

## ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДІЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 546.682.86+621.382.61

І.А. Большакова, І.І. Мельник, Т.А. Московець  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
Лабораторія магнітних сенсорів

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ ДОМІШКОВИМИ КОМПЛЕКСАМИ НА ОСНОВІ Sn, Cr, Mn та Al НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОКРИСТАЛІВ InSb

© *Большакова І.А., Мельник І.І., Московець Т.А., 2001*

I.A. Bolshakova, I.I. Melnyk, T.A. Moskovets

### CONTROL OF PARAMETERS OF III-V COMPOUND MICROCRYSTALS AND EPITAXIAL LAYERS BY MEANS OF COMPLEX DOPING

© *Bolshakova I.A., Melnyk I.I., Moskovets T.A., 2001*

Для підвищення радіаційної стійкості чутливих елементів магнітних мікросенсорів на основі мікромонокристалів InSb розроблено основи технології їх комплексного металургійного легування. Досліджено вплив легування мікрокристалів InSb домішками Sn, Au, Al, Cr і Mn на електрофізичні параметри виготовлених на їх основі чутливих елементів магнітних мікросенсорів, їх часову стабільність та стійкість до опромінення швидкими нейтронами. Встановлено, що для мікрокристалів InSb необхідний діапазон концентрації вільних носіїв заряду від рівня власної провідності до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  забезпечує домішка Sn, а додаткове введення домішки Cr сприяє підвищенню рівня радіаційної стійкості та часової стабільності параметрів мікрокристалів InSb. Показано можливість використання комплексного металургійного легування InSb для створення давачів Холла, які можуть ефективно працювати в умовах підвищеної радіації.

The basis for complex metallurgical doping technology is developed in order to improve radiation resistance of sensitive elements of magnetic microsensors based on InSb single microcrystals. Influence is studied of complex doping of InSb microcrystals with admixtures of Sn, Au, Al, Cr and Mn upon electrophysical parameters of the materials, their time stability and hardness to the fast neutron irradiation. It is found that for InSb microcrystals Sn admixture provides the desired range of free charge carrier concentrations from the intrinsic one up to  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Cr admixture improves radiation resistance of the InSb microcrystals. The possibility of application of complex doping of InSb microcrystals for the development of Hall sensors operating efficiently under high radiation, is verified.

**Вступ.** Основною вимогою до магнітовимірювальних електронних систем, що призначені для моніторингу магнітного поля у сучасних прискорювачах заряджених частинок типу ЛНС, об'єктах атомної енергетики, станціях космічного базування тощо є мініатюрність, висока радіаційна стійкість та довготривала стабільність вихідних характеристик

чутливих елементів магнітних сенсорів [1]. Це, своєю чергою, породжує проблему створення напівпровідникових матеріалів  $A^3B^5$  з підвищеною радіаційною стійкістю та високою часовою стабільністю електрофізичних параметрів при одночасному збереженні їх достатньої чутливості до магнітного поля. Одним із основних технологічних методів, який давно застосовують для розв'язання такого роду задач, є комплексне легування напівпровідників. Однак слід зазначити, що далеко не всі технологічні методи отримання напівпровідникових матеріалів, і особливо мікрокристалів  $A^3B^5$ , дозволяють успішно провадити комплексне металургійне легування та забезпечувати високу однорідність розподілу легуючих домішок в об'ємі напівпровідникового матеріалу. Це пов'язано як з певними технічними обмеженнями технологічних методів росту, так і з сегрегаційними властивостями самих легуючих домішок. У цьому відношенні на найбільшу увагу заслуговують технологічні методи росту мікрокристалів  $A^3B^5$  (таких як InSb, InAs, GaAs та інші) за методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) [2]. Власне ця технологія найменшою мірою обмежена технічними та фізичними проблемами практичної реалізації методу комплексного металургійного легування. Незважаючи на це, до цього часу ще не розроблено технологічних засад комплексного металургійного легування мікрокристалів InSb, InAs, GaAs тощо під час їх росту за методом ХТР, не досліджено впливу технологічних умов росту і легування на електрофізичні властивості мікрокристалів.

З огляду на це метою роботи є розробка технологічних основ комплексного металургійного легування мікрокристалів InSb під час їх росту складними домішковими комплексами для забезпечення високої часової та радіаційної стійкості електрофізичних параметрів магнітних сенсорів їх основи.

#### **Вирощування мікрокристалів InSb та їх комплексне металургійне легування.**

Ниткоподібні мікрокристали InSb вирощували методом ХТР [2] у закритому реакторі ампульного типу. Як вихідний матеріал використовували нелегований полікристалічний антимонід індію з концентрацією носіїв заряду при кімнатній температурі порядку  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Транспортним агентом слугувала суміш галогенів  $J_2/Br_2$  у співвідношенні 2:1. Ріст мікрокристалів проводили при температурі зони кристалізації  $450 \div 460 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тривалість технологічного процесу за цих умов становила 24 год. Легування мікрокристалів InSb здійснювалась у процесі їх росту шляхом введення легуючих домішок у ростову шихту. Розрахунок вмісту легуючих домішок провадився по відношенню до об'єму ампульного реактора.

Відповідно до вихідної концепції методу комплексного металургійного легування передбачалось, що домішковий комплекс міститиме основну легуючу домішку з донорним характером електричної поведінки для забезпечення необхідного рівня концентрації носіїв заряду, а також набір спеціальних домішок, сумарний вплив яких на властивості напівпровідникового матеріалу проявлятиметься у підвищенні його радіаційної стійкості.

Найважливішим аспектом, який необхідно враховувати при виборі основної легуючої домішки, є радіаційна модифікація домішкових атомів під впливом теплових нейтронів. Зважаючи на те, що частка теплових нейтронів у високоенергетичному нейтронному потоці ( $E_n > 1,5 \text{ MeV}$ ) типово становить 10 %, а вміст атомів основної легуючої домішки знаходиться у межах від  $10^{-5}$  ат. % до  $10^{-4}$  ат. %, то очікувана зміна складу напівпровідникового матеріалу під час радіаційного опромінення буде суттєвою. Така радіаційна модифікація призведе до зміни електрофізичних параметрів напівпровідникового матеріалу та неконтрольованої деградації вихідних характеристик магнітного сенсора на його основі.

Як основну легуючу домішку донорного типу для легування напівпровідникових мікрокристалів InSb запропоновано використовувати Sn. Методика вибору спеціальних додаткових домішок для комплексного легування ґрунтувалась на двох підходах. Перший із

них пов'язаний з результатами дослідження впливу фонові домішки кисню на властивості напівпровідникових матеріалів після радіаційного опромінення. Встановлено [4], що при радіаційному опроміненні кисень активно взаємодіє з первинними радіаційними дефектами, утворюючи комплекси з глибокими акцепторними рівнями, які захоплюють основні носії. Це, своєю чергою, призводить до зміни параметрів напівпровідникових матеріалів та чутливості давачів на їх основі. Запобігти цьому ефекту можна введенням в кристал легуючих домішок на основі рідкісноземельних елементів (Yb, Gd), які активно гетерують кисень у матеріалах  $A^3B^5$  та позбавляють його можливості утворювати комплекси з первинними радіаційними дефектами [3].

Другий підхід при виборі спеціальних легуючих домішок спрямований на створення в об'ємі напівпровідникового матеріалу стоків первинних радіаційних дефектів у вигляді локальних флуктуацій кристалічного потенціалу, що виникають за рахунок деформації кристалічної ґратки. Створене таким чином електричне поле має здатність акумулювати первинні радіаційні дефекти і суттєво впливає на інтенсивність процесів дефектоутворення в напівпровідниковому кристалі під час опромінення [4]. Як один із найефективніших методів створення у кристалічній ґратці напівпровідника поля пружних деформацій можна використовувати легування домішками рідкісноземельних та ізовалентних (Al, Bi, Sb) елементів, ковалентні радіуси атомів яких суттєво відрізняються від ковалентних радіусів атомів матриці кристала.

Окрему проблему забезпечення високої точності магнітометричних систем у екстремальних умовах експлуатації становить складність забезпечення довготривалої часової стабільності електрофізичних параметрів чутливих елементів магнітних сенсорів на основі матеріалів  $A^3B^5$ . У зв'язку із цим одним із головних завдань розробки технології комплексного металургійного легування був також пошук спеціальних домішок, призначених для підвищення часової стабільності електрофізичних параметрів матеріалів чутливих елементів магнітних сенсорів.

Отже, одночасне поєднання під час комплексного металургійного легування основної донорної та кількох спеціальних додаткових легуючих домішок на основі рідкісноземельних та/чи ізовалентних елементів створило передумови для отримання мікрокристалів InSb з підвищеною радіаційною стійкістю та часовою стабільністю.

**Модифікація електрофізичних параметрів мікрокристалів InSb комплексним легуванням.** З метою встановлення впливу комплексного легування на електрофізичні параметри мікрокристалів InSb провадили дослідження, методика яких передбачала спочатку встановлення залежності концентрації вільних носіїв заряду від вмісту основної легуючої домішки, а також визначення впливу на концентрацію та рухливість носіїв заряду певної спеціальної домішки та їх поєднання на фоні легування основною домішкою. У випадку вирощування мікрокристалів InSb легуючі домішки необхідно вибирати також, зважаючи на умови, що вони не повинні пригнічувати (а краще – стимулювати) ріст ниткоподібних кристалів у процесі ХТР та забезпечувати високу однорідність розподілу легуючих домішок по довжині мікрокристала.

Використання Sn як основної легуючої домішки надало можливість отримувати мікрокристали InSb з концентрацією вільних носіїв заряду від  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Залежність цієї концентрації від вмісту домішки олова у ростовому реакторі показана на рис. 1. Як видно, максимальне значення концентрації вільних електронів порядку  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  досягається при вмісті домішки Sn порядку 1,5 мг на  $1 \text{ см}^3$  реакторного об'єму. Збільшення вмісту Sn вищевказаного значення не тільки призводить до зменшення результуючої концентрації вільних електронів у легованих мікрокристалах InSb, але й починає пригнічувати їх ріст – зменшує швидкість росту, кількість і розміри вирощуваних мікрокристалів.

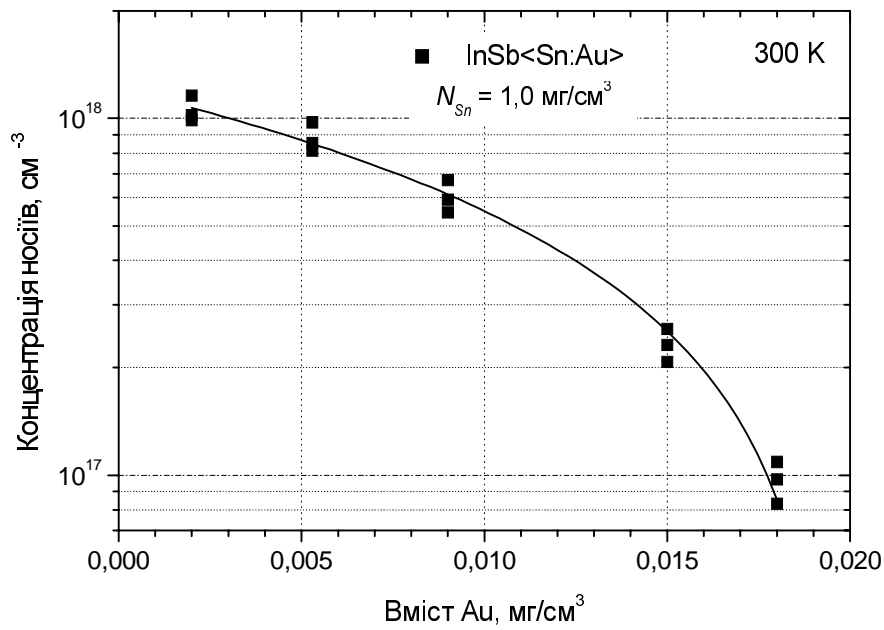


Рис. 1. Залежність концентрації вільних носіїв заряду у мікрокристалах InSb від вмісту в ростовій шихті легуючої домішки Sn

Стимулювання росту мікрокристалів InSb досягається завдяки використанню додаткових легуючих домішок. Зокрема збільшення кількості центрів кристалізації та кристалів InSb спостерігалось при використанні у процесі росту спеціальної легуючої домішки Au за умови, що її концентрація у ростовому контейнері не перевищує 0,02 мг/см<sup>3</sup>. При цьому встановлено, що збільшення вмісту Au у ростовій шихті у присутності постійної концентрації основної донорної домішки Sn призводить до зменшення концентрації електронів у мікрокристалах InSb (рис. 2). Це свідчить про акцепторну поведінку домішки Au у InSb на фоні легування основною донорною домішкою Sn. Аналогічний ефект спостерігається також і при використанні додаткової легуючої домішки Mn (рис. 3). Проте її застосування виявилось невиправданим, оскільки негативно позначається на часовій стабільності електрофізичних параметрів мікрокристалів InSb<Sn:Mn>.

В експериментах, спрямованих на пошук спеціальних домішок, призначених для підвищення часової стабільності та радіаційної стійкості мікрокристалів InSb, найкращі результати отримано при застосуванні для комплексного легування додаткової домішки Cr. Встановлено, що домішка Cr при монотипному легуванні а також при її використанні у складі домішкового комплексу Sn:Cr та вмісті до 0,1 мг/см<sup>3</sup> здійснює малопомітний вплив на концентрацію вільних носіїв заряду (рис. 4). Показана на рис. 5 експериментальна залежність рухливості носіїв заряду від їх концентрації у мікрокристалах InSb свідчить також про відсутність негативного впливу легування домішкою Cr на рухливість носіїв заряду. Проте, навіть при низьких концентраціях Cr є помітним його вплив на стабільність електрофізичних параметрів мікрокристалів InSb. Зокрема встановлено, що для мікрокристалів InSb<Sn:Cr> розкид електрофізичних параметрів у межах однієї партії зменшується у 2 – 2,5 рази порівняно з аналогічними за концентрацією кристалами InSb<Sn>. Встановлено також, що введення ізовалентної домішки Al у склад домішкових комплексів при металургійному легуванні сприяє підвищенню рухливості носіїв заряду у мікрокристалах InSb. Це ілюструють дані рис. 5, де показано концентраційну залежність рухливості електронів у

мікрочисталах InSb, одержаних під впливом різних комбінацій легуючих домішок. Незважаючи на значний розкид експериментальних даних, видно, що введення домішки Al у газову фазу, з якої відбувається ріст мікрочисталів InSb, сприяє підвищенню рухливості електронів у цих кристалах, особливо у діапазоні концентрації носіїв нижче  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

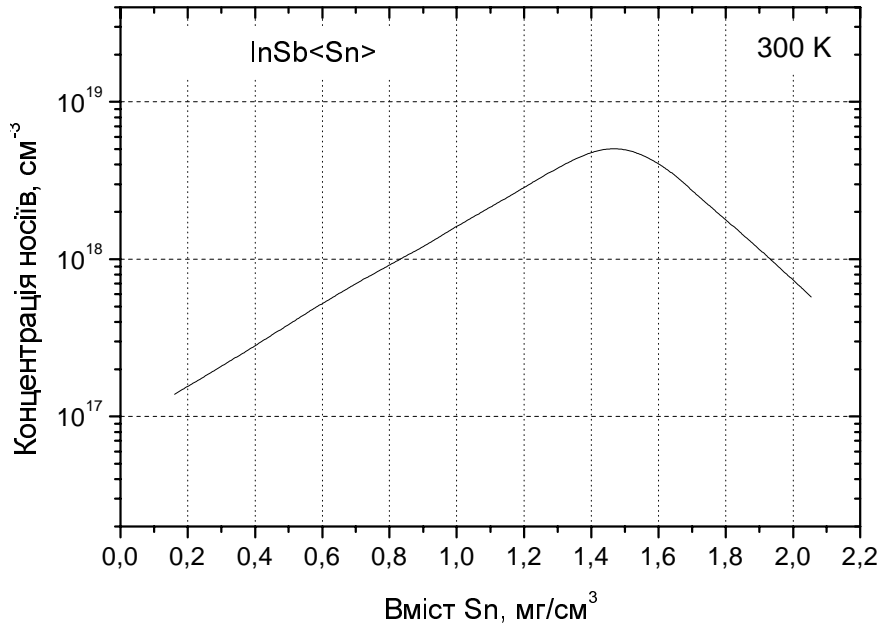


Рис. 2. Залежність концентрації вільних носіїв заряду у мікрочисталах InSb від вмісту в ростовій шихті додаткової легуючої домішки Al. Вміст основної домішки Sn –  $1,0 \text{ мг}/\text{см}^3$

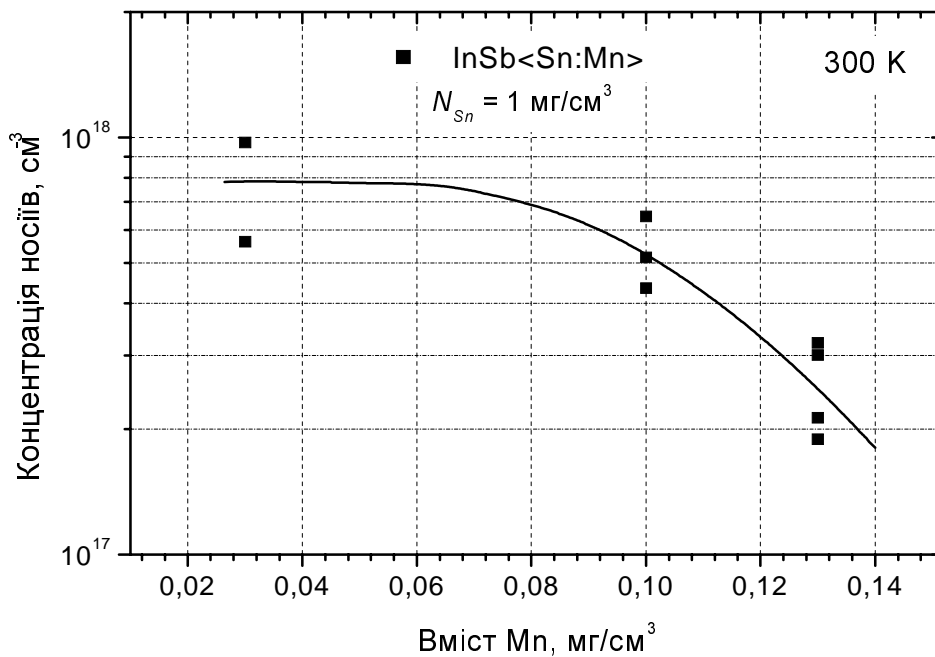


Рис. 3. Залежність концентрації вільних носіїв заряду у мікрочисталах InSb від вмісту додаткової легуючої домішки Mn на фоні легування основною домішкою Sn

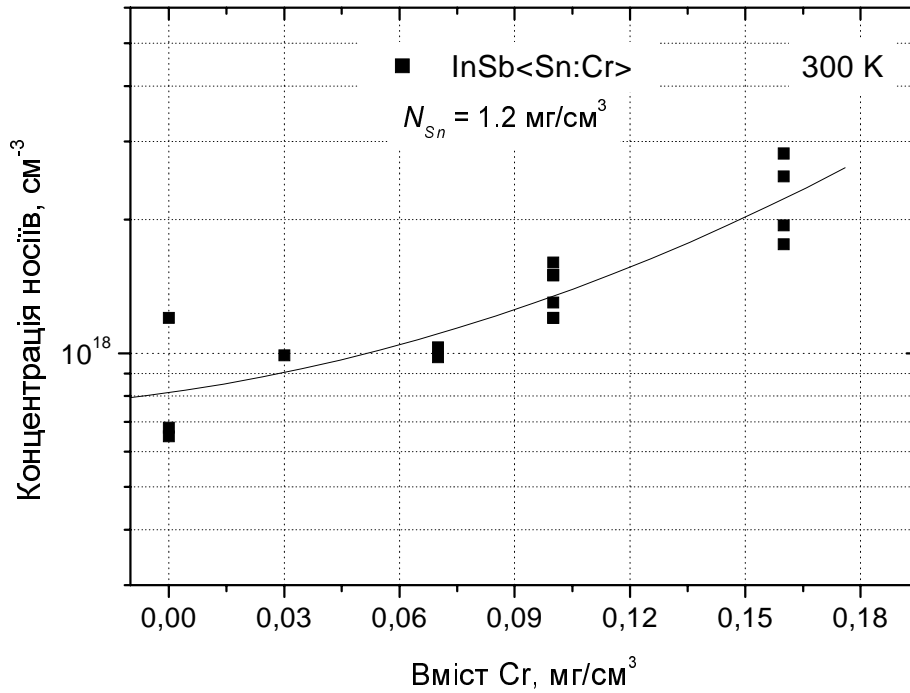


Рис. 4. Залежність концентрації вільних електронів в мікрокристалах *InSb* від вмісту додаткової легуючої домішки *Cr* на фоні основного легування донорною домішкою *Sn* із вмістом  $1,2 \text{ mg/cm}^3$

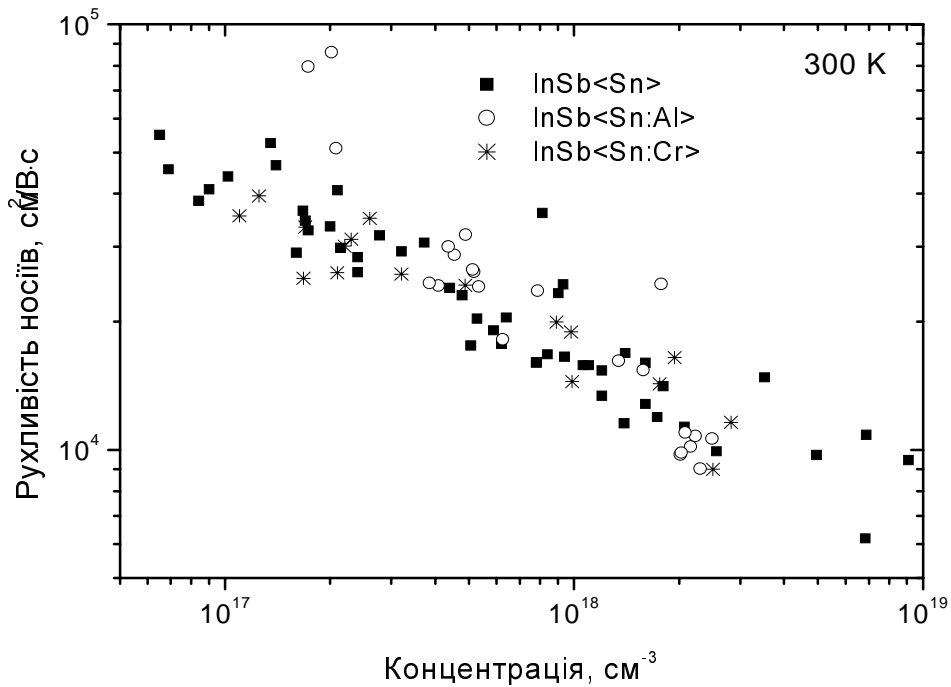


Рис. 5. Концентраційна залежність рухливості вільних носіїв заряду у мікрокристалах *InSb* під впливом легування різними за якісним складом домішковими комплексами

Найпростіше такий результат можна пояснити додатковим очищенням мікрокристалів *InSb* від неконтрольованих фонових домішок, зокрема кисню.

**Обговорення результатів.** Як впливає з наведених вище результатів, розроблена методика комплексного металургійного легування надає можливість успішно керувати концентрацією вільних носіїв заряду в мікрокристалах InSb та одержувати кристали із заданими наперед електрофізичними параметрами. При цьому управління властивостями напівпровідникового матеріалу здійснюється відповідним підбором складу домішкових комплексів та оптимальним поєднанням їх складників. Комбінація яких домішок для конкретного напівпровідникового матеріалу буде оптимальною, визначатиметься конкретною задачею та умовами експлуатації магнітних сенсорів. Проте, незалежно від визначених експлуатаційною специфікою вихідних характеристик магнітних мікросенсорів, незмінною вимогою до них залишається їх висока часова стабільність.

Проведені дослідження часової стабільності електрофізичних параметрів комплексно легованих напівпровідникових мікрокристалів InSb виявили суттєву залежність її значення від складу домішкованих комплексів. При цьому встановлено, що прояви впливу кожної із досліджуваних домішок відрізняються великою різноманітністю залежно від вмісту самої домішки та складу домішкового комплексу в цілому. Зокрема встановлено, що окремі спеціальні домішки здійснюють дестабілізуючий вплив на електрофізичні властивості легованих ними кристалів InSb. На противагу цьому існують також спеціальні домішки, які проявляють помітний позитивний вплив на часову стабільність електрофізичних параметрів.

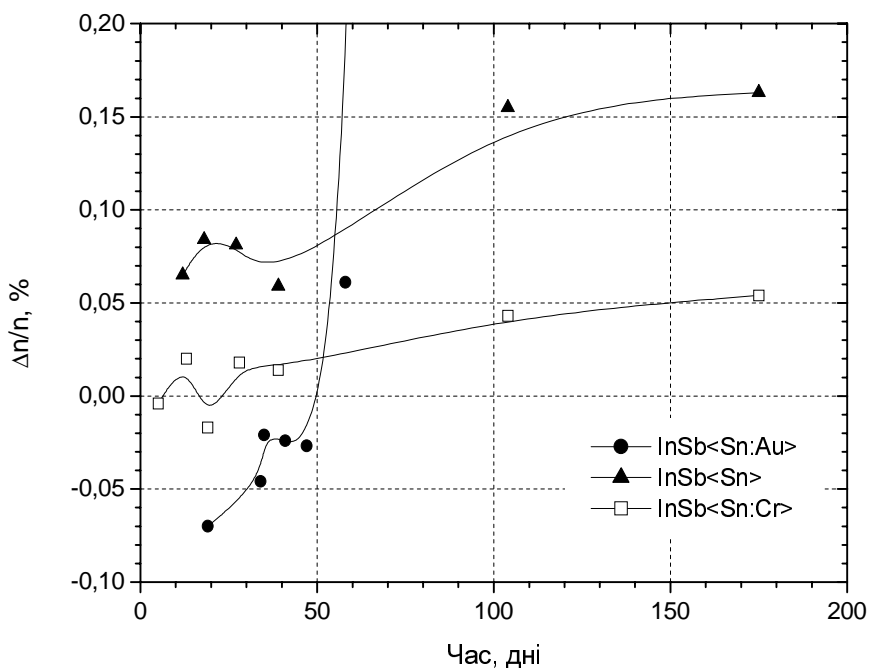


Рис. 6. Часова залежність відносної зміни концентрації вільних носіїв заряду у мікрокристалах InSb, металургійно легованих різними за складом домішковими комплексами

На рис. 6 зображені результати дослідження відносної зміни протягом шести місяців концентрації носіїв заряду у легованих різними домішковими комплексами мікрокристалах InSb. Як наглядно ілюструє рис. 6, чітко вираженим дестабілізуючим характером володіє домішка Au, оскільки леговані нею мікрокристали InSb протягом перших 60-ти днів зазнають зміни концентрації носіїв більше ніж на 0,2 %. У той же час, стабільність електрофізичних параметрів мікрокристалів InSb<Sn:Cr> у середньому в 3 рази краща, ніж часова стабільність мікрокристалів InSb, легованих тільки основною донорною домішкою Sn. Подібний вплив, щоправда із деякими відмінностями, спостерігається і для спеціальної домішки

Al, введення якої у склад домішкових комплексів на основі Sn чи поєднання домішок Sn:Cr також проявляється у додатковій стабілізації електрофізичних параметрів легованих ними мікрокристалів InSb. Однак у цьому випадку слід зауважити, що описаний ефект найяскравіше проявляється тільки у достатньо вузькому діапазоні вмісту домішок Cr та Al – 0,07 – 0,12 та 0,03 – 0,06 (мг/см<sup>3</sup>) відповідно.

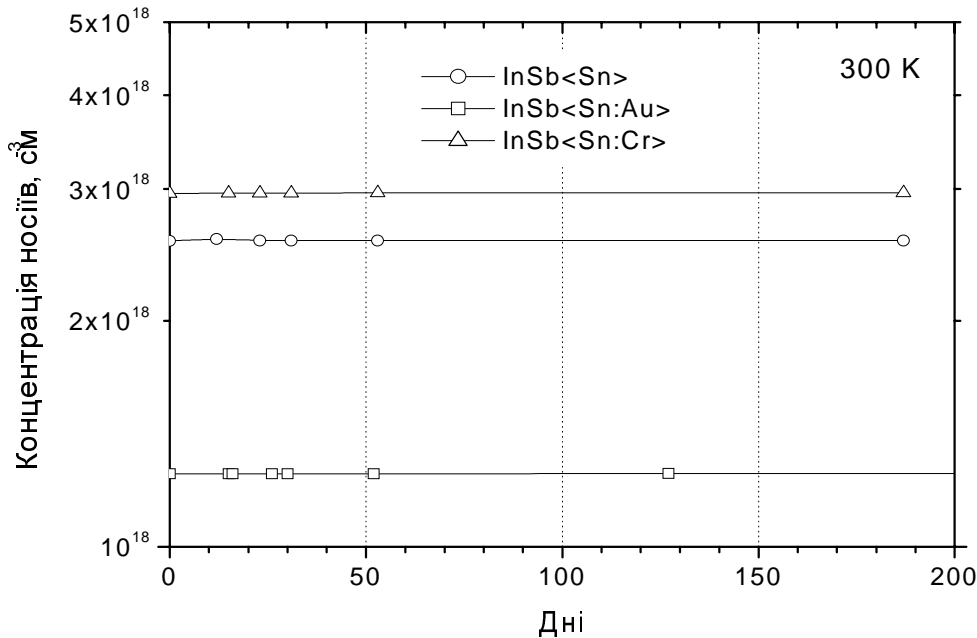


Рис. 7. Часова залежність концентрації вільних носіїв заряду у комплексно легованих мікрокристалах InSb після опромінення швидкими нейтронами флюенсом  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup> та середньою енергією 1,35 MeV. Нуль осі абсцис відповідає 10-му дню після опромінення після втрати зразками наведеної радіоактивності

Підставою для гарантування високої часової стабільності магнітних сенсорів на основі комплексно легованих мікрокристалів InSb можуть слугувати також результати контрольних вимірів концентрації носіїв заряду в магнітних мікросенсорах, опромінені швидкими нейтронами флюенсом  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup>. Як наглядно ілюструє рис. 7, експеримент, похибка якого не перевищувала 0,1 %, не зафіксував помітного дрейфу концентрації вільних носіїв заряду в досліджуваних зразках протягом 6 місяців. Узагальнення отриманих результатів з дослідження впливу комплексного металургійного легування на електрофізичні параметри мікрокристалів InSb, їх часову стабільність та радіаційну стійкість надали можливість провести оптимізацію технології комплексного металургійного легування та складу домішкових комплексів та створили передумови для отримання магнітних сенсорів, призначених для експлуатації у складі магнітометричних систем в умовах жорсткого радіаційного опромінення.

**Подяка:** Автори висловлюють свою вдячність д-ру фіз-мат. наук, професору Заячуку Д.М. за допомогу в інтерпретації отриманих у роботі експериментальних результатів.

1. Bolshakova I., Golyaka R. // *Abstract of 16<sup>th</sup> International Conference on Magnet technology, Ponte Vedra Beach, FL, USA. 1999. P. 117.* 2. Bolshakova I. // *Sensors & Actuators: A. Physical. 1998. 68. P. 282 – 285.* 3. Masterov F.N. // *Semiconductors. 1990. 24. P. 383 – 396.* 4. Jarmoluk N.I., Vigdorovich V.N., Kolin N.G., Osvenskiy V.B., Kharchenko V.A., Holodnyi L.P. // *Semiconductors. 1980. 14. P. 773 – 775.*