

6. Caldwell M.L., Richardson H.H., Kordesh M.E. // *Symposium W, "Gallium Nitride and Related Alloys" at the 1999 Fall Meeting of the Materials Research Society held in Boston, Massachusetts, November 28-December 3.*

7. Karel F., Mares J. // *Czech. J. Phys.* – 1972. – 22. – P. 847.

8. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. *Радиационная физика.* – К., 1979. – 336 с.

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Т.А. Московець

Національний університет “Львівська політехніка”,
лабораторія магнітних сенсорів

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОЇ ДОМІШКИ ВІ НА ПАРАМЕТРИ РОСТУ КРИСТАЛІВ InSb

© *Большакова І.А., Московець Т.А., 2002*

I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets

INFLUENCE OF ISOVALENT Bi IMPURITY ON InSb CRYSTALS GROWTH PARAMETERS.

© *Bolshakova I.A., Moskovets T.A., 2002*

Визначені основні кінетичні параметри росту за методом хімічних транспортних реакцій у закритій йодидній системі нелегованих та легованих ізовалентною домішкою Ві ниткоподібних кристалів InSb. Визначена енергія кристалізації, яка для кристалів InSb <Bi> становить 177,3 кДж/моль, а для нелегованих мікрокристалів InSb – 150 кДж/моль. Одержана залежність швидкості росту ниткоподібних кристалів від радіуса, яка дає можливість отримувати кристали необхідних розмірів при визначеній температурі кристалізації. Встановлено вплив температури кристалізації на аксіальну та радіальну швидкість росту мікрокристалів. Визначено, що введення ізовалентної домішки Ві в InSb приводить до збільшення як діаметрів мікрокристалів, так і їх довжини, а також до зростання кінетичного коефіцієнту кристалізації.

Main kinetic growth parameters according to the method of chemical transport reactions in the closed iodide system of InSb whiskers, undoped and doped with the isovalent impurity Bi are determined. Crystallization energy for InSb <Bi> whiskers is 177.3 kilojoules per mole, and for the undoped InSb whiskers – 150 kilojoules per mole. Dependence of the growth speed of the whiskers on the radius was obtained that permits to obtain crystals of the necessary size when crystallization temperature is determined. The influence of crystallization temperature on the axial and radial growth speed of the whiskers is set. It is found that introducing isovalent impurity Bi in InSb

leads to increasing both whisker diameters and their length as well as to increasing kinetic crystallization coefficient.

Вступ. Напівпровідникові мікрочастинки InSb завдяки своїм електрофізичним властивостям (досконалій кристалічній структурі та поверхні, великій рухливості, швидкодії) знайшли своє практичне застосування як чутливі елементи мікросенсорів магнітного поля, призначених для експлуатації в екстремальних умовах, зокрема в умовах жорсткого радіаційного опромінення, при криогенних температурах. Отримання мікрочастинки InSb з наперед заданими електрофізичними властивостями необхідних геометричних форм та розмірів неможливе без вивчення зростання ниткоподібних кристалів, особливо на його початкових стадіях, виявлення впливу різних технологічних факторів на швидкість росту та розміри кристалів, визначення кінетичних параметрів росту та впливу на них легування різними домішками.

В цій роботі досліджується вплив ізовалентної домішки Ві на кінетичні параметри росту ниткоподібних кристалів InSb з метою оптимізації технологічних умов отримання кристалів з параметрами, стабільними у часі та стійкими до дії зовнішніх факторів.

Вирощування мікрочастинки. Ниткоподібні мікрочастинки InSb вирощували методом хімічних транспортних реакцій у закритій йодидній системі у реакторі ампульного типу. Як вихідний матеріал використовували нелегований полікристалічний антимонід індію з концентрацією носіїв заряду при кімнатній температурі $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а транспортуючого агента – йод. Легування проводилося ізовалентною домішкою Ві з розрахунку 0,1 мг на 1 см^3 об'єму ампули до концентрації носіїв заряду $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Температури зон джерела та кристалізації становили 950–1000 К та 710–750 К, відповідно.

Експериментальні результати та їх обговорення. Для отримання експериментальної залежності швидкості росту від радіуса кристалів вирощування кристалів InSb як нелегованих, так і легованих Ві проводили при температурах кристалізації 740 та 720 К, концентрації транспортуючого агента $C_{J_2} = 4,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ та тривалості процесу 12 годин.

У результаті проведених технологічних експериментів були вирощені мікрочастинки діаметром від 10 до 100 мкм.

За одержаними кінетичними параметрами вирощених кристалів (табл. 1) побудований графік залежності швидкості росту від оберненого радіуса кристалів (рис. 1).

Таблиця 1

Параметри мікрочастинки InSb, отримані експериментальним шляхом

$T_{кр}$		740 К				720 К		
№ кристалів		1	2	3	4	1	2	3
InSb <нелегований>	$l \cdot 10^4, \text{ см}$	168	126	140	70	140	120	100
	$d \cdot 10^4, \text{ см}$	30	100	40	90	12	10	8
	$V \cdot 10^4, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	3,80	2,90	3,24	1,60	3,2	2,7	2,3
InSb <Ві>	$l \cdot 10^4, \text{ см}$	210	224	350	112	140	70	28
	$d \cdot 10^4, \text{ см}$	70	56	25	75	12	14	14
	$V \cdot 10^4, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	4,86	5,18	8,10	2,59	3,2	1,6	6,5

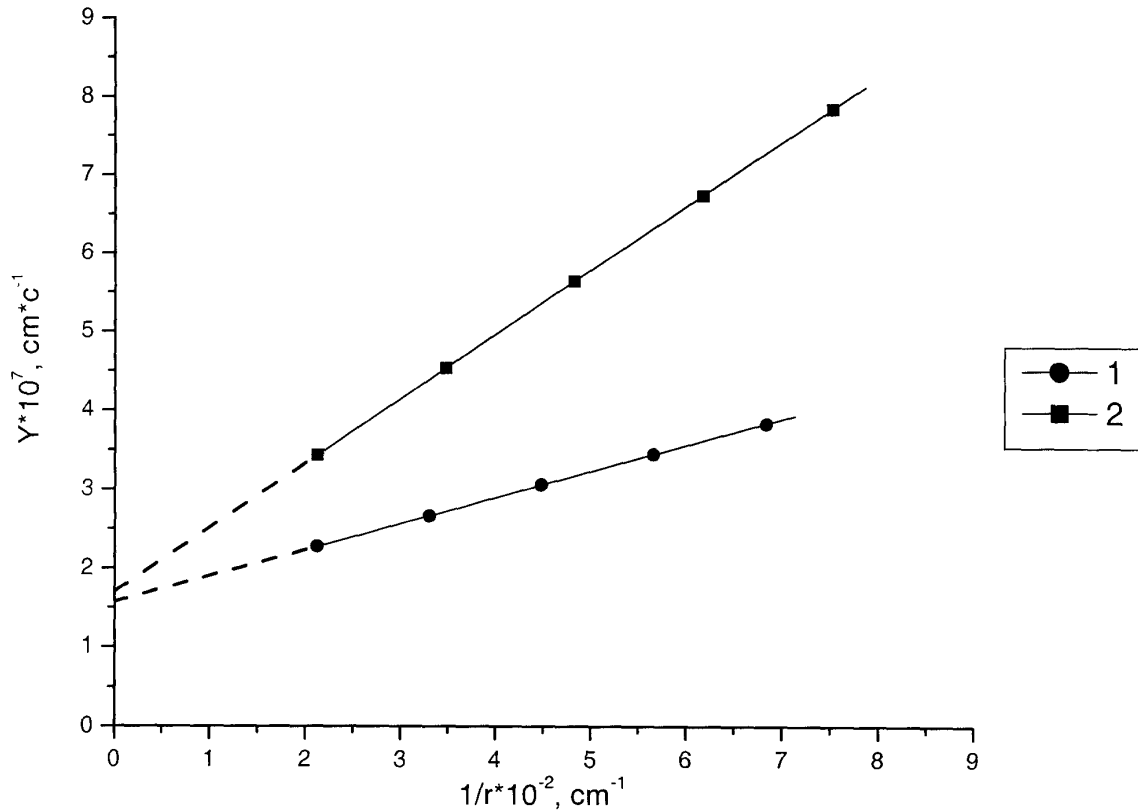


Рис. 1. Залежність швидкості росту ниткоподібних кристалів нелегованого InSb (1) та InSb<Bi> (2) від радіуса кристалів

Як видно з рис. 1, із збільшенням радіуса кристалів швидкість їх зростання зменшується і прямує до деякого відмінного від нуля постійного значення (V_0). Так для нелегованих мікрокристалів InSb V_0 має значення $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T_{\text{кр}} = 740 \text{ К}$). При легуванні Ві спостерігається збільшення V_0 , яке становить для даних умов $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогічний результат для ниткоподібних кристалів кремнію був одержаний раніше в роботі [2], де автори також відмічали зменшення швидкості росту із збільшенням поперечних розмірів кристалів. Експериментальну залежність $V = f(1/r)$ (рис. 1) можна описати рівнянням вигляду

$$V = V_0 + \frac{\text{tg}\alpha}{r}, \quad (1)$$

де r – радіус кристала, V_0 – відрізок, утворений відсіком на осі ординат, $\text{tg}\alpha$ – тангенс кута нахилу прямої $V = f(1/r)$.

Для ниткоподібних кристалів InSb діаметром $d > 10 \text{ мкм}$ аксіальний ріст мікрокристалів можна подати без розгляду дифузійних потоків з бокової поверхні кристалів і знехтувати впливом ефекту Гіббса – Томсона. Згідно з результатами роботи [3] швидкість росту мікрокристалів InSb з $d > 10 \text{ мкм}$ описується виразом:

$$V = b \left[\frac{2(1 - \cos \Theta_k)}{\sin \Theta_k} \left(\frac{\Delta\mu_0}{kT} + \frac{2\Omega\alpha_{pr}}{kTr} \right) \right], \quad (2)$$

де b – кінетичний коефіцієнт кристалізації, Θ_k – контактний кут змочування між рідкою краплею і утвореним кристалом, $\Delta\mu_0/kT$ – ефективне пересичення, r – радіус кристала, Ω – питомий об'єм, α_{pr} – питома вільна енергія фазової границі “рідина-газ”; значення Ω і α_{pr} взяті з роботи [5, 6].

При розв'язанні системи рівнянь (1) і (2) знаходимо значення кінетичних параметрів b і $\Delta\mu_0/kT$, які для мікрокристалів InSb як нелегованих, так і легованих вісмутом ($C_{Bi} = 10^{-1}$ мг·см⁻³) при постійній концентрації переносника (йоду) ($C_{J_2} = 4,5$ мг·см⁻³) і температурах кристалізації 740 та 720 К наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Кінетичні параметри росту мікрокристалів InSb

Сполука	$T_{кр}$, К	$V_0 \cdot 10^7$, см·с ⁻¹	b , см·с ⁻¹	$\Delta\mu_0/kT$
InSb	740	1,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
<нелегований>	720	0,6	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
InSb<Bi>	740	1,8	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	720	0,8	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$

Як видно з наведених даних, при легуванні мікрокристалів InSb вісмутом кінетичний коефіцієнт кристалізації (b) зростає від $1,1 \cdot 10^{-4}$ см·с⁻¹ (InSb <нелегований>) до $2,0 \cdot 10^{-4}$ см·с⁻¹ (InSb<Bi>) при $T_{кр} = 740$ К, і від $0,5 \cdot 10^{-4}$ см·с⁻¹ (InSb <нелегований>) до $0,9 \cdot 10^{-4}$ см·с⁻¹ (InSb<Bi>) при $T_{кр} = 720$ К. Для коефіцієнта ефективного пересичення $\Delta\mu_0/kT$ спостерігається подібна тенденція збільшення його значень для легованих кристалів.

Враховуючи, що b зв'язаний з T і енергією кристалізації ΔE виразом $b = b_0 e^{-\Delta E/kT}$, можна розрахувати ΔE (для одного моля), якщо відомі значення коефіцієнтів кристалізації b_1 і b_2 при різних температурах зони кристалізації T_1 і T_2 за формулою:

$$\Delta E = \frac{N_0 k \ln b_1 / b_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (3)$$

де N_0 – число Авогадро, k – постійна Больцмана.

Визначена за виразом (3) енергія кристалізації мікрокристалів InSb<Bi> становить 177,3 кДж/моль. Для нелегованих кристалів InSb відповідно дорівнює 150 кДж/моль. Отже, легування Ві приводить до збільшення енергії кристалізації мікрокристалів InSb.

Практичний інтерес становить залежність діаметрів кристалів від технологічних умов їх утворення. До параметрів, які суттєво впливають на геометричні розміри, належать температура зони кристалізації ($T_{кр}$) та концентрація переносника (C_{J_2}), що вводиться в ампулу. Застосовуючи метод математичного планування експерименту [4], можна встановити залежність діаметра ниткоподібних кристалів від цих параметрів, тобто $d = f(T_{кр}, C_{J_2})$.

За допомогою комп'ютерної обробки експериментів щодо вирощування мікрокристалів InSb була вибрана математична модель, яка описується рівнянням вигляду:

$$d = b_0 + b_1 \cdot C_{J_2} + b_2 \cdot T_{кр} + b_3 \cdot C_{J_2} \cdot T_{кр}, \quad (4)$$

де b_0, b_1, b_2, b_3 – коефіцієнти, що були розраховані, з урахуванням експериментальних даних. Тоді рівняння (4) ми можемо записати у вигляді:

$$d = 905 - 877,8 \cdot C_{J_2} - 1,25 \cdot T_{\text{кр}} + 1,22 \cdot C_{J_2} \cdot T_{\text{кр}}. \quad (5)$$

Використовуючи дану залежність, проаналізуємо зростання мікрокристалів InSb для двох випадків:

- 1) $d = f(T_{\text{кр}})$ при двох концентрацій йоду $C_{J_2} = 2,3 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ і $C_{J_2} = 4,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$;
- 2) $d = f(C_{J_2})$ при постійній температурі кристалізації $T_{\text{кр}}$.

У першому випадку в інтервалі температур 710–750 К при тривалості процесу $t = 12$ год одержуємо ниткоподібні кристали з діаметрами від 10 до 55 мкм. Залежність діаметра мікрокристалів InSb від $T_{\text{кр}}$ при різних C_{J_2} наведена на рис. 2.

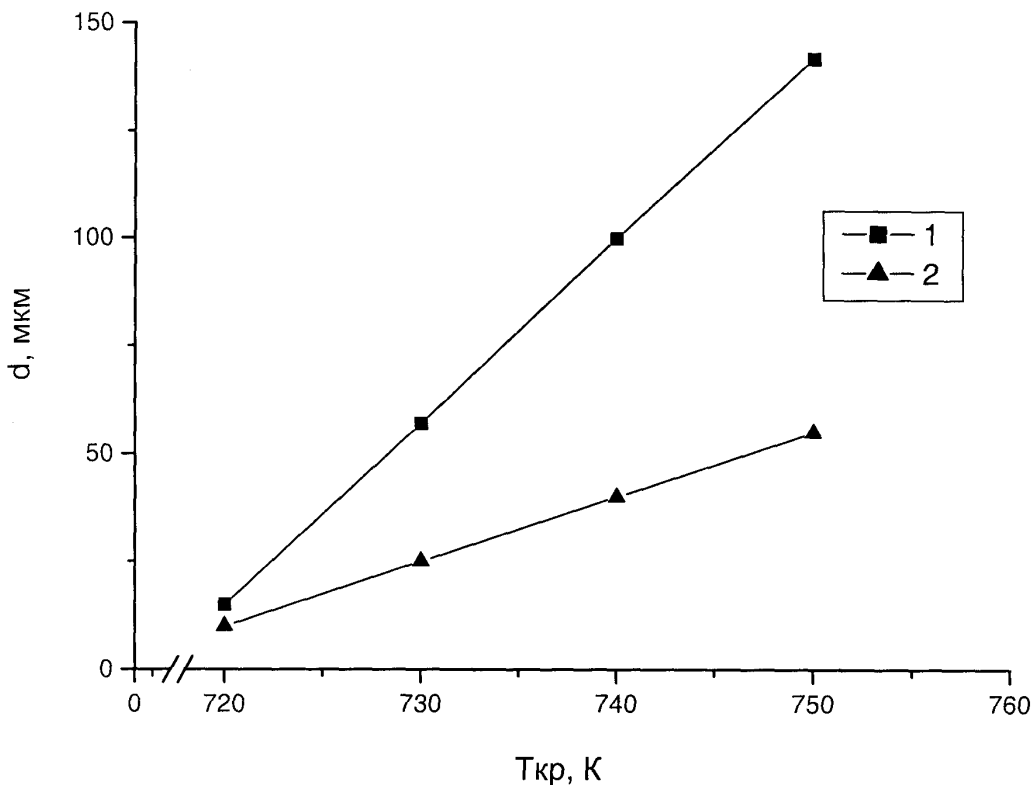


Рис. 2. Залежність діаметра ниткоподібних кристалів InSb від температури кристалізації при концентраціях транспортуючого агента: (1) – $4,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$; (2) – $2,3 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$

Як видно з рис. 2, при підвищенні $T_{\text{кр}}$ як для $C_{J_2} = 2,3 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$, так і для $C_{J_2} = 4,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ діаметр ниткоподібних кристалів збільшується. При зменшенні $T_{\text{кр}}$ при $C_{J_2} = 2,3 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ виростають кристали з $d < 10$ мкм, а при $C_{J_2} = 4,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ – з $d < 15$ мкм.

У випадку залежності $d = f(C_{J_2})$ при $T_{\text{кр}} = \text{const}$ спостерігається значне потовщення кристалів при збільшенні концентрації транспортуючого агента. Тобто концентрація транспортера істотно впливає на радіальний ріст кристалів за механізмом пара – кристал

(ПК). Швидкість радіального росту при $C_{J_2} = 4,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$ є в 2,5 разів більша порівняно з швидкістю росту при $C_{J_2} = 2,3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$.

Висновки. Використовуючи основи математичного планування експерименту та емпіричні результати по росту мікрокристалів InSb, методом ХТР в системі InSb-J₂ одержана залежність (5), яка дає можливість мінімізувати кількість технологічних експериментів і цілеспрямовано керувати пошуковою величиною (d) в межах 10–100 мкм.

Встановлено вплив $T_{\text{кр}}$ на діаметр мікрокристала InSb при $C_{J_2} = \text{const}$ (2,3 і 4,5 мг·см⁻³). Зростання температури $T_{\text{кр}}$ приводить до збільшення кристалів та їх довжини, тобто збільшується радіальна та аксіальна швидкість росту. Це підтверджується дослідженнями кінетики росту ниткоподібних кристалів: при зростанні $T_{\text{кр}}$ збільшується кінетичний коефіцієнт кристалізації (b).

Досліджено вплив концентрації транспортуючого агента (C_{J_2}). При збільшенні C_{J_2} діаметр кристала зростає, а довжина кристалів зменшується приблизно втричі.

Введення Ві приводить до збільшення як діаметрів кристалів, так і їх довжини. Збільшується також кінетичний коефіцієнт кристалізації (b) – від $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ для нелегованих мікрокристалів InSb до $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ для кристалів InSb<Bi> при $T_{\text{кр}} = 740 \text{ К}$.

Оцінена енергія кристалізації, яка становить для мікрокристалів InSb<Bi> 177,3 кДж/моль. Ця величина є більшою від енергії кристалізації нелегованих мікрокристалів InSb (150 кДж/моль).

1. Voronin V., Marianova I., Ostrovskaya A. // *Cryst. Prep. and Prepar.* – 1991. – 36–38. – P. 340.
2. Weyher J. // *Cryst. Growth.* – 1978. – 43. – № 2. – P. 235
3. Darinskij B., Kozenkov O., Schetinin A. // *Izv. vuzov, Fizika.* – 1986. – 12. – P. 18.
4. Кринецький И.И. *Основы научных исследований.* – К.; Одесса, 1981.
5. Schetinin A., Dunayev A., Kozenkov O. // *Izv. vuzov, Fizika.* – 1982. – 3. – P. 111.
6. Bolshakova I., Moskovets T., Ostrovskij I., Ostrovskaja A., Klimenko A. // *Mogeling of InSb and InAs whiskers growth. Computational Materials Science.* – 1998. Strasbourg 97.
7. Givargizov E. // *J. Crystal Growth.* – 1975. – 31. – P. 30.