

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592

І.А. Большакова¹, Я.Я. Кость¹, Р.В. Луців², О.Ю. Макідо¹, Т.А. Московець¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,

² Львівський національний університет ім. І. Франка

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ МІКРОКРИСТАЛІВ INSB, ЛЕГОВАНИХ ЕРБІЄМ

© Большакова І.А., Кость Я.Я., Луців Р.В., Макідо О.Ю., Московець Т.А., 2005

I.A. Bolshakova, Ya.Ya. Kost', R.V. Lutsiv, O.Yu. Makido, T.A. Moskovets'

GROWTH PROCESS PECULIARITIES OF INSB MICROCRYSTALS ALLOYED BY ERBIUM

© Bolshakova I.A., Kost' Ya.Ya., Lutsiv R.V., Makido O.Yu., Moskovets' T.A., 2005

Досліджено можливість легування мікрокристалів антимоніду індію елементами лантанної ряду в процесі їх вирощування за методом хімічних транспортних реакцій. Вперше здійснено моделювання фізико-хімічних процесів, які відбуваються в йодидній системі InSb-Er-J₂ при вирощуванні кристалів в ампульних реакторах закритого типу та визначені оптимальні температури їх вирощування. Визначена залежність електрофізичних параметрів вирощених мікрокристалів InSb, легованих Ер, від кількості введеної в шихту домішки.

The possibility of indium antimonide microcrystals alloying by lanthanides range elements in the process of its growth by chemical transport reactions is researched. For the first time the physics-chemical processes modeling, which take place in InSb-Er-J₂ iodide system during crystal growth in ampullaceous reactors of closed type, is performed and optimal temperatures of their growth are determined. Dependence of electro-physical parameters of grown microcrystals InSb alloyed by Er from the quantity of introduced impurity into (furnace) charge is determined.

Вступ

Серед матеріалів групи АзВ₅ антимонід індію, який характеризується вузькою шириною забороненої зони, зарекомендував себе як матеріал для сенсорів магнітного поля, працездатних при опроміненні високоенергетичними частинками [1,2]. Однією з основних вимог щодо використання таких сенсорів в екстремальних умовах є стабільність їх параметрів при одночасному підвищенні чутливості. Серед напрямків вирішення цієї проблеми – розробка технологічних умов вирощування напівпровідникових мікрокристалів антимоніду індію з електрофізичними параметрами, необхідними для цих умов експлуатації [1, 3]. З такого погляду легування матеріалів групи АзВ₅, зокрема InSb, елементами лантанної ряду становить інтерес завдяки їх здатності виступати в ролі гетерів фонових домішок, тим самим забезпечуючи стабілізацію електрофізичних параметрів матеріалу [4, 5].

Відома модель залежності характеру впливу лантанної на параметри напівпровідникового матеріалу від кількості введених атомів домішки [5]. Легування значною кількістю легувальної домішки (понад 10¹⁷см⁻³ в шихті) приводить до компенсації і навіть до інверсії типу провідності матеріалу. При введенні РЗЕ в розплав-розчин вихідного матеріалу в малих концентраціях

($<10^{17}\text{см}^{-3}$) спостерігається ефект “очищення” за рахунок активної взаємодії РЗЕ з елементами VI групи з утворенням тугоплавких халькогенідів РЗЕ, які випадають у шлак в рідкій фазі і не входять у тверду фазу [5,6], внаслідок чого збільшується рухливість носіїв заряду у матеріалі в 3-4 рази [4]. Ця взаємодія тим сильніша, чим менша атомна маса елемента VI групи і чим вища його хімічна активність, тобто сила взаємодії спадає у ряду O – S – Se – Te. У межах цієї моделі вкладається відомий факт, що легування РЗЕ викликає стікання кисню [7].

Аналіз поведінки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у напівпровідникових сполуках групи A_3B_5 , зокрема в InSb [4-10], показав, що при достатньо однаковому впливі РЗЕ на електрофізичні параметри цих сполук (зменшення концентрації та підвищення рухливості носіїв заряду, утворення нейтральних комплексів з фоновими домішками) при виборі домішки РЗЕ необхідно враховувати місцезнаходження атома в ряду лантанодів та його можливі електронні стани в матеріалі.

Так, атоми РЗЕ з початку лантанодного ряду, які мають найбільший іонний радіус серед цих елементів, менш схильні до заміщення вузлових позицій в ґратці напівпровідникового матеріалу порівняно з елементами другої половини ряду. Найімовірнішим для них є міжвузлове положення, при якому можливе створення донорних рівнів у забороненій зоні кристала. Одночасно ці міжвузлові атоми є стоками інших домішкових атомів. Отже, в кристалі можливе існування деякого рівноважного розподілу атомів РЗЕ за цими двома станами. В результаті цього легування елементами першої половини ряду, імовірно, не приведе до істотних змін електрофізичних параметрів напівпровідників групи A_3B_5 , оскільки поодинокі центри РЗЕ є донорами. При легуванні елементами з кінця ряду, радіус яких є меншим внаслідок ефекту лантанодного стискування, атоми мають стабільний стан в катіонних вузлах ґратки і є стоками інших домішок з утворенням нейтральних комплексів [8]. Тому найкращі результати з “очищення” напівпровідникових матеріалів A_3B_5 можна очікувати при легуванні елементами з кінця лантанодного ряду.

Для наших досліджень був вибраний один з елементів з кінця лантанодного ряду - ербій (Er). Раніше виконані дослідження InSb, легованого лантанодами, охоплювали елементи середини та кінця лантанодного ряду, а саме Sm, Gd та Yb [9,11,12]. Відомості про легування InSb ербієм, який займає середнє положення між названими елементами, авторами в наукових публікаціях не знайдено.

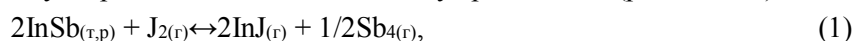
Для отримання монокристалів та плівок напівпровідникових сполук A_3B_5 , легованих рідкісноземельними елементами, зокрема InSb, використовували такі відомі технологічні методи, як метод Чохральського; вирощування дендритних кристалів з нестехіометричних розплавів; метод синтезу та дифузії з розплавом; метод Бріджмена; молекулярно-променева епітаксія; іонне легування; газотранспортна епітаксія тощо [13]. В нашій роботі для одержання мікрокристалів InSb, легованих Er, був використаний метод хімічних транспортних реакцій.

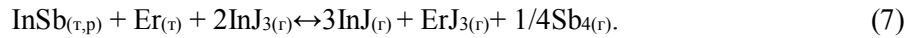
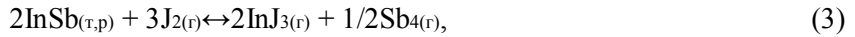
Моделювання

Для теоретичного підтвердження можливості вирощування мікрокристалів InSb, легованих Er, був здійснений термодинамічний аналіз складу газової фази хімічних сполук, які утворюються в результаті хімічної взаємодії певного напівпровідникового матеріалу з транспортним реагентом, що дасть змогу визначити оптимальні технологічні умови вирощування таких мікрокристалів. Моделювання фізико-хімічних процесів, які відбуваються в йодидній системі InSb-Er-J₂ при вирощуванні кристалів в ампульних реакторах закритого типу, раніше не виконувалось.

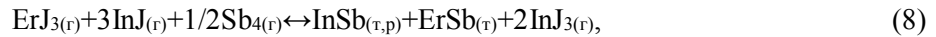
Розрахунки виконували при початковій концентрації йоду в ампульному реакторі $1 \cdot 10^{-5}$ моль на одиницю об'єму ампули в інтервалі температур $560 \div 1200\text{K}$ з використанням стандартних підходів [14], а саме: формування системи рівнянь незалежних хімічних реакцій з розрахунком їх констант рівноваги та температурних залежностей парціальних тисків компонентів газової фази.

Для визначення основних транспортних реакцій системи InSb-Er-J₂, крім хімічних сполук, які утворюються в результаті взаємодії основних компонентів матеріалу з газом-носієм за реакціями (1–3), та реакції рівноваги двох модифікацій газоподібної сурми (4) були враховані можливі реакції утворення йодидів самої домішки Er. За літературними даними [15, 16] при взаємодії атомів ербію з J₂ або з йодидом індію відбувається утворення тільки одного йодиду ербію – ErJ₃ (реакції 5–7):

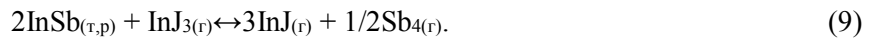




Розраховані константи рівноваги (K_p) реакцій (1–7) системи InSb-Er-J₂ подано на рис.1. Зважаючи на аналіз одержаних температурних залежностей K_p , можна зробити висновок, що транспортною реакцією атомів ербію буде реакція:



а основною хімічною реакцією, яка відповідає за транспортування InSb у цій системі, буде:



З урахуванням визначених основних транспортних реакцій цієї системи для розрахунку парціальних тисків газових компонентів системи, крім сполук в газовій фазі InJ, InJ₃, Sb₂ та Sb₄, ErJ₃, слід враховувати в конденсованій фазі InSb_(τ,p) та конденсат сурми Sb_(τ,p), оскільки остання характеризується низьким парціальним тиском насичених парів.

Температурні залежності парціальних тисків газових компонентів системи наведено на рис. 2. Як видно з одержаних графіків, на хід кривих основних газових компонентів системи впливає фазовий перехід конденсованих сполук (InSb_(τ,p) та Sb_(τ,p)) у цьому температурному інтервалі. Так, фазовий перехід InSb_(τ)→InSb_(p) (T=798K) помітно впливає на зростання парціального тиску InJ₃ (рис. 2, крива 2), а фазовий перехід Sb_(τ)→Sb_(p) (T=903K) меншою мірою – на значення парціальних тисків InJ, Sb₄ та Sb₂ (рис. 2, криві відповідно 1, 3 та 4).

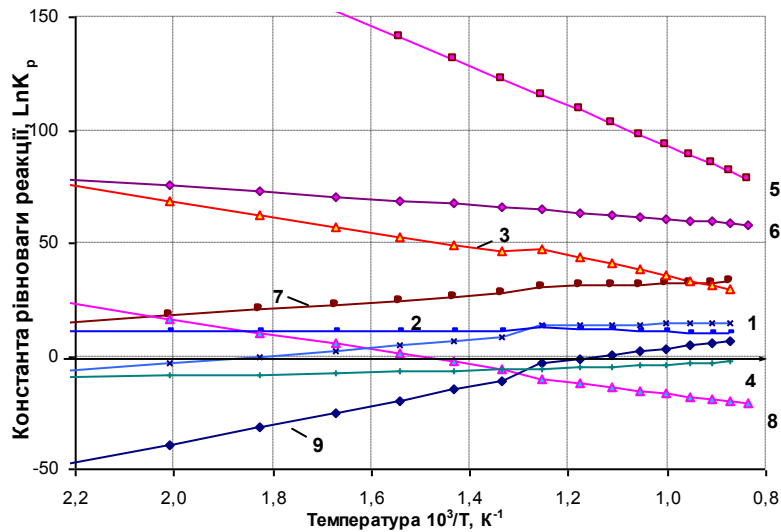


Рис. 1. Залежність $\ln K_p$ реакцій (1-9) від оберненої температури

Введення домішки ербію в систему приводить до невеликого сповільнення масоперенесення InSb порівняно з процесом в системі InSb-J₂ [14]. Як видно з одержаних температурних залежностей (рис. 2, крива 5), парціальний тиск трійодиду ербію (ErJ₃) на всьому вибраному інтервалі температур зростає. При значеннях температур T>1200 K значення парціального тиску утвореного ErJ₃ перевищує парціальний тиск моноїодиду індію, що призводить до зменшення кількості останнього в реакторі. При температурі 1000K тиск парів чотириатомної сурми наближається до одного порядку з парціальним тиском основних компонентів, що має сприяти покращанню росту мікрочастин InSb. Тому температура зони джерела повинна міститись в інтервалі (1000–1200) K.

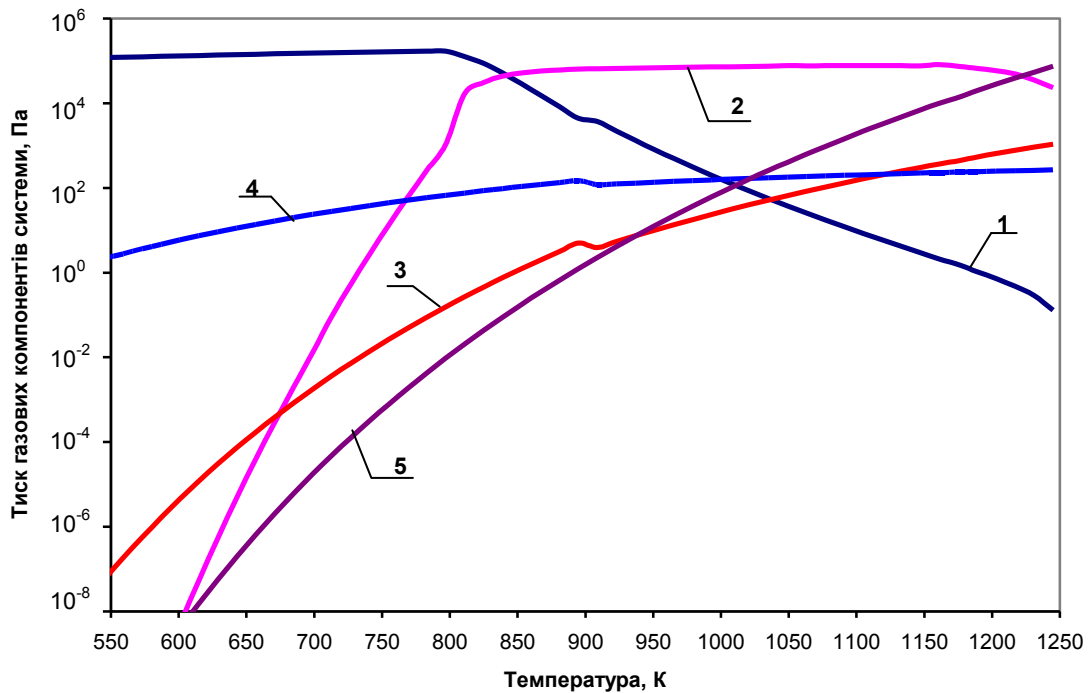


Рис. 2. Температурна залежність парціальних тисків газових компонентів системи $\text{InSb}\langle\text{Er}\rangle\text{-J}_2$ при

$$P_{\text{J}_2}^0 = 5,07 \cdot 10^4 \text{ Па}: 1 - P_{\text{InJ}}, 2 - P_{\text{InJ}_3}, 3 - P_{\text{Sb}_2}, 4 - P_{\text{Sb}_4}, 5 - P_{\text{ErJ}_3}$$

Як свідчать розрахунки константи рівноваги транспортної реакції (8), перенесення атомів ербію в зону росту кристалів можливе при температурах нижче за 740 К, тому температуру зони росту мікрочастин $\text{InSb}\langle\text{Er}\rangle$ вибирали в межах (700÷720) К.

З результатів розрахунків для системи $\text{InSb}\text{-Er}\text{-J}_2$ був вибраний такий температурний режим росту мікрочастин: температура зони джерела – (1020÷1100) К, температура зони кристалізації – (700÷720) К.

Результати та обговорення

Розрахунки констант рівноваги можливих реакцій системи підтвердили високу хімічну активність ербію. Оскільки значення константи рівноваги (K_p) реакції (5) порівняно із значеннями K_p інших можливих реакцій системи (рис. 1) є максимальною, то можна зробити висновок, що взаємодія атомів ербію з йодом відбувається найшвидше. Під час технологічного процесу необхідно враховувати, що споживання певної кількості йоду в реакторі на утворення трийодиду ербію приведе до зменшення масоперенесення атомів індію в зону росту кристалів, що, своєю чергою, негативно вплине на ріст мікрочастин.

Крім того, особливістю технологічних процесів вирощування напівпровідникових сполук за участю РЗЕ є труднощі, які пов'язані з вибором матеріалу контейнера, оскільки РЗЕ завдяки своїй високій хімічній активності взаємодіють з кварцовим оснащенням, внаслідок чого відбувається забруднення напівпровідникового матеріалу кремнієм, що сприяє утворенню р-типу провідності [13]. Тому під час технологічного процесу необхідно було уникнути можливої взаємодії ербію з матеріалом реактора (тобто з кварцом).

Для вирішення цієї проблеми та для підвищення керованості процесу ербій вводився в реактор у вигляді йодиду ErJ_3 , попередній синтез якого здійснювався при температурі $T=1120\text{K}$ упродовж чотирьох годин з подальшим повільним охолодженням.

За рекомендованим технологічним режимом при різній кількості введеного ербію у шихту (від 0,1 мас.% до 0,8 мас.% Er у шихті) були вирощені мікрочастини $\text{InSb}\langle\text{Er}\rangle$, які мали довжину до 15 мм, діаметр до 0,1 мм та напрямки росту, що збігаються з напрямком кристалографічної осі $\langle 110 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$.

Дослідження температурних залежностей сталої Холла та електропровідності мікрокристалів $\text{InSb}\langle\text{Er}\rangle$ було здійснено в інтервалі температур 77–450 К, в магнітному полі індукцією 526 мТл.

Як показали одержані результати (рис. 3, 4), збільшення кількості введеного в шихту ербію ($\geq 0,2$ мас.%, зразки 3–5) приводить до зміни типу провідності матеріалу; із збільшенням концентрації носіїв заряду у зразках температура інверсії знака сталої Холла зміщується в область вищих температур.

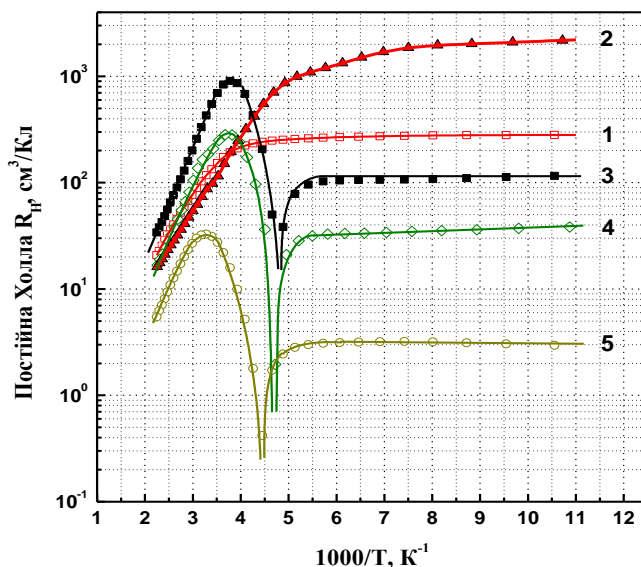


Рис. 3. Температурна залежність сталої Холла мікрокристалів:
 1 – $\text{InSb} - n = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 2 – $\text{InSb}(0,1\% \text{Er}) - n = 2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; 3 – $\text{InSb}(0,2\% \text{Er}) - p = 5,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 4 – $\text{InSb}(0,4\% \text{Er}) - p = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 5 – $\text{InSb}(0,8\% \text{Er}) - p = 2,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

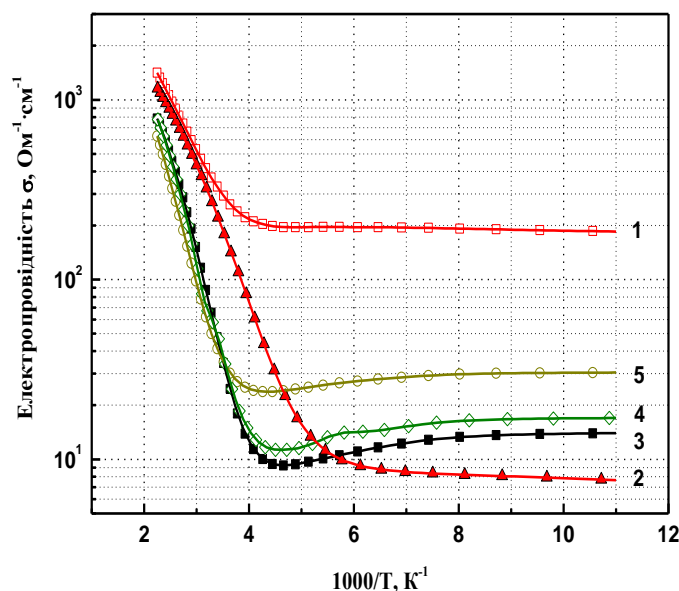


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності мікрокристалів:
 1 – $\text{InSb} - n = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 2 – $\text{InSb}(0,1\% \text{Er}) - n = 2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; 3 – $\text{InSb}(0,2\% \text{Er}) - p = 5,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 4 – $\text{InSb}(0,4\% \text{Er}) - p = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 5 – $\text{InSb}(0,8\% \text{Er}) - p = 2,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

При меншій кількості введеного ербію в шихту ($\leq 0,1$ мас.%, зразок 2) зразок має n -тип провідності. Спостерігається очищення матеріалу від фонових домішок (тобто зменшення концентрації носіїв заряду та електропровідності).

Висновки

Для визначення оптимальних технологічних умов вирощування за методом ХТР мікрокристалів InSb, легованих Er, та теоретичного підтвердження можливості проходження таких процесів вперше був здійснений термодинамічний аналіз складу газової фази хімічних сполук, які утворюються в результаті хімічної взаємодії цих компонентів системи з транспортним реагентом. На основі розрахунків вибраний температурний режим росту мікрокристалів InSb<Er> в йодидній системі: температура зони джерела – (1020÷1100)К, температура зони кристалізації – (700÷720)К.

Експерименти показали можливість використання методу хімічних транспортних реакцій для керованого вирощування мікрокристалів InSb, легованих Er.

Подальші дослідження вимагають оптимізації кількості введеного ербію для одержання високочистого матеріалу для сенсорів магнітного поля зі стабільними характеристиками.

1. Bolshakova I.A., Gurjeva T.E., Moskovets T.A., Zayachuk D.M. InSb microcrystals to be used under extreme operating conditions. *Proceeding of 9th Inter. Conf. of narrow gap semiconductors, Berlin, Germany, 1999*, p.33–35.

2. Givargizov E.I., Stepanova A.N., Obolenskaya L.N., Mashkova E.S., Molchanov V.A., Givargizov M.E. and Rangelow I.W. Whisker probes, *Ultramicroscopy*, 82 (2000) 57.

3. Bolshakova I.A., Moskovets T.A., Krukovsky S.I., Zayachuk D.M., Radiation resistant microcrystals and thin films of III-V semiconductors. *Mater. Sci. Eng. B69-70 (2000)* 441.

4. Мастеров В.Ф., Захаренков Л.Ф. Редкоземельные элементы в полупроводниках A_3B_5 // *Физика и техника полупроводников.* – 1990. – Т.24, в.4. – С.610–629.

5. Гореленок А.Т., Капанин А.В., Шмидт Н.М. Редкоземельные элементы в технологии соединений A_3B_5 и приборов на их основе // *Физика и техника полупроводников.* – 2003. – Т.37, в.8. – С.922–939.

6. Гореленок А.Т., Груздов В.Г., Кумар Ракеш и др. Концентрация и подвижность электронов в InP и $In_{0.53}Ga_{0.47}As$, легированных редкоземельными элементами // *Физика и техника полупроводников.* – 1988. – Т.22, в.1. – С.35–39.

7. Карпов Ю.А., Мазуренко В.В., Петров В.В. и др. О взаимодействии атомов редкоземельных элементов с кислородом в кремнии // *Физика и техника полупроводников.* – 1984. – Т.18, в.2. – с.368-369.

8. Захаренков Л.Ф., Мастеров В.Ф., Хохрякова О.Д. О влиянии лантаноидов на электрические свойства объемных монокристаллов InP // *Физика и техника полупроводников.* – 1987. – Т.21, в.2. – С.347–349.

9. Искендер-заде З.А., Джаббаров Р.М., Салимов И.Н., Гашим-заде Ф.М. Получение и электрофизические свойства антимонида индия, легированного самарием // *Изв. АН СССР. Сер.Неорганические материалы.* – 1991. – Т.27, №2. – С.416–417.

10. Klik M.A.J., Izeddin I., Phillips J., Gregorkiewicz T. Excitation paths in RE-doped III-V semiconductors // *Materials science and Engineering B.* – 2003. – Vol.105. – P.141–145.

11. Евгеньев С.Б., Кузьмичева Г.М. Состояние примесей Р.З.М. в антимонидах галлия и индия // *АН СССР. Сер.Неорганические материалы.* – 1990. – том 26, №6. – С.1148–1151.

12. Заитов Ф.А., Горшкова О.В., Поляков А.Я., Попков А.Н., Хлыстовская М.Д. О поведении гадолиния в антимониде индия // *Электронная техника. Сер.6. Материалы.* – 1983. – Т.174, №1. – С.29–31.

13. Мастеров В.Ф. Электронная структура примесей редкоземельных элементов в соединениях $A^{III}B^V$ // *Физика и техника полупроводников.* – 1993. – Т.27, в.9. – С.1435–1451.

14. Большакова І.А., Московець Т. А. Макідо Е.Ю., Шуригін Ф.М. Дослідження масопереносу InSb в системі InSb – J₂// *Вісник НУ „Львівська Політехніка”. Електроніка.* – 2004. – №513. – С.48–54.

15. Термодинамические свойства неорганических веществ // *Справочник. Под общей редакцией д-ра техн. наук А. П. Зефирова.* – М.: Атомиздат. – 1965. – 460 с.

16. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. *Справочник.* – К.: Наукова думка. – 1979. – 376 с.