

УДК 621.315.592

Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо, Р.М. Стецко,
О.В. Швець, А.П. Штабалиук, Ф.М. Шуригін
Національний університет "Львівська політехніка",
лабораторія магнітних сенсорів

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ГАЗОВОЇ ФАЗИ СИСТЕМИ $Ge<In>-I_2$

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

Ya. Kost', O. Makido, R. Stetsko,
O. Shvets', A. Shtabaliuk, F. Shurygin

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF $Ge<In>-I_2$ SYSTEM GAS PHASE

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

Подано модель газової фази для вирощування мікрокристалів германію, легованих акцепторною домішкою індію. Проведено термодинамічний аналіз складу газової фази хімічних сполук, що утворюються у результаті взаємодії напівпровідникових матеріалів Ge та In з транспортним реагентом I_2 . Оцінена ефективність перебігу хімічних реакцій у системі за заданих умов та визначені оптимальні температури вирощування мікрокристалів.

Ключові слова: германій, індій, мікрокристали, хімічні транспортні реакції, термодинамічний аналіз.

The model of gas phase for undoped germanium microcrystals doped with indium acceptor impurity was presented. Thermodynamic analysis of chemical compounds' gas phase formed as a result of the interaction of semiconductor materials Ge and In with the transport reagent I_2 was accomplished. The effectiveness of chemical reactions running in the system under given conditions was estimated and the optimal temperatures for microcrystals growing were determined.

Key words: germanium, indium, microcrystals, chemical transport reactions, thermodynamic analysis.

Вступ

Широкого використання в сучасній електроніці набувають такі напівпровідникові матеріали, як кремній, германій, арсенід галію. Германій найчастіше використовується для детекторів гамма-випромінювання, датчиків температури та фотодіодів. Для аналізу дискретності густини потоку гамма-випромінювання та розподілу температури перспективним є використання мікродетекторів.

Для виготовлення мікродетекторів можна використовувати мікрокристали германію, вирощені з газової фази.

Відомо [1, 2], що кристали, вирощені з газової фази, характеризуються досконалою кристалічною ґраткою та значно меншою кількістю структурних дефектів, оскільки під час кристалізації з газової фази вони мають більше ступенів вільності порівняно з кристалами, вирощеними з розплаву та тонкими плівками, отриманими осадженням на підкладку.

Ця робота присвячена моделюванню процесів вирощування легованих індієм мікрокристалів германію з газової фази в йодидній системі [3]. Отримані результати моделювання дозволяють оптимізувати експериментальний процес вирощування мікрокристалів германію [4].

Моделювання

Розрахунки газової фази для системи $\text{Ge}\langle\text{In}\rangle\text{I}_2$ виконувались для умов вирощування кристалів в ампульному реакторі закритого типу в діапазоні температур (500–1100) К та концентрації транспортного реагенту I_2 , що дорівнює $4,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Розраховували за відомими методиками, а саме: формування системи рівнянь незалежних хімічних реакцій з розрахунком їх констант рівноваги та температурних залежностей парціальних тисків компонентів газової фази [1, 2, 5]. Умовою проведення розрахунків було припущення, що речовини в газовій фазі підпорядковуються закону для ідеального газу.

Розрахунок констант рівноваги дає можливість не тільки оцінити ефективність перебігу цієї реакції, а й визначити транспортні реакції, що відповідатимуть за перенесення компонентів системи з зони джерела в зону кристалізації. Транспортною реакцією вважають реакцію, для якої характерна зміна напрямку перебігу реакції залежно від температури в досліджуваному інтервалі температур.

Про напрямок перебігу реакції свідчить знак логарифму константи рівноваги ($\ln K_p$), розраховували який за рівнянням Уліха у другому наближенні [6]:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{R \cdot T}, \quad (1)$$

де R – газова стала; T – температура; ΔG_T^0 – ізотермічний потенціал реакції, який в загальному випадку можна визначати за формулою

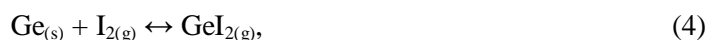
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT, \quad (2)$$

де ΔH_{298}^0 – сумарна ентальпія реакції при температурі 298 К; ΔS_{298}^0 – сумарна ентропія реакції при температурі 298 К; ΔC_p – сумарна теплоємність реакції при температурі 298 К [5].

За умови $C_p(T) = \text{const}$, інтегруванням рівняння (2) можна отримати такий вираз:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \left[(T - 298,16) - T \cdot \ln \frac{T}{298,16} \right]. \quad (3)$$

Процес перебігу всіх можливих реакцій у цій системі можна умовно розділити на два етапи. На першому етапі у разі взаємодії Ge та In з I_2 , який у цій системі є транспортним реагентом, можливе утворення таких йодидів: GeI_2 , GeI_4 , InI , InI_2 та InI_3 [5]. Утворення цих сполук можна описати такими хімічними реакціями:



Результати розрахунку температурних залежностей логарифму констант рівноваги цих реакцій наведені на рис. 1 та 2.

Як видно з рис. 1, логарифми констант рівноваги реакцій (4), (5) в усьому інтервалі температур приймають додатні значення. Тобто рівновага реакцій (4), (5) зміщена в бік утворення продуктів реакції (GeI_2 та GeI_4), а величина логарифму свідчить про високу ефективність їх перебігу.

Результати розрахунку логарифмів констант рівноваги реакції взаємодії In та I_2 наведені на рис. 2. В обраному діапазоні температур ефективно відбуваються реакції (6) та (7) з утворенням монойодиду та дийодиду індію (логарифми констант рівноваги цих реакцій в усьому інтервалі температур приймають додатні значення). Крім того при температурах < 670 К відбувається

утворення трийодиду індію за реакцією (8). За вищих температур рівновага реакції зміщена у бік утворення вихідних речовин (значення логарифму константи рівноваги приймає від'ємні значення).

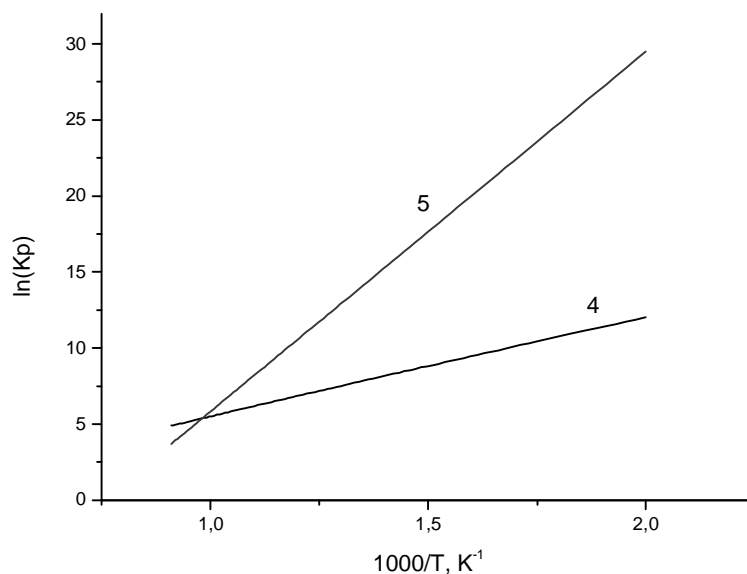


Рис. 1. Константи рівноваги реакцій утворення йодидів германію

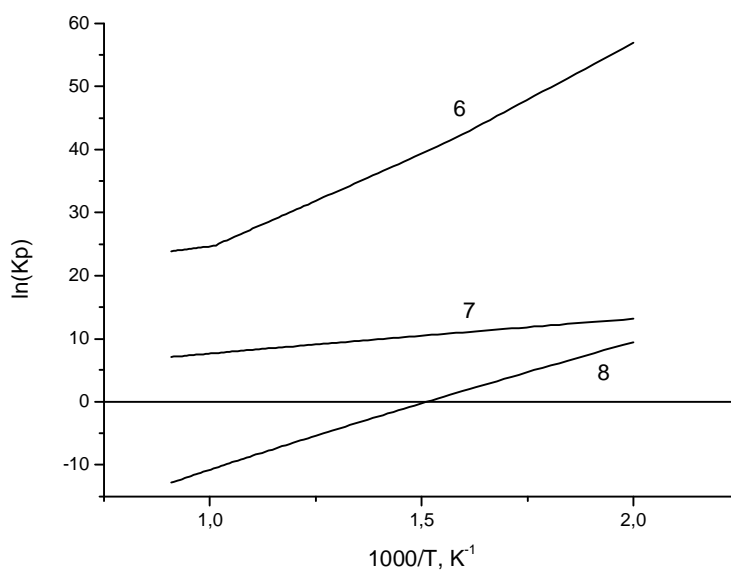


Рис. 2. Константи рівноваги реакцій утворення йодидів індію

Враховуючи високу ефективність перебігу в цьому температурному діапазоні реакцій утворення йодидів германію та індію (4)–(7), можна вважати, що практично весь I₂ буде використаний на утворення йодидів. Кількість вивільненого йоду за реакцією (8) при температурах > 670 К під час розрахунків можна нехтувати.

На другому етапі взаємодія утворених йодидів германію (GeI₂, GeI₄) та індію (InI, InI₂, InI₃) з вихідними речовинами відбувається за реакціями диспропорціонування:



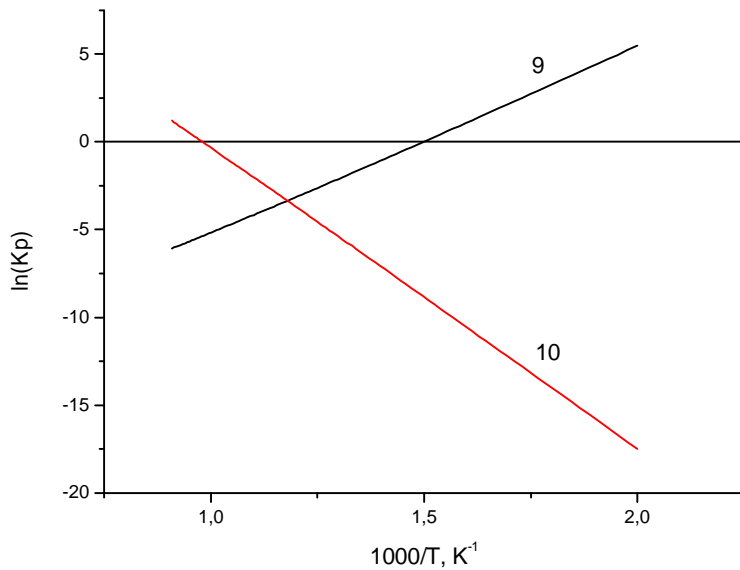


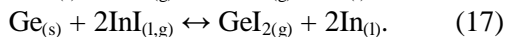
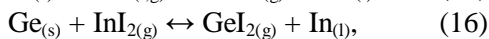
Рис. 3. Константи рівноваги реакцій диспропорціонування йодидів германію

кількість вільного йоду в реакторі, перебігом цієї реакції під час аналізу системи можна нехтувати.

На рис. 4 наведені результати розрахунку температурних залежностей логарифму констант рівноваги реакцій диспропорціонування йодидів індію (11)–(13).

З одержаних залежностей видно, що реакції диспропорціонування йодидів індію (11)–(13) відбуваються ефективно у всьому досліджуваному температурному діапазоні, про що свідчать додатні значення логарифмів констант рівноваги. Оскільки в цьому температурному діапазоні не відбувається зміни напрямку перебігу реакцій, жодна з них не є транспортною. Реакція (8) хоча і є транспортною, але за цих умов не може визначати перенесення індію із зони джерела в зону кристалізації, оскільки в зоні джерела ($T \geq 750$ K) практично неможливе утворення InI_3 за жодною з розглянутих реакцій. Крім того, враховуючи високу ефективність перебігу реакції (11) в усьому інтервалі температур, InI_3 , утворений при температурах ≤ 670 K, практично весь витрачається на утворення InI . Тобто для аналізу системи варто враховувати наявність у газовій фазі двох йодидів індію: InI , InI_2 .

Для системи $\text{Ge}\langle\text{In}\rangle\text{-I}_2$ характерним є активне перенесення Ge в зону кристалізації за реакцією (9), тому необхідно розглянути реакції взаємодії утворених йодидів індію (InI , InI_2) з перенесеним германієм:



Результати розрахунку температурних залежностей логарифму констант рівноваги реакцій (14)–(17) наведені на рис. 5.

Як видно з результатів розрахунку логарифму констант рівноваги, реакції (14)–(16) в зоні кристалізації ($T \leq 750$ K) інтенсивно відбуваються з виділенням

На рис. 3 наведені результати розрахунку температурних залежностей логарифму констант рівноваги реакцій диспропорціонування йодидів германію (9), (10).

З одержаних залежностей видно, що в обраному температурному діапазоні обидві реакції є транспортними (логарифм константи рівноваги змінює знак) [7]. Перенесення германію з зони джерела в зону кристалізації відбувається за транспортною реакцією (9), а температура зони кристалізації мікрочастин германію не може перевищувати 750 K. Реакція (10) практично в усьому діапазоні температур 500–1000 K відбувається у бік утворення GeI_4 . Враховуючи малу залишкову

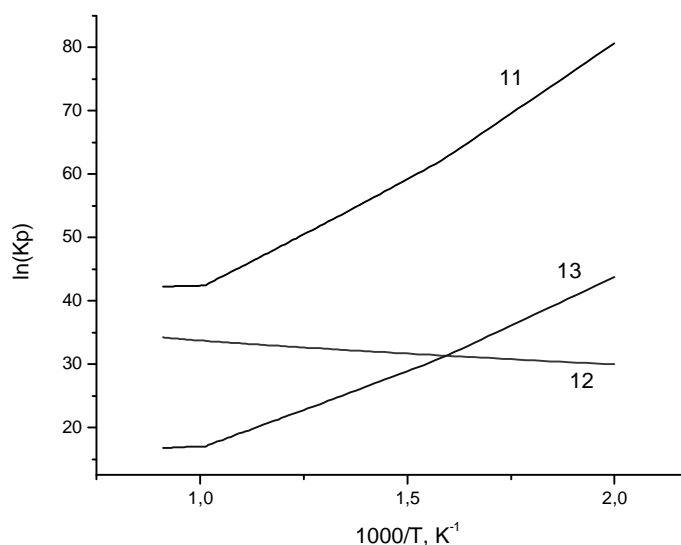
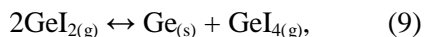


Рис. 4. Константи рівноваги реакцій диспропорціонування йодидів індію

індію [8]. Для реакції (16) характерною є зміна напрямку перебігу реакції залежно від температури. За цією реакцією відбувається перенесення In із зони джерела в зону кристалізації, а також перенесення Ge із зони кристалізації в зону джерела.

Отже, для системи Ge<In>I₂ транспортними реакціями будуть реакції:



а основними газовими компонентами системи є GeI₂, GeI₄, InI, та InI₂.

Беручи до уваги високу ефективність утворення InI за реакцією (6) для розрахунку парціальних тисків газових компонентів системи, необхідно враховувати реакції взаємодії InI з Ge (реакції (15) та (17)). Оскільки практично в усьому досліджуваному температурному діапазоні рівновага реакції (17) зміщена у бік вихідних речовин, то під час подальших розрахунків цією реакцією можна нехтувати.

Для розрахунку парціальних тисків газових компонентів системи Ge<In>-I₂ була побудована система незалежних рівнянь, що повністю описують процеси в цій системі:

$$\begin{cases} Kp_9 = \frac{P(\text{GeI}_4)}{P(\text{GeI}_2)^2} \\ Kp_{15} = \frac{P(\text{GeI}_4)}{P(\text{InI})^4} \\ Kp_{16} = \frac{P(\text{GeI}_2)}{P(\text{InI}_2)} \\ P(T) = P(\text{GeI}_2) + P(\text{GeI}_4) + P(\text{InI}) + P(\text{InI}_2) \end{cases}, \quad (18)$$

де $Kp_9(T)$ – залежність константи рівноваги реакції (9) від температури, $Kp_{15}(T)$ – залежність константи рівноваги реакції (15) від температури, $Kp_{16}(T)$ – залежність константи рівноваги реакції (16) від температури, $P(T)$ – залежність загального парціального тиску системи Ge<In>-I₂ від температури.

Залежність загального парціального тиску системи від температури було розраховано за допомогою програми F*A*C*T – Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, розробленої за співпраці École Polytechnique та McGill University у Монреалі, Канада.

Результати розрахунку системи незалежних рівнянь наведені на рис.6.

Як видно з одержаних результатів, спостерігається зменшення парціального тиску GeI₄ в зоні джерела, що відбувається за рахунок перебігу реакції (9). Зменшення парціального тиску GeI₄ приведе до сповільнення реакції (9) та зменшення ефективності процесу. Тому температури зони джерела слід обирати не вище ніж 900 К. Нижня межа температури зони джерела має бути не нижчою, ніж 800 К, що є умовою перебігу реакції (9) у бік утворення GeI₂. Тобто оптимальною температурою зони джерела буде $T_{з.дж.} = 850 \pm 20$ К.

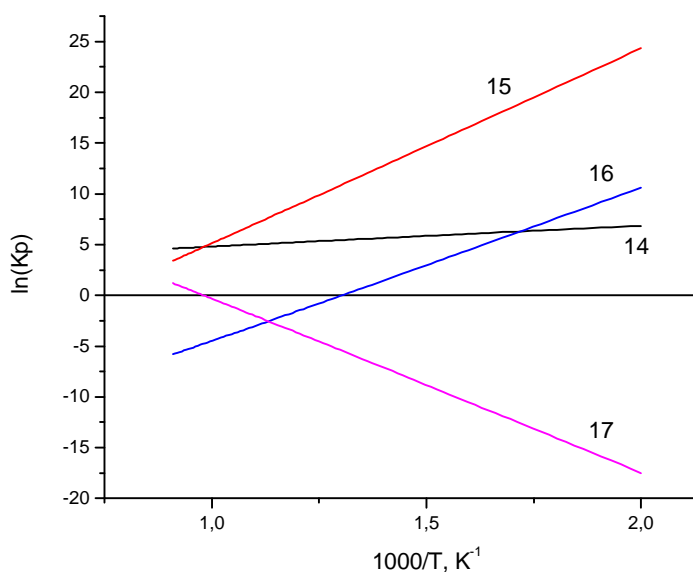


Рис. 5. Константи рівноваги реакцій взаємодії йодидів індію з германієм

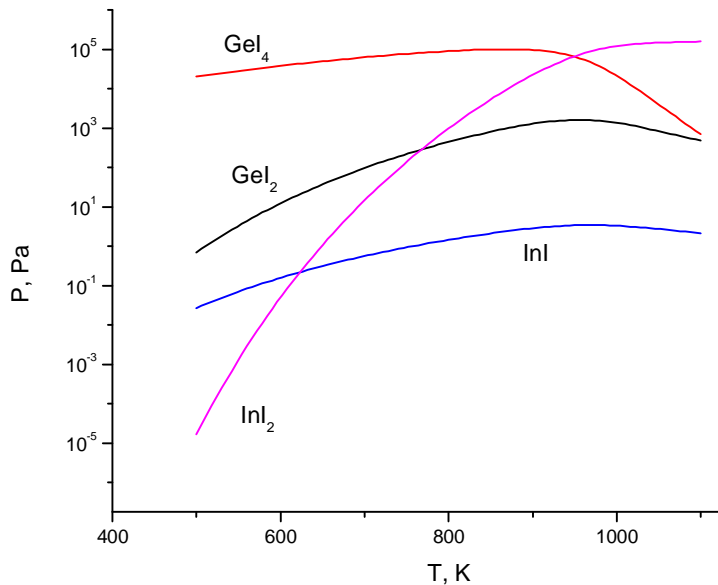


Рис. 6. Парціальні тиски газових компонентів $Ge<In>-I_2$

Для вирощування легованих мікрокристалів $Ge<In>$ температура зони кристалізації має не перевищувати 750 К, що є умовою перебігу реакції (9) у бік утворення Ge . Нижньою межею температури зони кристалізації є температура фазового переходу GeI_4 , що дорівнює 680 К. Враховуючи, що при температурах, нижчих, ніж 700 К, спостерігається різке зменшення значення парціальних тисків парів GeI_2 та InI_2 , оптимальною температурою зони кристалізації слід прийняти температуру $T_{з.р.} = 700 \pm 20$ К. При цьому кількість перенесеного індію, тобто рівень легування мікрокристалів $Ge<In>$, можна регулювати зміною температури зони кристалізації.

Висновки

Для визначення оптимальних технологічних умов вирощування з газової фази нано- та мікрокристалів Ge , легованих акцепторною домішкою In , був здійснений термодинамічний аналіз складу газової фази системи $Ge<In>-I_2$. На основі проведених термодинамічних розрахунків системи $Ge<In>-I_2$ запропоновано оптимальні температурні режими вирощування нано- та мікрокристалів Ge , легованих акцепторною домішкою In : температура зони джерела $T_{з.дж.} = 850 \pm 50$ К, температура зони кристалізації $T_{з.р.} = 700 \pm 20$ К.

1. Осаждение из газовой фазы // Под. ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли. – М.: Атомиздат, 1970. – 472 с.
2. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977 – 304 с.
3. Terra F., Fakhim G., Bol'shakova I.A., Leroi S., Makido E.Yu., Matkovskii A. and Moskovets T. Fabrication, investigation, and application of doped indium antimonide microcrystals in radiation resistant sensors // Russian Physics Journal. – 2003. – Vol. 46, №6. – P. 601–608.
4. Большакова I.A., Московец Т.А., Концев П.С., Макидо О.Ю. Моделирование фізико-хімічних процесів росту та комплексного легування напівпровідникових мікрокристалів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2002. – № 455: Електроніка.. – С. 121–125.
5. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под общ. ред. д-ра техн. наук А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат. – 1965. – 460 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. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир, 1964. – 185 с.
8. Большакова I.A., Московец Т. А. Макидо Е.Ю., Шуригин Ф.М. Дослідження масопереносу $InSb$ в системі $InSb-J_2$ // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2004. – № 513: Електроніка. – С. 48–54.