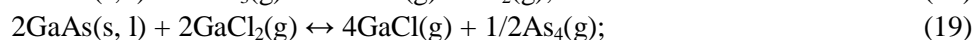
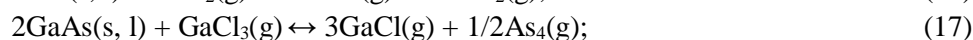
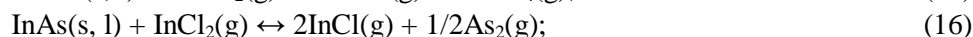
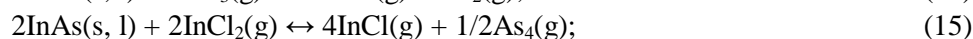
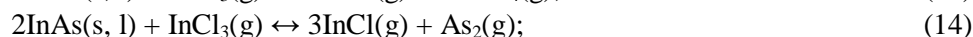


Рис. 1. Температурна залежність констант рівноваги реакцій утворення хлоридів індію(а) та галію(б)

Результати проведених розрахунків констант рівноваги реакцій утворення хлоридів індію та галію в цій системі показали, що при зростанні температури рівновага реакцій (1), (2) і (3) зсувається вправо (рис. 1, а), тобто відбувається інтенсивне утворення InCl та InCl_2 . При температурах, вищих за 990 К рівновага реакцій утворення хлоридів галію (7) і (9) також зсувається вправо, а реакція (11) відбувається тільки в прямому напрямку у всьому досліджуваному температурному діапазоні (рис. 1, б). Оцінка інтенсивності перебігу реакцій утворення хлоридів галію (GaCl , GaCl_2 , GaCl_3) та хлоридів індію (InCl , InCl_2 , InCl_3) дає можливість прийняти умову для спрощення розрахунків: оскільки практично весь введений у систему HCl при цих температурах вступає в хімічну взаємодію, а залишкова концентрація його порівняно з концентраціями основних компонентів системи дуже мала, то його наявності в реакторі під час аналізу процесу можна нехтувати. Концентрація утвореного водню в ампулі за цих температур на початковий момент процесу є величиною відомою і являється функцією тільки від температури. Крім того, раніше проведені дослідження довели, що парціальний тиск водню в закритому кварцовому реакторі при температурах, вищих за 850К зменшується через його дифузії через кварц [8].

Утворені хлориди індію та галію взаємодіють із вихідними матеріалами InAs та GaAs за реакціями диспропорціонування:



Температурні залежності констант рівноваги реакцій диспропорціонування хлоридів індію та галію наведені на рис. 2.

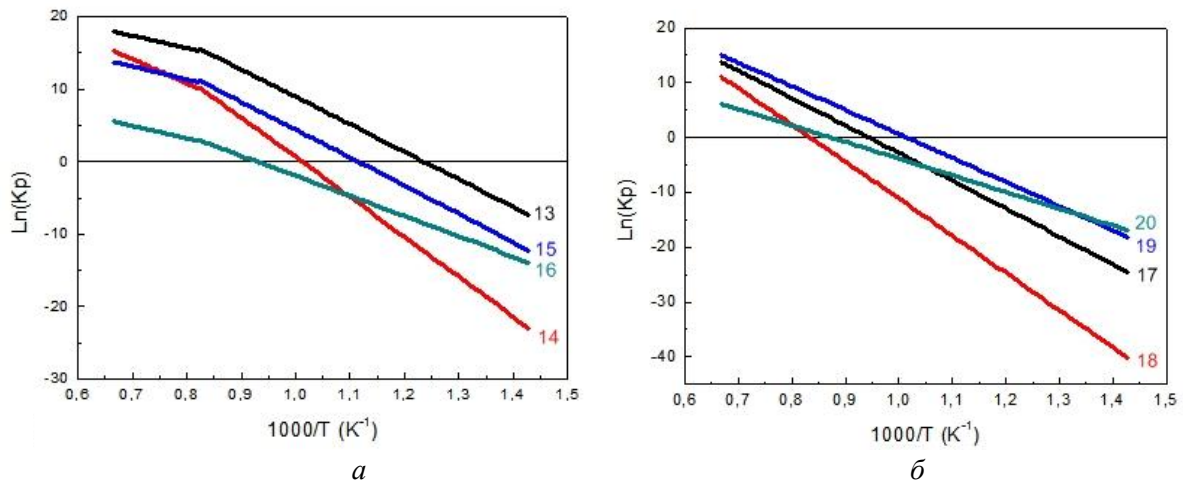


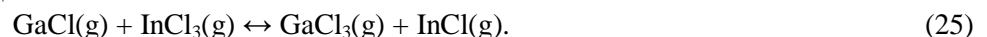
Рис. 2. Температурна залежність констант рівноваги реакцій диспропорціонування хлоридів індію (а) та галію (б)

Основною властивістю транспортної реакції є можливість її перебігу в двох напрямках за різних температур [9]. Як показали розрахунки, всі розглянуті реакції диспропорціонування хлоридів індію та галію є транспортними.

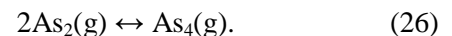
Крім того, в цій системі можливий перебіг таких реакцій диспропорціонування утворених хлоридів:



А також у системі InAs-GaAs-HCl можливий перебіг реакції взаємодії між утвореними хлоридами галію та індію:



Дві модифікації арсену (As_4 і As_2), що утворюються в результаті перебігу реакцій (1)–(20), зв'язані між собою за реакцією:



Температурні залежності констант рівноваги реакцій диспропорціонування (21)–(26), що відбуваються в системі InAs-GaAs-HCl, наведені на рис. 3:

Як показали результати проведених розрахунків, рівновага реакції (26) зміщена вправо в усьому температурному діапазоні, оскільки K_p зростає із зниженням температури. З цього можна зробити висновок, що арсен у газовій фазі за даних умов в основному буде представлений модифікацією As_4 . Тому, під час розрахунків для спрощення системи можна нехувати реакціями (14), (16), (18), (20). Крім того, реакція диспропорціонування GaCl_2 (23) в цьому

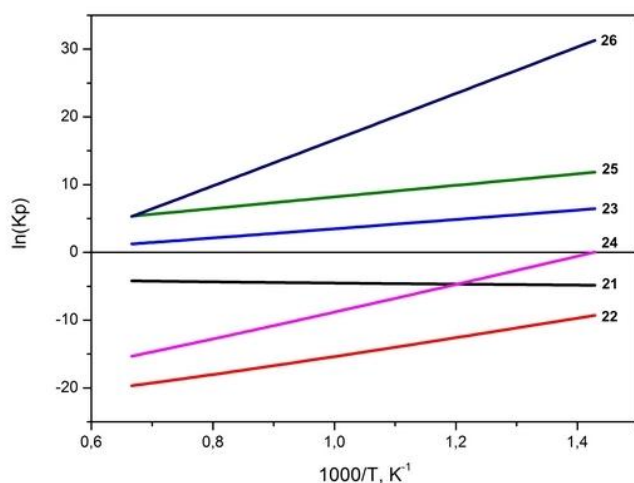
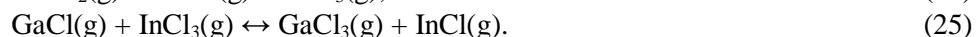
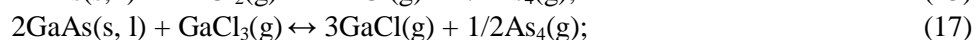
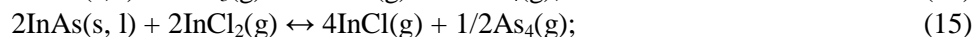
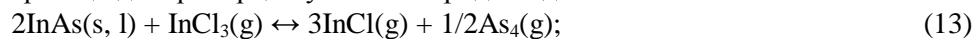


Рис. 3. Температурна залежність констант рівноваги реакцій (21)–(26)

температурному діапазоні відбувається в прямому напрямку з утворення GaCl та GaCl₃, що унеможливило використання реакції диспропорціонування хлоридів галію (19) для транспорту арсеніду галію.

Отже, враховуючи розрахунок температурних залежностей констант рівноваги цих реакцій, основними компонентами, що визначають транспорт InAs та GaAs, в системі InAs-GaAs-HCl є: InCl, InCl₂, InCl₃, As₄, GaCl₃, GaCl, а основними реакціями, що відповідають за транспорт основних компонентів в системі, є реакції диспропорціонування хлоридів індію та галію:



Для визначення парціальних тисків газових компонентів системи InAs-GaAs-HCl була складена система незалежних рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{p13_i} = \frac{(P_{\text{InCl}}^3 \cdot P_{\text{As}_4}^{1/2})}{P_{\text{InCl}_3}} \\ K_{p15_i} = \frac{(P_{\text{InCl}}^4 \cdot P_{\text{As}_4}^{1/2})}{P_{\text{InCl}_2}^2} \\ K_{p17_i} = \frac{(P_{\text{GaCl}}^3 \cdot P_{\text{As}_4}^{1/2})}{P_{\text{GaCl}_3}} \\ K_{p21_i} = \frac{(P_{\text{InCl}} \cdot P_{\text{InCl}_3})}{P_{\text{InCl}_2}^2} \\ K_{p25_i} = \frac{(P_{\text{GaCl}_3} \cdot P_{\text{InCl}})}{(P_{\text{GaCl}} \cdot P_{\text{InCl}_3})} \\ P_{\text{InCl}} + P_{\text{InCl}_2} + P_{\text{InCl}_3} + P_{\text{As}_4} + P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{GaCl}} = P_{\text{заг}}, \end{array} \right.$$

де P_{InCl} – парціальний тиск InCl, P_{InCl_2} – парціальний тиск InCl₂, P_{InCl_3} – парціальний тиск InCl₃, P_{As_4} – парціальний тиск As₄, P_{GaCl_3} – парціальний тиск GaCl₃, P_{GaCl} – парціальний тиск GaCl, $P_{\text{заг}}$ – загальний тиск парів у реакторі.

В результаті проведених розрахунків отримані температурні залежності парціальних тисків газових компонентів системи, які наведені на рис. 4.

За результатами проведених термодинамічних розрахунків системи InAs-GaAs-HCl був визначений оптимальний температурний режим проведення технологічних процесів вирощування мікрочастинок твердого розчину Ga_xIn_{1-x}As.

Для зони кристалізації рекомендовані температури від 780 до 800 К. За температур, менших від 780 К, відбувається фазовий перехід InCl₃ (газ-рідина), що значно знижує ефективність процесу вирощування мікрочастинок, а при температурах вище ніж 800 К транспортування InAs за реакцією (13) неможливе.

Для температури зони джерела рекомендований інтервал температур 900–1100 К. При температурах, вищих від 1100 К спостерігається зменшення парціальних тисків GaCl₃ та InCl₃, що приведе до сповільнення процесу переносу основних компонентів. Для InAs температура зони джерела не повинна бути нижчою від 900 К, оскільки при таких температурах транспортування InAs за реакцією (15) неможливе. Для GaAs температура зони джерела не повинна бути нижче ніж 1050 К, оскільки транспортування GaAs за реакцією (17) неможливе.

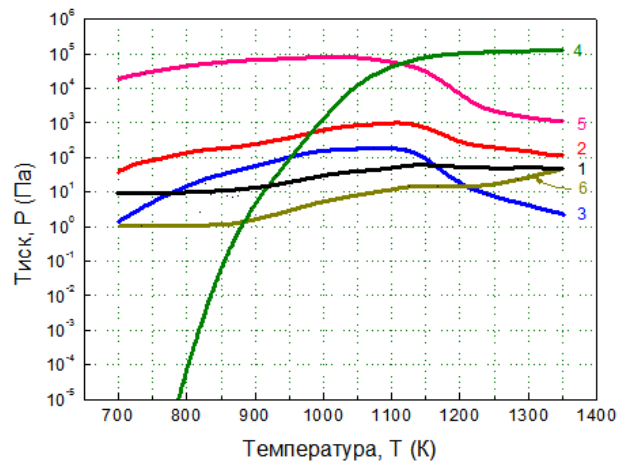


Рис. 4. Температурна залежність парціальних тисків газових компонентів системи InAs-GaAs-HCl (при початковому тиску HCl $P_{HCl}^0 = 0.5 \cdot 10^5$ Па):

$$1 - P_{InCl}, 2 - P_{InCl_2}, 3 - P_{InCl_3}, 4 - P_{As_4}, 5 - P_{GaCl_3}, 6 - P_{GaCl}$$

Змінюючи температуру зони джерела по кожному компоненту (InAs, GaAs) в межах обраного діапазону температур можна змінювати склад вирощених мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$.

Висновки

Проведений термодинамічний аналіз складу газової фази системи InAs-GaAs-HCl показав можливість вирощування мікрокристалів твердих розчинів InAs-GaAs із різним складом компонентів з газової фази в закритому кварцовому реакторі.

За результатами проведених термодинамічних розрахунків системи InAs-GaAs-HCl був визначений оптимальний температурний режим проведення технологічних процесів вирощування мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$: температура зони джерела для InAs $T_{дж} = (900-1100)$ К, для GaAs $T_{дж} = (1050-1100)$ К; температура зони росту кристалів твердого розчину $T_{кр} = (780-800)$ К.

Крім того, показано можливість контролювання складу вирощених мікрокристалів твердого розчину InAs-GaAs, змінюючи температуру зони джерела відповідних компонентів.

1. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения. Обзор // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 12. – С. 1585–1628.
2. Inessa Bolshakova, Yaroslav Kost, Elena Makido, Fedor Shurygin. Mathematical simulation, synthesis, characterization and application of indium arsenide whiskers // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 310. – Issues 7–9. – P. 2254–2259.
3. Большакова И.А., Ковальова Н.В., Кость Я.Я., Копцев П.С., Московец Т. А. Макидо Е.Ю., Шуригин Ф.М. Дослідження процесів росту та властивостей мікрокристалів арсенідів галію та індію // Вісник Нац. ун-ту "Львівська Політехніка". – 2004. – № 513 Електроніка. – С. 40–47.
4. Большакова И.А., Московец Т.А., Копцев П.С., Макидо О.Ю. Моделирование физико-химических процессов роста та комплексного легування напівпровідникових мікрокристалів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2002. – № 455: Електроніка. – С. 121–125.
5. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. – 192 с.
6. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
7. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат. – 1965. – 460 с.
8. Галиусов В.А. Исследование химического равновесия в системах InP-GaP-HCl: Дис. ... канд. хим. наук. – 1982. – 194 с.
9. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир, 1964. – 185 с.