

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Т.А. Московець, П.С. Копцев, О.Ю. Макідо
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 лабораторія магнітних сенсорів

**МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ РОСТУ
 ТА КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГУВАННЯ
 НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МІКРОКРИСТАЛІВ**

© *Большакова І.А., Московець Т.А., Копцев П.С., Макідо О.Ю., 2002*

I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets, P.S. Koptsev, O.Yu. Makido

**SIMULATION OF SEMICONDUCTOR MICROCRYSTALS
 PHYSICOCHEMICAL GROWTH PROCESSES
 AND COMPLEX DOPING**

© *Bolshakova I.A., Moskovets T.A., Koptsev P.S., Makido O.Yu., 2002*

Проведено термодинамічне моделювання технологічних умов отримання мікрочисталів InAs та InSb з використанням комплексного металургійного легування під час їх росту за методом хімічних транспортних реакцій в закритій йодидній системі. Визначено рівноважний склад газової фази систем InAs–Sn–I₂ та InSb–Sn–I₂. Проведено кількісний розрахунок парціальних тисків компонентів газової фази досліджуваних систем та встановлено вплив домішок Sn і Cr на рівноважний склад газової фази базових систем. Визначені оптимальні технологічні режими вирощування мікрочисталів InAs та InSb, які підтверджені експериментально.

Thermodynamic modeling of technological conditions for obtaining InAs and InSb microcrystals with the use of complex metallurgical doping during their growth by means of chemical transport reactions in the closed iodide system was performed. Equilibrium compositions of gas phase for InAs–Sn–I₂ and InSb–Sn–I₂ systems were determined. Quantitative calculation of partial pressures of gas phase components for the studied systems was performed and influence of Sn and Cr impurities was determined upon the equilibrium composition of gas phase for the basic systems. Experimentally confirmed optimal technological modes for InAs and InSb microcrystal growth were determined.

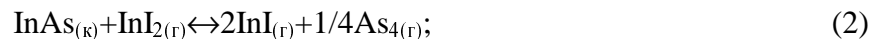
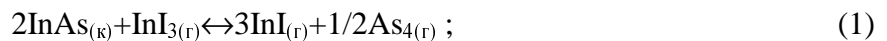
Вступ. В основу концепції створення магнітовимірювальних засобів, що призначені для роботи в радіаційних умовах, покладено вимоги щодо розробки технологічних заходів отримання напівпровідникових мікрочисталів з якісно вищим рівнем стійкості їх електрофізичних параметрів до радіаційного опромінення. Для забезпечення цього підходу запропоновано використати метод комплексного металургійного легування мікрочисталів складними домішковими комплексами під час їх росту за методом хімічних транспортних реакцій в закритій системі [1]. При цьому передбачається, що домішковий комплекс включатиме основну домішку

з донорним характером електричної поведінки для забезпечення необхідного рівня концентрації носіїв заряду та спеціальні домішки, сумарний вплив яких на властивості напівпровідникового матеріалу проявлятиметься у підвищенні його радіаційної стійкості.

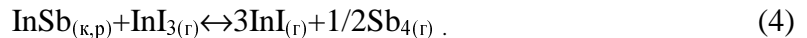
Метою даної роботи було проведення термодинамічного комп'ютерного моделювання росту мікрокристалів InAs та InSb для встановлення залежності технологічних умов їх росту від складу легуючого домішкового комплексу та технологічних режимів отримання мікрокристалів.

Моделювання. Вихідними засадами моделювання фізико-хімічних процесів росту та комплексного легування мікрокристалів InAs та InSb став термодинамічний аналіз складу газової фази хімічних сполук, що мають місце в системах InAs–I₂ та InSb–I₂ з врахуванням основної донорної домішки (Sn), яка забезпечує потрібну концентрацію носіїв, та спеціальної легуючої домішки (Cr), яка вводиться для локальної зміни кристалічного потенціалу.

Термодинамічний аналіз газової фази базових систем InAs–I₂ та InSb–I₂ без врахування легуючих домішок був зроблений раніше в роботах [2, 3]. В цих роботах було встановлено, що в газовій фазі системи InAs–I₂ основними компонентами є InI, InI₂, InI₃, As₂, As₄. Основними реакціями, що визначають транспорт InAs в цій системі, є:



В газовій фазі системи InSb–I₂ основними компонентами є InI, InI₃, Sb₄. Основною реакцією, що визначає транспорт InSb в цій системі, є:



У роботі досліджено вплив основної легуючої домішки Sn та її сполук, а також хімічних сполук Cr на рівноважний склад газової фази досліджуваних систем. Для цього використано стандартний підхід, що полягає у формуванні системи рівнянь незалежних хімічних реакцій, розрахунку температурних залежностей констант рівноваги цих реакцій, розрахунку парціальних тисків компонент газів.

При розрахунках систем з домішками до уваги приймалось, що, крім сполук, які входять в базові системи InAs–I₂ та InSb–I₂, до складу газової фази досліджуваних систем з домішками Sn та Cr входять їх сполуки з йодом. Однак, оскільки температура плавлення йодиду хрому CrI₂ становить 1066 К [4], в досліджуваному інтервалі температур ця сполука знаходиться в твердому стані. Тиск насичених парів CrI₂, згідно з роботою [4], дуже малий (10⁻⁸ Па при 600 К і менше ніж 10⁻³ Па при 800 К), і суттєво впливати на технологічний режим росту кристалів він не може. Тому в розрахунках досліджуваних систем його можна не враховувати. Таке наближення практично не вплине на загальну картину температурних залежностей парціальних тисків компонентів систем. Однак, незважаючи на те, що концентрація сполук хрому в газовій фазі мала, самого хрому може бути достатньо для слабого легування мікрокристалів, тим більше, що і розчинність його в цих матеріалах досить мала (10¹⁴ см⁻³).

З врахуванням викладеного вище подальші розрахунки проводилися для систем InAs–Sn–I₂ та InSb–Sn–I₂ в інтервалі температур 600–1200 К при концентрації йоду 0,5 моль/м³ та 0,2 моль/м³ для вказаних систем відповідно.

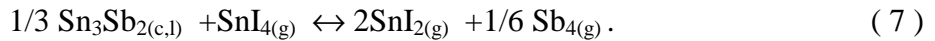
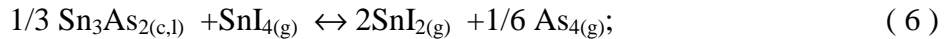
До реакцій, що входять у базові системи InAs-I_2 та InSb-I_2 , була додана реакція диспропорціювання йодидів олова:



Але результат, отриманий після розрахунку температурної залежності парціальних тисків цих компонентів в обох досліджуваних системах, був незадовільний, а саме, парціальний тиск SnI_2 при цьому перевищував на два порядки парціальний тиск основних компонентів InI , InI_3 , що малоймовірно.

Це, очевидно, свідчило про те, що при розрахунках необхідно було врахувати і сполуки олова з іншими компонентами системи, а саме з миш'яком та сурмою. Аналіз фазових діаграм показав наявність сполук Sn_3As_2 та Sn_3Sb_2 в конденсованому стані [5].

Оскільки інформація про термодинамічні параметри цих сполук нам невідома, ми провели експериментальне дослідження газової фази систем $\text{Sn}_3\text{As}_2\text{-I}_2$ та $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{-I}_2$ з використанням вагового методу та визначили парціальні тиски компонентів газової фази. Розрахунок констант рівноваги можливих реакцій в цих системах показав, що рівновага в кожній з них може бути описана основною реакцією диспропорціювання:



Таким чином, в досліджуваних системах рівновагу можна описати такими реакціями: для системи InAs-Sn-I_2 реакціями (1), (2), (3), (6); для системи InSb-Sn-I_2 реакціями (4), (7). Основними реакціями, відповідальними за транспорт, в обох системах є реакції диспропорціювання йодидів індію та олова. При розрахунках було зроблено допущення, що речовини в газовій фазі підпорядковуються закону для ідеального газу.

В результаті проведених розрахунків отримані температурні залежності парціальних тисків основних компонентів в системах InAs-Sn-I_2 (рис. 1) та InSb-Sn-I_2 (рис. 2).

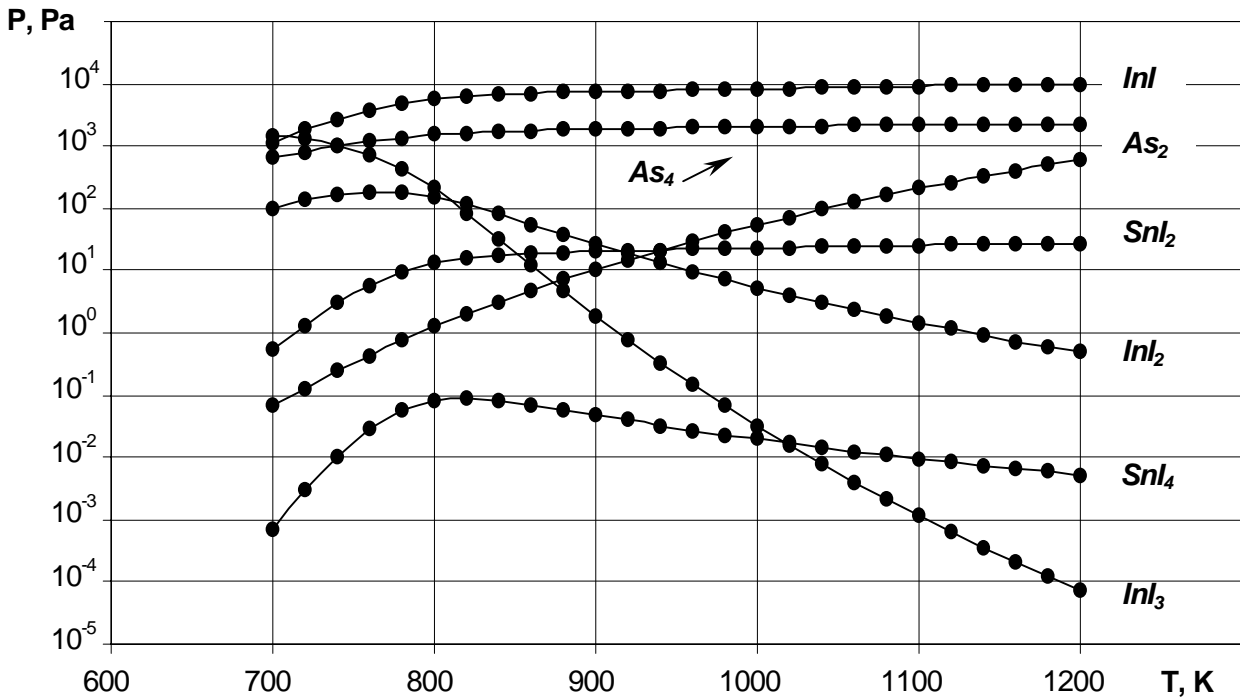


Рис. 1. Температурна залежність парціальних тисків в системі InAs-Sn-I_2 з концентрацією йоду $0,4 \text{ моль/м}^3$ ($V = \text{const}$; $P_{\text{хл}} = \text{const}$)

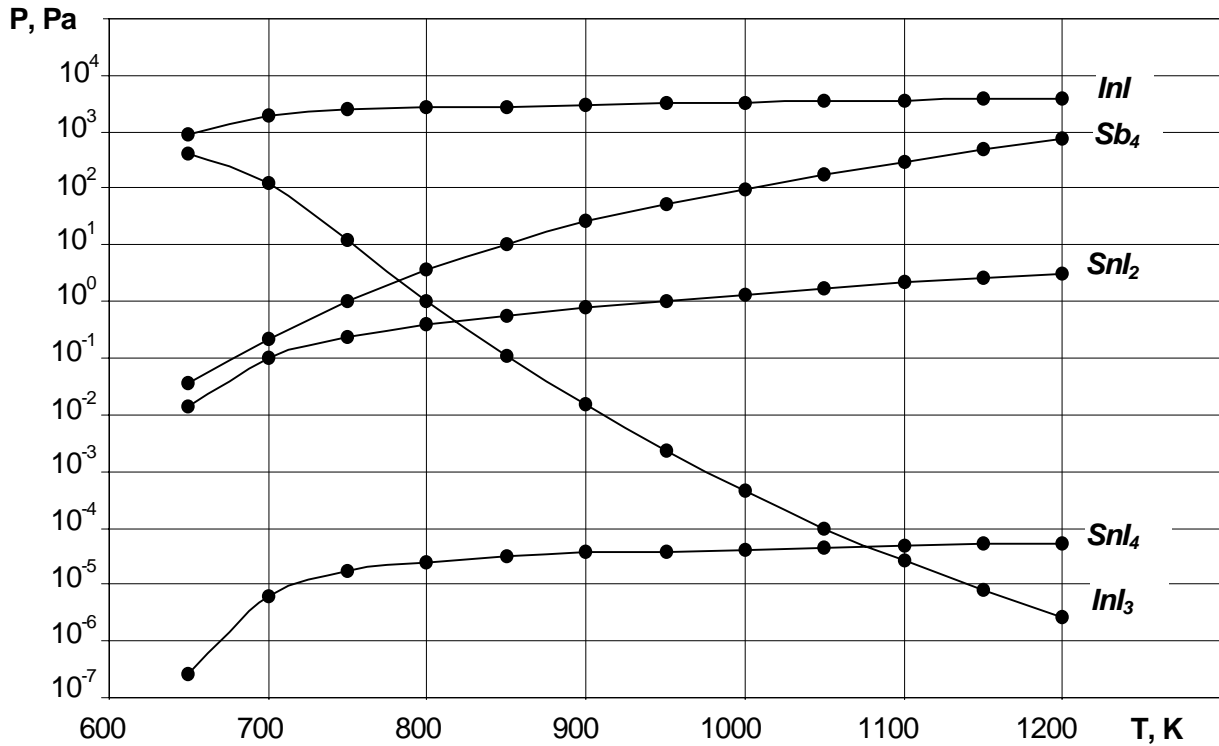


Рис. 2. Температурна залежність парціальних тисків в системі InSb-Sn-I_2 з концентрацією йоду $0,2 \text{ моль/м}^3$ ($V = \text{const}$; $P_{\text{заг}} = \text{const}$)

Обговорення результатів. З температурної залежності парціальних тисків компонентів газової фази системи InAs-Sn-I_2 (рис. 1) випливає, що парціальні тиски компонентів InI та As_4 набувають максимального значення 10^4 та 10^3 Па, відповідно, при температурах вище ніж 800 К. Поблизу цієї температури досягають відчутного значення 10^2 Па парціальні тиски двох інших йодидів індію InI_2 та InI_3 , які відіграють важливу роль в основних реакціях диспропорціювання (1), (2). За транспортування олова в цій системі відповідають дві сполуки SnI_2 та SnI_4 , які беруть участь у реакції диспропорціювання (6). Парціальні тиски цих компонентів швидко зростають з температурою та набувають максимального значення при температурі 800 К. Тому при температурі 800 К можна очікувати найбільшого масопереносу та рекомендувати цю температуру для зони кристалізації, прийнявши для зони джерела температуру на 300 К більшою, тобто 1 100 К.

З температурної залежності парціальних тисків компонентів газової фази системи InSb-Sn-I_2 (рис. 2) видно, що найбільший парціальний тиск у всьому температурному діапазоні має InI і максимальне значення цей параметр набуває при температурі 750–800 К, нижче якої він суттєво зменшується, а вище якої майже не змінюється аж до 1 100 К. Другий йодид індію InI_3 , що бере участь у основній реакції диспропорціювання (4), максимально стабільний в газовій фазі при 650 К, а при підвищенні температури його концентрація різко зменшується [6]. Але температура 650 К не може бути рекомендована як температура кристалізації тому, що температурна залежність парціального тиску газоподібного Sb_4 має зворотний характер і при температурі 650 К набуває мінімального значення. Ці

дві температурні залежності парціальних тисків InI_3 та Sb_4 перетинаються в точці, що відповідає температурі 780 К. Оскільки при цій температурі набуває максимальне значення парціальний тиск InI , температура 780 К може бути оптимальною для зони кристалізації. За транспортування Sn в системі InSb-Sn-I_2 , як і в системі InAs-Sn-I_2 , відповідають, йодиди олова SnI_2 та SnI_4 , які беруть участь у реакції диспропорціювання (7). Парціальні тиски їх швидко зростають із збільшенням температури до 750–800 К, після чого цей ріст уповільнюється. В зв'язку з викладеним рекомендованою температурою для зони кристалізації є 780 К; температура зони джерела повинна бути на 300 К вищою для забезпечення достатнього масопереносу, тобто 1080 К. Однак, в зв'язку з тим, що парціальні тиски компонентів газової фази системи InSb-Sn-I_2 за абсолютними значеннями значно менші за компоненти газової фази системи InAs-Sn-I_2 , ріст кристалів InSb повинен відбуватися також значно повільніше.

Отримані результати досить добре узгоджуються з проведеними експериментальними дослідженнями. В закритих кварцевих ампулах були отримані мікрокристали InAs та InSb методом хімічних транспортних реакцій з використанням I_2 як транспортуючого агента, леговані оловом та хромом під час росту. Розміри кристалів становили: довжина 5–10 мм, ширина 0,05–0,1 мм, товщина 0,01–0,02 мм. Температура зони кристалізації та зони джерела становили: для InAs 875 К та 1070 К; для InSb 710 та 1020 К, відповідно. Швидкість росту мікрокристалів InSb $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, швидкість росту мікрокристалів InAs $5,6 \cdot 10^{-1} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Висновки. Термодинамічний аналіз системи InAs-Sn-I_2 та InSb-Sn-I_2 показав, що основними реакціями, відповідальними за транспорт в газовій фазі, є реакції диспропорціювання йодидів індію та олова. Хром відчутного впливу на транспортування InAs , InSb та олова не створює.

З температурних залежностей парціальних тисків компонентів газової фази досліджуваних систем визначені технологічні режими вирощування мікрокристалів: для InAs рекомендована температура кристалізації становить 800 К, температура зони джерела – 1100 К; для InSb 780 та 1080 К, відповідно.

З порівняння абсолютних значень парціальних тисків компонентів газової фази цих систем зроблений висновок про те, що ріст кристалів InSb буде відбуватися значно повільніше за ріст кристалів InAs .

Отримані результати добре узгоджуються з експериментами по вирощуванню мікрокристалів InSb та InAs .

1. Voronin V., Maryamova I., Ostrovskaya A. // *Cryst. Prop. and Preparation*. – 1991. – 36–38. – P. 340.

2. Voronin V.A. *Research in Physico-Chemical Growth of InAs from Vapor Phase*. – In: *Chemical Vapor Deposition: Proc. 3rd Intern. Conf.* – Salt Lake City, USA; 1972. – P. 37–47.

3. Сандулова А.В., Бережкова Г.В., Дронюк М.И., Петрушко И.А. // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат.* – 1972. – 8, № 7. – С. 1224–1228.

4. *Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова.* – М., 1965.

5. *Диаграммы состояний.* – М., 1973. – С. 1242–1244; 199–200.

6. Большакова И.А., Смольская Т.В., Московец Т.А. *Термодинамическое исследование гетерогенной системы InSb-I_2* // *Физическая электроника.* – 1978. – № 17. – С. 21–24.