

Большакова І.А., Московець Т.А., Макідо О.Ю., Шурігін Ф.М.
Національний Університет "Львівська політехніка",
Лабораторія Магнітних Сенсорів, Центр "Кристал"

ДОСЛІДЖЕННЯ МАСОПЕРЕНОСУ InSb В СИСТЕМІ InSb-J₂

© Большакова І.А., Московець Т.А., Макідо О.Ю., Шурігін Ф.М., 2004

I. Bolshakova, T. Moskovets, O. Makido, F. Shurygin

THE INVESTIGATION OF MASS TRANSFER OF InSb IN THE SYSTEM InSb-J₂

© Bolshakova I., Moskovets T., Makido O., Shurygin F., 2004

Подані результати термодинамічних розрахунків системи InSb-J₂, на основі яких була визначена лімітуюча стадія процесу вирощування мікрокристалів InSb, а саме масопереніс сурми, швидкість якого не залежить від загального тиску системи. Розрахунки швидкості масопереносу через величину потоку підтвердили наявність лімітуючої стадії під час вирощування InSb. Визначено залежність загального масопереносу речовини від зміни температури джерела.

The results of thermodynamic calculation of InSb-J₂ system on the base of which the limit stage of InSb microcrystal growing process was determined, i.e. the stibium mass transfer which speed does not depend on the common pressure of the system, are presented. The calculation of the mass transfer speed through the flux value confirmed the presence of the limit stage in the process of InSb growth. The dependence of the common mass transfer of the material on the source temperature change was determined.

Вступ

Методи одержання напівпровідникових матеріалів з газової фази характеризується низкою переваг порівняно з вирощуванням із рідкої фази або молекулярною епітаксією: точний контроль складу матеріалу, рівня легування та геометричних розмірів; відсутність деяких дефектів, які появляються при інших методах вирощування [1].

Одним з розповсюджених методів є метод хімічних транспортних реакцій, який визначається як процес перенесення речовини через проміжну фазу (газоподібну або конденсовану), в якій хоча б один з компонентів, що переносяться, знаходиться у вигляді хімічної сполуки з транспортуючим реагентом, який залишається під час переносу в проміжній фазі [2].

При проведенні процесу вирощування методом ХТР відомі такі стадії: хімічна реакція в зоні джерела; перенесення утворених в результаті реакцій продуктів у зону осадження, при цьому напрямок транспортування може відбуватися як у зону з вищою температурою, так і в зону з меншою температурою, ніж у зоні джерела, та може регулюватись також перепадом тисків, розбавленням потоку інертними газами, введенням або виведенням з системи окремих компонентів; приповерхневі процеси осадження матеріалу та відвід продуктів реакції. Як правило, ці стадії відбуваються послідовно, а швидкість процесу загалом буде визначати найповільніша з них (лімітуюча).

Для оптимізації технології газозафазового осадження з метою одержання структурно досконалих об'єктів необхідним є дослідження хімічної рівноваги в складних гетерогенних системах.

Експериментальна частина

Проведення технологічного процесу вирощування мікрокристалів InSb методом хімічних транспортних реакцій стикається з труднощами, які стосуються особливостей самої сполуки. Насамперед це пов'язано з тим, що на відміну від інших сполук індію групи A_3B_5 , антимонід індію характеризується низьким тиском летючого компоненту Sb при температурі кристалізації InSb $723 \pm 10K$ [3].

Для визначення тиску окремих компонентів системи InSb- J_2 та їх залежності від температури було проведено моделювання фізико-хімічних процесів, що відбуваються при вирощуванні мікрокристалів InSb за допомогою газотранспортних реакцій. Аналіз літературних даних основних газових компонентів системи та попередні обрахунки показали, що для розрахунку даної системи InSb- J_2 в газовій фазі слід враховувати сполуки InJ, InJ₃, Sb₂ та Sb₄, а в конденсованій фазі крім InSb_(т,р) ще конденсат сурми Sb_(т,р).

Як видно з поданих графіків тиск сурми зростає на всьому інтервалі температур від величини порядку $10^{-6} \div 10^{-7}$ Па при 560K до величини $(3 \div 6) \cdot 10^2$ Па при 1200K, причому розрахункові значення парціального тиску сурми збігаються з літературними даними [3]. Також характерним для кривих парціальних тисків Sb₂ та Sb₄ є наявність фазового переходу Sb_(тв) ↔ Sb_(р) при T=903K, вище якої спостерігається збільшення кількості молекул Sb₂ у насиченій парі сурми.

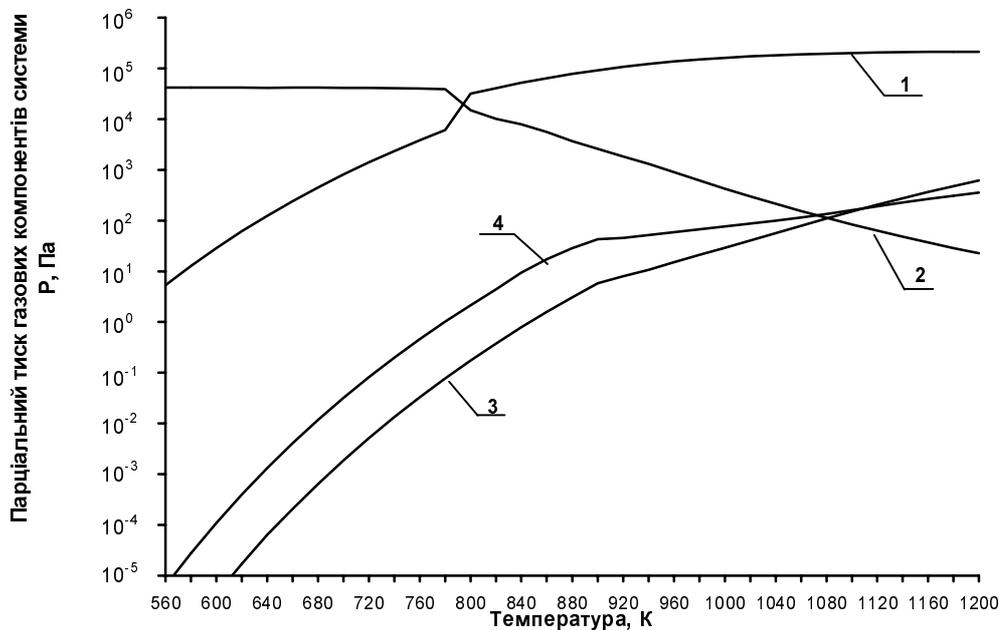


Рис. 1. Температурна залежність парціальних тисків газових компонентів системи при

$$P_{J_2}^0 = 5,07 \cdot 10^4 \text{ Па} : 1 - P_{InJ}, 2 - P_{InJ_3}, 3 - P_{Sb_2}, 4 - P_{Sb_4}$$

Значення парціального тиску InJ зростає у всьому інтервалі температур і досягає максимуму при T=1000÷1200K. Парціальний тиск InJ₃ приймає максимальне значення в інтервалі температур 560÷760K та при цих температурах є постійною величиною, а при температурах вищих за температуру плавлення антимоніду індію ($T_{\text{плавл.}}=797K$) його величина різко зменшується. Можна зробити висновок, що при низьких температурах (T<780K) у системі в переважній більшості знаходиться трійодид індію (InJ₃), а при високих температурах – моноїодид індію (InJ).

З аналізу одержаних кривих парціальних тисків газових компонентів системи InSb- J_2 визначено, що лімітуючою стадією масопереносу напівпровідникового матеріалу буде швидкість переносу сурми з зони джерела в зону росту. Тобто при підвищеному загальному тиску системи ріст мікрокристалів відбуватиметься у дифузійній області [4], а для зміщення його у кінетичну область необхідно зменшити загальний тиск системи. У зв'язку з цим були проведені розрахунки системи при різних початкових кількостях завантаженого йоду в ампулі ($P_{J_2} \sim 5 \cdot 10^2 \div 5 \cdot 10^4$ Па) (рис.2).

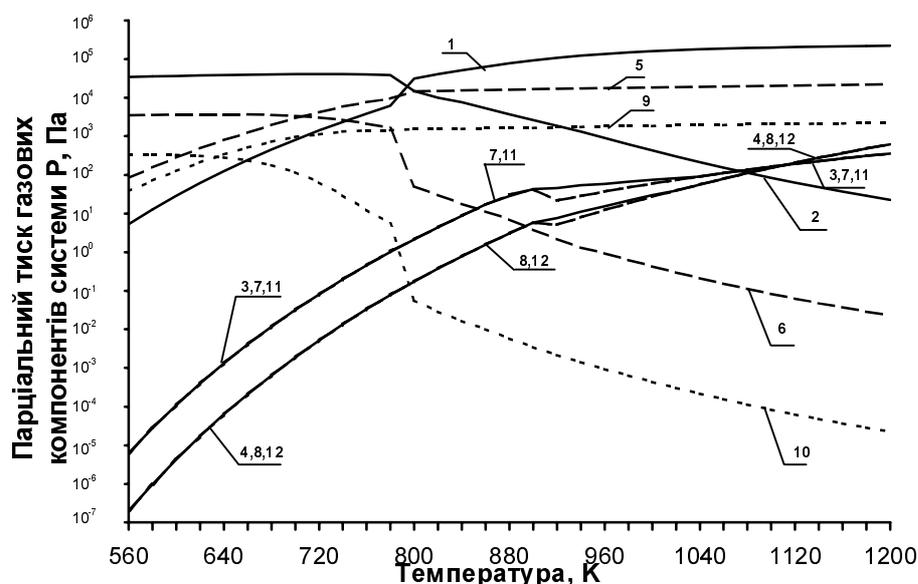


Рис. 2. Температурні залежності парціальних тисків газових компонентів системи InSb-J_2 : 1 – P_{InJ} , 2 – P_{InJ_3} , 3 – P_{Sb_2} , 4 – P_{Sb_4} . (при початковому тиску йоду – $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^4 \text{ Па}$);
 5 – P_{InJ} , 6 – P_{InJ_3} , 7 – P_{Sb_2} , 8 – P_{Sb_4} . (при початковому тиску йоду – при $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^3 \text{ Па}$);
 9 – P_{InJ} , 10 – P_{InJ_3} , 11 – P_{Sb_2} , 12 – P_{Sb_4} . (при початковому тиску йоду – при $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^2 \text{ Па}$)

Як видно з одержаних кривих, сумарний тиск пари сурми (Sb_2 та Sb_4) майже не залежить від зміни початкової кількості газу-носія у системі і при високих температурах приблизно дорівнює тиску насиченої пари при заданій температурі. Характер кривих парціальних тисків InJ та InJ_3 не змінюється, але при зменшенні кількості йоду в системі спостерігається зменшення температур, при яких тиски йодидів індію приблизно рівні.

При цьому потік сурми в зону кристалізації залишається майже однаковим ($\Delta P(\text{Sb}_4) = 59,28 \text{ Па}$ при $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $\Delta P(\text{Sb}_4) = 59,29 \text{ Па}$ при $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^2 \text{ Па}$), а потік InJ (тобто швидкість його перенесення) зменшується приблизно на два порядки (від $\Delta P(\text{InJ}) = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^4 \text{ Па}$ до $\Delta P(\text{InJ}) = 1,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$ при $P_J^0 = 5,07 \cdot 10^2 \text{ Па}$).

З одержаних результатів можна зробити висновок, що, хоча зменшення загального тиску системи і приводить до покращання транспорту напівпровідникової сполуки через газову фазу (величини потоків двох основних компонентів наближаються до одного порядку), але водночас спостерігається зменшення масопереносу її в зону кристалізації, що особливо характерне для системи з малою кількістю йоду. Тому при виборі оптимальної кількості газу-носія слід враховувати вплив на процес саме цих двох факторів одночасно, а для визначення впливу їх на тривалість процесу вирощування мікрочастин InSb на основі термодинамічних розрахунків виникає необхідність проведення розрахунків масопереносу основних компонентів системи.

З аналізу температурних залежностей парціальних тисків газових компонентів системи

InSb-J_2 випливає, що швидкість масопереносу для цієї системи буде визначатися, основним чином, градієнтом тиску сурми, який, як відмічалось раніше, майже не залежить від кількості транспортного реагенту (J_2) в системі. Величина потоку в квазірівноважному наближенні може бути оцінена за першим законом Фіка.

Швидкість масопереносу через величину потоку (F) за першим законом Фіка визначається за рівнянням

$$F = Dst \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad (1)$$

де F (моль) – кількість газу, що дифундує за проміжок часу t (сек) від концентрації C_1 (моль/см³) до шару з концентрацією C_2 (моль/см³) на відстань Δx (см) через переріз s (см²) і який характеризується коефіцієнтом дифузії D (см²/с).

Закон Фіка для газів можна також записати у вигляді

$$F = Dst \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (2)$$

Як відомо [5], коефіцієнт дифузії прямопропорційно залежить від середньоарифметичної швидкості молекул газу та середньої довжини їх вільного перебігу

$$D = \frac{\overline{U}_a \lambda}{3}, \quad (3)$$

де \overline{U}_a – середньоарифметична швидкість молекул газу (см/с); λ – довжина вільного пробігу, см.

Середня швидкість молекул в газах \overline{U} (см/сек.) визначається за формулою

$$\overline{U} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (4)$$

де R – газова стала, ($R=8,314 \cdot 10^7$ ерг/(моль·К)); T – температура газу, К; M – молекулярна маса газу, г/моль.

Середньоарифметичну швидкість молекул газу можна визначити за рівнянням

$$\overline{U}_a = 0,921 \cdot \overline{U}, \quad (5)$$

Довжина вільного пробігу молекул ідеального газу λ визначається за рівнянням

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r_{газ}^2 \cdot N_{сум}}, \quad (6)$$

де r – газокінетичний радіус* молекули ідеального газу, см; $N_{сум}$ – кількість молекул газу, що міститься в 1 см³ об'єму, яка при $T=const$ є прямо пропорційна тиску газу.

*Газокінетичний радіус молекули – це відстань, на якій спрацьовують сили відштовхування електронних оболонок атомів молекул. Газокінетичний об'єм завжди є трохи більшим за власний об'єм молекули.

Оскільки ми розглядаємо систему, в якій в газовій фазі крім молекул сурми Sb_2 та Sb_4 знаходяться молекули InJ та InJ_3 , то N визначаємо з врахуванням кількості молекул всіх газових компонентів системи при даній температурі за сумарним парціальним тиском системи:

$$N_{сум} = \frac{P_{сум}}{RT} \cdot N_A, \quad (7)$$

де N_A – число Авогадро, $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$ молекул.

Підставляючи рівняння (4-7) в рівняння (3) отримуємо залежність коефіцієнта дифузії молекул газу від газокінетичного радіуса молекули газу, загального тиску системи та температури

$$D = \frac{0,921 \cdot \sqrt{3} \cdot R^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{2}}}{12\sqrt{2} M_{газ} \cdot \pi \cdot r_{газ}^2 \cdot P_{сум}}. \quad (8)$$

Оскільки вільний перебіг кожної з молекул всіх газів, що знаходяться в даній системі приблизно буде однаковим, то для розрахунків приймаємо умову, що всі гази в цій системі мають газокінетичні радіуси порядку 5Å . За цієї умови коефіцієнт дифузії для кожного з газових компонентів системи буде оберненопропорційний молекулярній масі газу.

Масопереніс сурми розраховуємо за рівнянням:

$$F_{Sb} = 4F_{Sb_4} + 2F_{Sb_2}, \quad (9)$$

де F_{Sb_4} та F_{Sb_2} – відповідно приведені потоки газів Sb_4 та Sb_2 , (моль/с·м²).

Приведений потік сурми розраховуємо за рівнянням:

$$F_{Sb_4} = D_{\text{диф}}^{Sb_4} \cdot \frac{C_1^{Sb_4} - C_2^{Sb_4}}{L}, \quad (10)$$

де $D_{джер}^{Sb_4}$ – коефіцієнт дифузії Sb_4 при температурі джерела, (m^2/c); $C_1^{Sb_4}$ та $C_2^{Sb_4}$ – концентрація газу Sb_4 відповідно в зоні джерела та в зоні кристалізації, ($моль/м^3$); L – відстань між зоною джерела та зоною кристалізації, ($м$).

Розрахунок масопереносу індію в системі $InSb-J_2$ слід проводити з врахуванням того, що індію вступає в хімічну реакцію з транспортним реагентом (J_2) з утворенням двох йодидів індію: InJ , InJ_3 . Тому розрахунок масопереносу індію проводимо згідно з законом Фіка за рівнянням, в якому враховується наявність декількох хімічноутворених сполук у газовій фазі [6]. Такий підхід дозволяє для розрахунку переносу не виявити реальні молекулярні форми в газовій фазі та більш-менш реально оцінити коефіцієнти їх дифузії. Розрахунок проводимо за рівнянням

$$m_{In} = \bar{D} \cdot C_J \cdot \frac{S \cdot t}{L} \cdot \left[\left(\frac{P_{1InJ} + P_{1InJ_3}}{P_{1InJ} + 3P_{1InJ_3}} \right) - \left(\frac{P_{2InJ} + P_{2InJ_3}}{P_{2InJ} + 3P_{2InJ_3}} \right) \right], \quad (11)$$

де \bar{D} – бінарний коефіцієнт дифузії для пари газів: InJ та InJ_3 , m^2/c ; C_J – початкова концентрація транспортуемого реагенту (J_2) при $T=298K$, $моль/м^3$; S – площа поперечного перетину ампульного реактора, $м^2$; t – тривалість процесу, $с$; L – відстань між зоною джерела та зоною кристалізації, $м$; P_{1InJ} та P_{1InJ_3} – парціальні тиски газових компонентів відповідно при температурі зони джерела (1) та температурі зони росту (2), $Па$.

Розраховували масопереносу $InSb$ в системі $InSb-J_2$ за технологічним процесом, вихідні дані якого наведені в таблиці.

Вихідні дані процесу вирощування мікрокристалів $InSb$ методом хімічних транспортних реакцій у системі $InSb-J_2$

Параметри процесу	Числові дані
Вихідний матеріал $InSb$ нелегований	1000 мг
Реагент J_2 кристалічний	100 мг
Залишок матеріалу після процесу	702 мг
Температура зони джерела	1020K
Температура зони кристалізації	740K
Відстань між зоною джерела та зоною кристалізації	105 мм
Тривалість процесу	29 годин = 104400 сек.
Геометричні розміри реактора ампульного типу:	
внутрішній діаметр	14 мм
площа поперечного перетину	$1,54 \cdot 10^{-4} м^2$
об'єм	$2,2 \cdot 10^{-4} м^3$

Для проведення розрахунків були прийняті такі умови:

1. Всі газові компоненти системи $InSb-J_2$ поводять себе як ідеальні гази.
2. Для визначення температурної залежності коефіцієнта дифузії градієнт температури в реакторі був прийнятий як ідеальний.

Як показали розрахунки коефіцієнти дифузії всіх основних компонентів системи при температурах, вищих за температуру фазового переходу $InSb$ ($T=797K$) змінюються в незначній мірі, тому на всій відстані переносу матеріалу приймаємо значення коефіцієнтів дифузії при температурі зони джерела.

Після обрахунків для процесу з температурою зони джерела – $T_{джер}=1020K$, температурою зони кристалізації – $T_{кр}=740K$ та при тривалості процесу 29 год отримуємо такі дані: масопереніс сурми становить 0,6 мг; масопереніс індію становить 271,6 мг. Загальний масопереніс матеріалу в ампулі – 272,2 мг.

Для реального процесу зменшення маси джерела становить за даними таблиці:

$$1000-702=298 \text{ мг.}$$

Відповідність між реальним процесом та розрахунком очевидна.

При підвищенні температури зони джерела за умови $T_{кр}=const$ отримуємо температурну залежність масопереносу матеріалу, яка представлена на рис.3-5.

Як видно з рис. 3–5 розрахунок сумарного масопереносу основних елементів сполуки InSb з врахуванням різних механізмів переносу індію та сурми [5,6] показав, що з ростом температури джерела спостерігається збільшення масопереносу всіх компонентів, але при цьому співвідношення мас перенесених Sb та In залишається великим – 1:70. Виявлено, що при температурах, вищих за 1160К в газовій фазі переважає двохатомна модифікація сурми, яка не сприяє ефективному перебігу хімічних транспортних реакцій для даної системи. Тому максимально допустима температура зони джерела не повинна перевищувати 1160К.

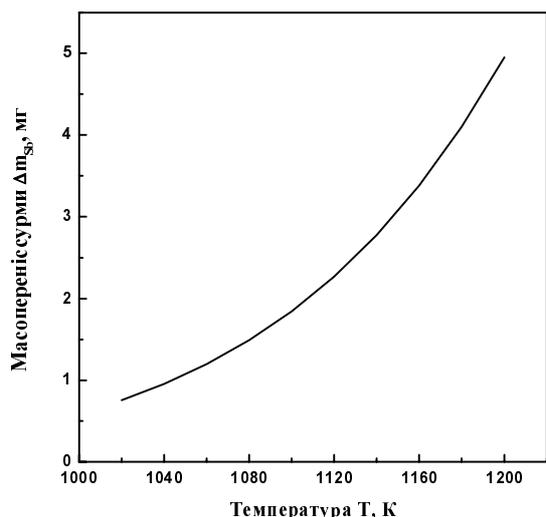


Рис. 3. Температурна залежність масопереносу сурми

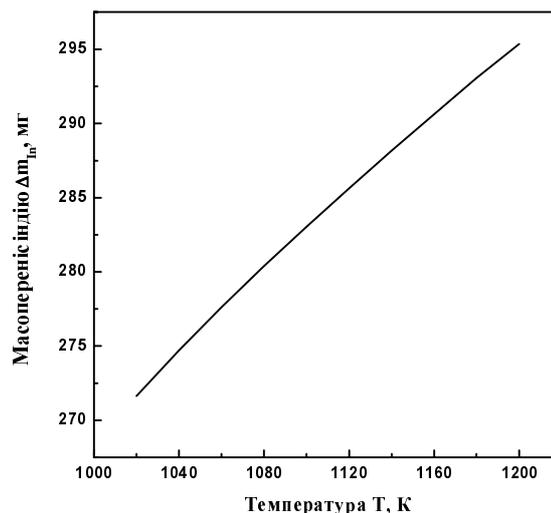


Рис. 4. Температурна залежність масопереносу індію

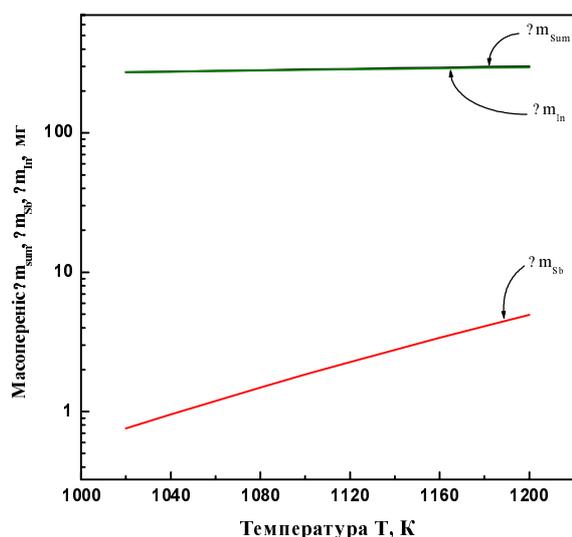


Рис. 5. Температурна залежність загального масопереносу матеріалу для системи InSb-J₂

Отже, лімітуючою стадією проведення процесу є масоперенос сурми в зону росту кристалів. Саме ця стадія і обумовлює довготривалість процесу вирощування мікрокристалів InSb, який становить 24–48 год порівняно, наприклад, з InAs, процес росту якого триває 1–2 год. Проведені розрахунки добре узгоджуються з експериментами з вирощування кристалів у системі InSb-J₂. При цьому встановлено, що повільний процес вирощування сприяє отриманню кристалів з досконалішою поверхнею та кристалічною структурою, що і було підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу вирощених мікрокристалів InSb.

Висновки

З проведеного термодинамічного аналізу системи InSb-J₂ визначено, що лімітуючою стадією масопереносу напівпровідникового матеріалу для даного процесу буде швидкість переносу сурми з зони джерела в зону росту, а сумарний тиск парів сурми майже не залежить від зміни початкової кількості газу-носія у системі.

При виборі оптимальної кількості газу-носія слід враховувати те, що зменшення загального тиску системи приводить до покращення транспорту напівпровідникової сполуки через газову фазу з одночасним зменшенням масопереносу її в зону кристалізації.

Швидкість переносу сурми обумовлює довготривалість процесу вирощування мікрокристалів InSb, який становить 24–48 год та сприяє отриманню кристалів з осконалішою поверхнею та кристалічною структурою, що і було підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу вирощених мікрокристалів InSb.

1. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М., Наука, 1977.
2. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир, 1964. – 185 с.
3. Сурьма // Под ред. С.М.Мельникова. – М.: Металлургия, 1977. – 365 с.
4. Осаждение из газовой фазы // Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли. – М.: Атомиздат, 1970. – 472 с.
5. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 775 с.
6. Левер Р.Ф. Перенос твердых веществ через газовую при большом числе реакций // *Металлургия в электронике*. – М.: Металлургия, 1970, – С.16–22.

УДК 621.315.592

І.С. Гумен, П.С. Коцев, Я.Я. Кость
Національний Університет “Львівська політехніка”,
Лабораторія Магнітних Сенсорів, Центр “Кристал”

МОДЕЛЮВАННЯ СКЛАДУ ГАЗОВОЇ ФАЗИ СИСТЕМИ InAs-Sb-HCL ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ВИРОЩУВАННЯ МІКРОКРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ InAs_{1-x}Sb_x

© Гумен І.С., Коцев П.С., Кость Я.Я., 2004

I. Gumen, P. Koptsev, Ya. Kost'

A MODELLING OF THE GAS PHASE PROPORTION IN THE InAs-Sb-HCL SYSTEM FOR THE DETERMINATION OF THE OPTIMAL CONDITIONS OF InAs_{1-x}Sb_x SOLID SOLUTION MICROCRYSTAL GROWTH MICROCRYSTAL GROWTH.

© Gumen I., Koptsev P., Kost' Ya., 2004

Подано модель газової фази для вирощування мікрокристалів твердого розчину InAs_{1-x}Sb_x. Визначено якісну залежність складу газової фази від технологічних параметрів. Отримані мікрокристали твердого розчину InAs_{1-x}Sb_x, експериментальна перевірка підтвердила адекватність моделі.

The model of the gas phase for the InAs_{1-x}Sb_x solid solution microcrystal growth was presented. The qualitative dependence of the gas phase proportion upon the technological parameters is determined. The microcrystals of the InAs_{1-x}Sb_x solid solution were obtained and the experimental testing confirmed model adequacy.

Вступ

У твердих розчинах InAs_{1-x}Sb_x існує склад, в якого ширина забороненої зони менша від ширини забороненої зони основних сполук InAs та InSb і має найменше значення серед