

ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДИЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Д.М. Заячук, Т.А. Московець, О.Ю. Макідо,
П.С. Копцев, Ф.М. Шуригін
Національний університет “Львівська політехніка”,
Лабораторія Магнітних Сенсорів

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ПАРАМЕТРІВ ЛЕГОВАНИХ МІКРОКРИСТАЛІВ АНТИМОНІДУ ІНДІЮ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 77÷525К

*© Большакова І.А., Заячук Д.М., Московець Т.А., Макідо О.Ю.,
Копцев П.С., Шуригін Ф.М., 2003*

Bolshakova I., Zayachuk D., Moskovets T., Makido O.,
Koptsev P., Shooreegin F.

TEMPERATURE DEPENDENS INVESTIGATION OF DOPED INDIUM ANTIMONIDE MICROCRYSTALS PARAMETERS

*© Bolshakova I., Zayachuk D., Moskovets T., Makido O.,
Koptsev P., Shooreegin F., 2003*

Досліджено вплив легуючих домішок Sn, Al, Cr та їх комплексів Sn:Al, Sn:Cr, Sn:Al:Cr на температурні залежності сталої Холла, питомої електропровідності та рухливості електронів у мікрокристалах InSb, вирощених методом хімічних транспортних реакцій у закритій йодидній системі. Показано, що результат дії окремо взятої легуючої домішки може залежати від наявності у паровій фазі іншої легуючої домішки. У дослідженій системі це приводить до того, що внаслідок комплексного легування можуть змінюватися макроскопічні параметри мікрокристалів, зокрема, їх ширина забороненої зони навіть за таких концентрацій домішок, які самотійно аналогічних змін не викликають.

Influence of the Sn, Al, Cr doping impurities and their Sn:Al, Sn:Cr, Sn:Al:Cr complexes on the temperature dependence of Hall constant, electric conductivity and electron mobility in the InSb microcrystals grown by means of chemical transport reactions in the close-tube iodide system is investigated. It's shown that one particular doping impurity effect result depends on the presence of another doping impurity in the vapor phase. In the system under investigation this causes change of macroscopic microcrystal parameters, gap energy among their number, even at such doping concentrations which singly do not cause corresponding changes.

Вступ. Останнім часом спостерігається значне зростання інтересу дослідників до квазіодномірних структур, аналогами яких є нановіскери та ниткоподібні мікрокристали [1-4]. Дослідження таких систем становить, з одного боку, самотійний науковий інтерес, оскільки дозволяє зрозуміти вплив мірності структури на її параметри і фізичні властивості. З іншого боку, такі структури можуть мати дуже цікаві практичні застосування. Зокрема,

мікрочастинки антимоніду індію широко застосовують для виготовлення сенсорів магнітного поля [5]. Попередні дослідження таких кристалів, проведені протягом останніх років у нашій лабораторії, показали, що характеристики сенсорів магнітного поля, створених на їх основі, можна покращити при легуванні матеріалу певними наборами домішок [6]. При цьому було встановлено, що ступінь стабільності електрофізичних параметрів мікрочастинки InSb залежить як від типу легуючих домішок, так і від умов росту та легування матеріалу. Найстабільніші за своїми параметрами мікрочастинки InSb одержувались при одночасному їх легуванні Sn та Cr; Sn та Al; Sn, Al та Cr [6].

Ця робота продовжує розпочаті раніше систематичні дослідження впливу легуючих домішок та їх комплексів на параметри мікрочастинки InSb, вирощених методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) і легуваних цими домішками під час росту.

Технологія одержання та електрофізичні параметри мікрочастинки. Кристали для досліджень були вирощені методом ХТР. Технологічні умови росту та легування відповідали умовам, розробленим раніше і описаним в роботі [6]. Вихідним матеріалом служив спеціально нелегований InSb з певною кількістю неконтрольованих домішок. Його основні електрофізичні параметри наведені в табл. 1 (зразок 1). Легування здійснювали окремо взятими домішками Sn та Al, бінарними комбінаціями домішок Sn:Al і Sn:Cr, а також трьома домішками Sn:Al:Cr одночасно. Легування оловом та хромом проводили введенням цих домішок в ампульний реактор до вихідного матеріалу з розрахунку 0,1 мг на одиницю об'єму ампули, а алюміній – 0,03 мг/см³ ампули. Такі кількості домішок були визначені раніше, як оптимальні для одержання мікрочастинки електронного типу провідності [6].

Вирощені мікрочастинки InSb володіли електронною провідністю. Концентрація носіїв заряду при температурі рідкого азоту знаходилася в межах $6 \cdot 10^{15} \div 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, питома електропровідність змінювалась від 100 до 850 Ом⁻¹·см⁻¹, а рухливість електронів – від $2,8 \cdot 10^4$ до $1,07 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Електрофізичні параметри зразків, досліджених у цій роботі, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Основні електрофізичні параметри МК InSb при T=77K

№ вз	Легуюча домішка	Концентрація носіїв заряду n, см ⁻³	Постійна Холла, R _H , см ³ ·Кл ⁻¹	Електропровідність σ, см ⁻¹ ·Ом ⁻¹	Рухливість μ, см ² /В·с ⁻¹
1	Вих. мат-л	$3,9 \cdot 10^{16}$	161,7	572	92478
2	Al	$6,0 \cdot 10^{15}$	1033,8	104	107034
3	Sn	$2,1 \cdot 10^{16}$	299,9	264	79015
4	Sn	$6,4 \cdot 10^{16}$	97,3	605	58847
5	Sn	$1,1 \cdot 10^{17}$	53,6	850	44361
6	Sn:Al	$3,5 \cdot 10^{16}$	181,1	431	78038
7	Sn:Cr	$9,1 \cdot 10^{16}$	69,1	776	53586
8	Sn:Al:Cr	$5,0 \cdot 10^{16}$	124,7	346	43172
9	Sn:Al:Cr	$1,0 \cdot 10^{17}$	60,2	465	27982

Методика вимірювань. Експериментальні вимірювання електрофізичних параметрів мікрочисталів InSb проводили в інтервалі температур 77–525K в постійному магнітному полі індукцією 600-675мТл при робочому струмі 2 мА для зразків InSb з концентрацією носіїв заряду $<10^{17} \text{ см}^{-3}$ та 10 мА – для зразків InSb з концентрацією носіїв заряду $\geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для дослідження був використаний метрологічний стенд на базі установки HMS 7504 (США), який забезпечує точність вимірювання не нижче $\pm 1 \%$.

Холлівську рухливість визначали як добуток $R_H \sigma$. Загальновідомо, що цей добуток має зміст рухливості в області домішкової провідності. В області власної провідності має враховуватись співвідношення рухливостей електронів та дірок:

$$|R_i \cdot \sigma_i| = r \mu_n \left(1 - \frac{1}{b}\right), \quad (1)$$

де r – Холл-фактор; μ_n – рухливість електронів; $b = \mu_n / \mu_p$ – відношення рухливості електронів і дірок.

Оскільки для InSb $b > 10^2$ [7], то $1 - 1/b \approx 1$ і рівняння (1) набуває вигляду

$$|R_i \cdot \sigma_i| = r \mu_n, \quad (2)$$

тобто, для n-InSb, добуток $R_H \sigma$ з великою точністю збігається з холлівською рухливістю електронів в будь-якому температурному діапазоні незалежно від області провідності – домішкової, змішаної чи власної.

Результати експерименту та їх аналіз. Температурні залежності постійної Холла R_H , питомої електропровідності σ та розрахованої на їх основі холлівської рухливості носіїв заряду μ показані на рис. 1 – 2.

Як видно з рис.1-2 хід температурних залежностей всіх досліджених коефіцієнтів є типовим для антимоніду індію. В області низьких температур – від азотної до 200–300K – коефіцієнт Холла є сталим, а питома електропровідність дещо зменшується, як і повинно бути в області домішкової провідності при повному виснаженні домішок. В області вищих температур зміни R та σ вказують на перехід до змішаної і власної провідності. Рухливість носіїв заряду у всьому досліджуваному діапазоні температур монотонно зменшується.

Але при якісній подібності всіх одержаних температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів, для зразків, легованих одночасно трьома домішками – Sn, Al і Cr – (криві 8,9) спостерігаються кількісні особливості, які відрізняють їх від всіх інших.

Так, експериментальні залежності постійної Холла в області високих температур для цих зразків виходять за межі апроксимуючої розрахункової прямої А для власного InSb (криві 8,9 на рис. 1а), питома електропровідність теж є меншою по відношенню до інших зразків відповідної концентрації (криві 8,9 на рис. 1,б), а температурна залежність рухливості є набагато слабшою (криві 8,9 на рис. 2).

Розглянемо ці кількісні особливості детальніше. Відомо, що в області високих температур, коли провідність досліджуваних зразків близька до власної, постійна Холла визначається, передусім, концентрацією власних носіїв заряду.

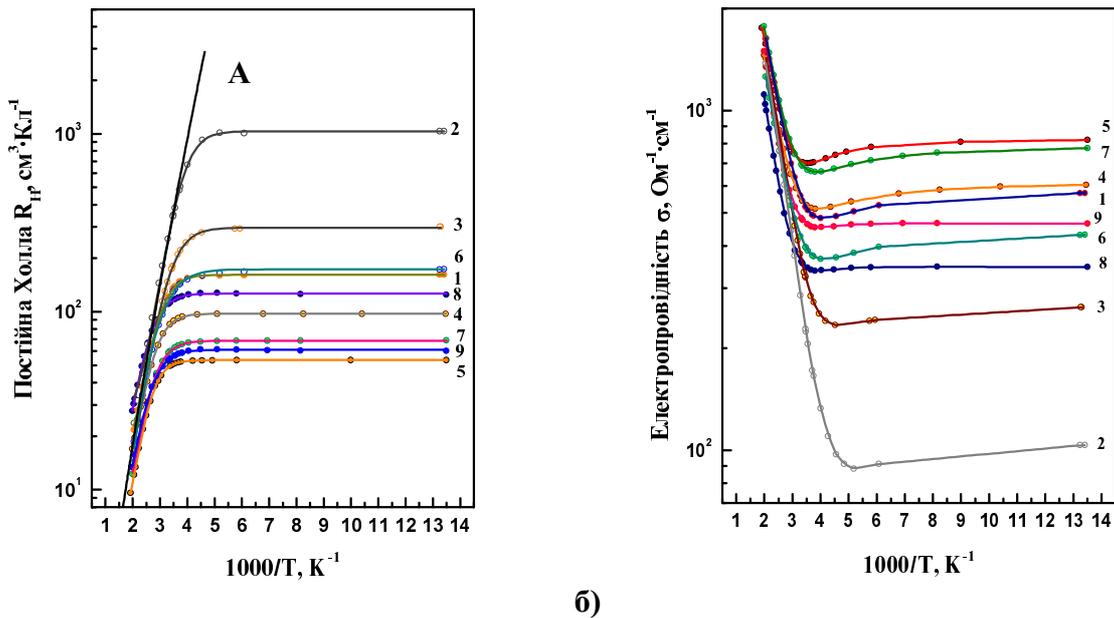


Рис. 1. Температурна залежність постійної Холла (а) та електропровідності (б) мікрокристалів InSb А – теоретично розрахована температурна залежність постійної Холла для власного InSb. Номери кривих 1-9 збігаються з номером зразків у табл. 1

Експериментальні дані однозначно вказують на те, що в зразках 8 і 9 ця концентрація менша, ніж у інших зразках відповідної концентрації, оскільки значення коефіцієнта Холла для них вище, а питома електропровідність менша. Це можна пояснити, якщо припустити, що комплексне легування сукупністю домішок Sn, Al і Cr впливає на макроскопічні параметри легованого напівпровідника, зокрема на його ширину забороненої зони.

Щоб переконатися у справедливості такого припущення, на основі комплексних досліджень питомої електропровідності та коефіцієнта Холла була розрахована ширина забороненої зони досліджуваних зразків за співвідношенням

$$E_g = \frac{lg e}{2k} \Delta lg \left(\frac{\rho}{\sqrt{1 - R/R_s}} \right) / \Delta(10^3/T), \quad (3)$$

де ρ і R – значення питомого опору і коефіцієнта Холла в області змішаної або власної провідності при температурі T ; R_s – значення коефіцієнта Холла в області домішкової провідності при повному виснаженні домішок; k – постійна Больцмана. Це співвідношення справедливе для випадку, коли під час переносу заряду одночасно беруть участь як електрони, так і дірки, ці носії є невідродженими і розсіюються на теплових коливаннях ґратки.

Експериментальні залежності функцій $lg \left(\frac{\rho}{\sqrt{1 - R/R_s}} \right) = f \left(\frac{10^3}{T} \right)$ для досліджуваних зразків показані на рис. 3. Як видно, всі вони достатньо добре можуть бути апроксимовані прямими лініями, тобто залежність $\left(\rho / \sqrt{1 - R/R_s} \right) = f(T)$ має активаційний характер. Крім того, дані рис. 3 показують, що за характером цих залежностей всі досліджені зразки поділяються на дві групи. Першу групу формують InSb нелегований та зразки, леговані

окремими домішками Sn і Al, або їх бінарними комплексами домішок Sn-Al, Sn-Cr. Нахил лінійних залежностей для них відповідає ширині забороненої зони $0,23 \pm 0,01$ eV.

Другу групу становлять зразки 8 і 9, леговані одночасно Sn, Al та Cr. Для них E_g , визначене за рівнянням (3), становить 0,28 eV, тобто на 0,05 eV більше ніж для інших зразків. Результати розрахунків E_g для різних зразків наведені в табл. 2.

Для першої групи зразків отримані значення ширини забороненої зони добре збігаються із значенням ширини забороненої зони, отриманих за класичною методикою [7] для зразка з малою концентрацією носіїв заряду (зразок 2 в табл. 2), для якого умова власної провідності при високих температурах виконується вже досить добре, а також з відомими з довідникових джерел значеннями ширини забороненої зони, визначених оптичними методами – $0,25 \div 0,26$ eV [7,8]. Останні дещо вищі від наведених в табл.2, оскільки при визначенні E_g з оптичних досліджень мають місце втрати на переполяризацію кристалічної ґратки.

Результати для зразків 8 та 9 можуть вказувати на те, що наявність Cr в паровій фазі стимулює ефектніше входження Al в ґратку кристала під час росту, ніж у випадку самостійного легування мікрокристала алюмінієм або алюмінієм і оловом. Оскільки ширина забороненої зони AlSb $E_g = 1,6$ eV значно перевищує ширину забороненої зони InSb, значення якої наведено вище, то при входженні Al в ґратку InSb утворюється розбавлений твердий розчин $Al_xIn_{1-x}Sb$, ширина забороненої зони якого є більшою, ніж у вихідному InSb.

Займаючи місця в підґратці In, алюміній сповільнює входження в цю підґратку основної донорної легуючої домішки – олова. Витіснене олово з більшою ймовірністю, ніж за відсутності Al, займає місця в підґратці Sb, де проявляє свої акцепторні властивості. Внаслідок цього збільшується ступінь компенсації зразків, що повинно проявитись у послабленні температурної

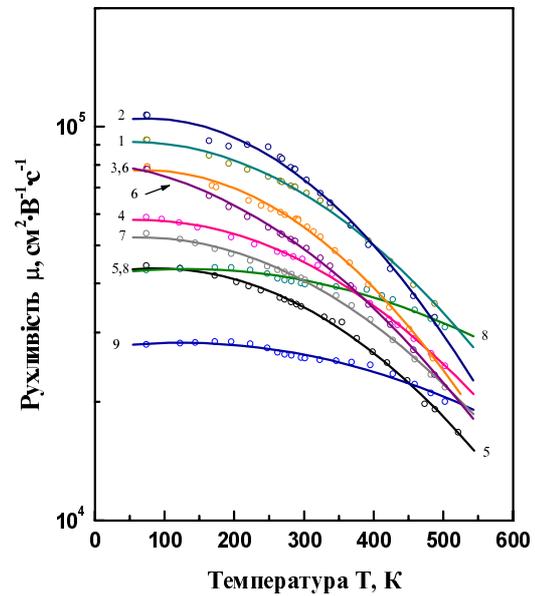


Рис. 2. Температурна залежність рухливості носіїв заряду мікрокристалів InSb. Номери кривих 1-9 збігаються з номером зразків у табл. 1

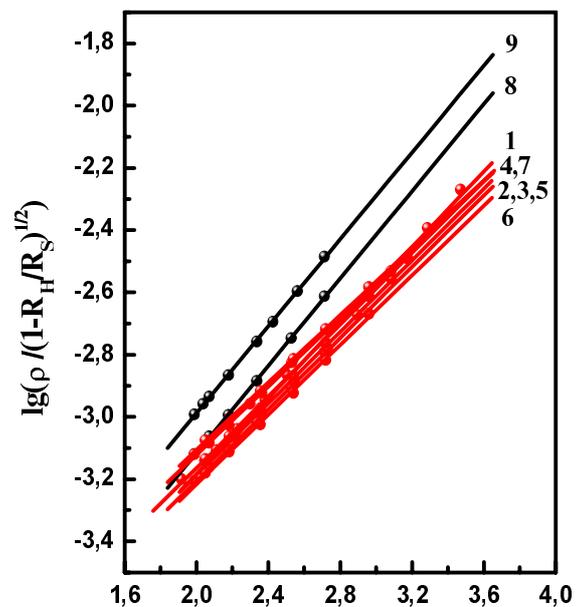


Рис. 3. Залежність $\lg(\rho / \sqrt{1-R/R_s})$ від оберненої температури. Номери кривих 1-9 збігаються з номером зразків у табл. 1

залежності рухливості носіїв заряду в досліджуваному діапазоні температур, що і спостерігається на експерименті (рис. 2, криві 8 і 9).

Таблиця 2

Екстрапольована до 0°К ширина забороненої зони досліджених зразків, розрахована на основі співвідношення (2)

№	Матеріал	Концентрація носіїв заряду (Т=77К) n, см ⁻³	Ширина забороненої зони E _{g0} , еВ
1	InSb	3,9·10 ¹⁶	0,22
2	InSb<Al>	6,0·10 ¹⁵	0,24
3	InSb <Sn>	2,1·10 ¹⁶	0,23
4	InSb <Sn>	6,4·10 ¹⁶	0,22
5	InSb <Sn>	1,1·10 ¹⁷	0,23
6	InSb <Sn,Al>	3,5·10 ¹⁶	0,22
7	InSb <Sn,Cr>	9,1·10 ¹⁶	0,23
8	InSb <Sn,Al,Cr>	5,0·10 ¹⁶	0,28
9	InSb <Sn,Al,Cr>	1,0·10 ¹⁷	0,28

Висновки. На основі комплексних досліджень коефіцієнта Холла і питомої електропровідності мікрокристалів InSb, вирощених методом ХТР і легованих домішками Sn, Al і Cr під час росту вперше показано, що результат легуючої дії тієї чи іншої домішки може залежати від наявності у паровій фазі іншої легуючої домішки. Зокрема, окреме легування домішками Al і Cr у використаному в роботі діапазоні концентрацій, не приводить до будь-яких помітних змін макроскопічних параметрів легованих кристалів, у той час, як їх сукупна дія в тих же кількостях призводить до збільшення ширини забороненої зони мікрокристалів, що ростуть. Цей результат інтерпретується на основі припущення, що наявність Cr в паровій фазі стимулює входження Al в кристалічну ґратку мікрокристалів InSb під час росту.

1. Guangwen Zhou, Ze Zhang, Dapeng Yu. // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – 197. – P.129-135.

2. Givargizov E.I., Stepanova A.N., Obolenskaya L.N., Mashkova E.S. and other // *Ultramicroscopy*. – 2000. – 82. – P.57-66.

3. Tang C.C., Fan S.S., Li P., Lamy de la Chapelle M., Dang H.Y. // *J. Cryst. Growth* – 2001. – 224. – P.117-121.

4. Bolshakova I., Melnyk I., Moskovets T., Kopsev P. // *Abstract Book of E-MRS 2001 Meeting*. – Strasbourg (France). – 2001. – P.A-15.

5. Bolshakova I., Krukovsky S., Golyaka R., Matkovskiy A., Moroz A. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2001 – 61. – P. 743-745.

6. Большакова І.А., Мельник І.І., Московець Т.А. // *Вісник НУ „Львівська політехніка”*. – 2001. – № 430. – С. 47-54.

7. Маделунг О. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп*. – М.: Мир. – 1967. – 477с.

8. *Полупроводниковая электроника (Справочник) / Под ред. Баранского П.И.* – К.: Наукова думка. – 1975. – 705с.