ФІЗИКА, ТЕХНОЛОГІЯ ТА ВИРОБНИЦТВО ЕЛЕМЕНТІВ, ПРИЛАДІВ ТА СИСТЕМ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Н.В. Ковальова, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо, Ф.М. Шуригін
Національний Університет “Львівська політехніка”,
Лабораторія Магнітних Сенсорів, Центр “Кристал”,

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОСТУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІКРОКРИСТАЛІВ АРСЕНІДІВ ГАЛІЮ ТА ІНДІЮ

© Большакова І.А., Ковальова Н.В., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Шуригін Ф.М., 2004

I. Bolshakova, N. Kovaleva, Ya. Kost, O. Makido, F. Shurygin

THE INVESTIGATION OF THE GROWING PROCESSES AND THE PROPERTIES OF GALIUM ARSENIDE AND INDIUM ARSENIDE MICROCRYSTALS

© Bolshakova I., Kovaleva N., Kost Ya., Makido O., Shurygin F., 2004

Методом хімічних транспортних реакцій у хлоридній системі вирощені мікрокристали InAs та GaAs. Для оптимізації технологічних умов проведено моделювання фізико-хімічних процесів, що відбуваються у системах InAs-HCl та GaAs-HCl, визначені оптимальні температури вирощування мікрокристалів. Проведені дослідження електрофізичних параметрів мікрокристалів InAs<Sn> з різним рівнем легування в температурному діапазоні 77-440К. Досліджено вплив опромінення реакторними нейтронами до флюенсу $\Phi=1\cdot 10^{15}$ н·см⁻² на електрофізичні параметри мікрокристалів InAs<Sn>. Показана можливість створення мікросенсорів магнітного поля на основі мікрокристалів InAs<Sn> з початковою концентрацією носіїв заряду $n=(2-4)\cdot 10^{18}$ см⁻³. Радіаційна стійкість за таких умов становить 0,3 %.

By the method of chemical transport reactions, the InAs and GaAs microcrystals were developed in the chloride system. For the optimization of the technological conditions, the modeling of the physicochemical processes, running in the InAs-HCl and GaAs-HCl systems was performed, and the optimal temperatures for microcrystal growth were determined. The investigation of electro-physical parameters of InAs<Sn> microcrystals with the different level of doping in the temperature range of 77-440K were performed. The influence of the irradiation with reactor neutrons on the electro-physical parameters of InAs<Sn> microcrystals was investigated up to the fluence of $F=1\cdot 10^{15}$ н·см⁻². The possibility of the creation of the magnetic field microsensors based on InAs<Sn> microcrystals with the initial charge carrier concentration of $n=(2-4)\cdot 10^{18}$ cm⁻³ is shown. The radiation resistance under such conditions is of 0,3 %.

Вступ

Одним з напрямків використання кристалів напівпровідникових сполук групи A_3B_5 є виготовлення на їх основі сенсорів магнітного поля для екстремальних умов експлуатації. Серед вимог

до таких сенсорів є мінімальність розмірів, мала споживча потужність та стабільність їх характеристик в умовах дії іонізуючого опромінення. Таким вимогам можуть відповідати мікрочастинки групи A_3B_5 , зокрема InAs та GaAs, вирощені методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) з використанням як транспортуючого реагенту газоподібного HCl. Як відомо, вирощування кристалів методом ХТР дає можливість одержати кристали, які характеризуються структурною досконалістю та малими розмірами, що є перевагою при виготовленні сенсорів на їх основі для вимірювань магнітного поля в просторово-обмеженому робочому об'ємі.

Моделювання

Для оптимізації технологічних умов вирощування мікрочастинки InAs та GaAs було проведено моделювання фізико-хімічних процесів для систем InAs-HCl та GaAs-HCl, внаслідок якого були запропоновані температурні режими вирощування.

Під час розв'язання поставленої задачі використовували стандартні підходи, а саме: формування системи рівнянь незалежних хімічних реакцій з розрахунком їх констант рівноваги та температурних залежностей парціальних тисків компонентів газової фази. При розрахунках було зроблено допущення, що речовини в газовій фазі підпорядковуються закону для ідеального газу.

Розрахунок констант рівноваги реакцій, що відбуваються в системі, проводили за рівнянням Уліха у другому наближенні. Основними результатами термодинамічного аналізу є дані про рівноважні парціальні тиски компонентів при заданих параметрах, які визначають стан системи. Такими параметрами використовують температуру, об'єм, загальний тиск, початкові та рівноважні концентрації компонентів. Мінімальна кількість параметрів, якої достатньо для термодинамічно однозначного визначення рівноважної системи, визначається за допомогою правила фаз Гіббса [1].

У роботі були проведені термодинамічні розрахунки двох систем InAs-HCl і GaAs-HCl при проведенні вирощування в закритих кварцових реакторах (ампулах). Розрахунки проводили при початковій кількості HCl у ампулі $1,23 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ в інтервалі температур 600÷950K і 800÷1100K відповідно для систем InAs-HCl та GaAs-HCl.

За літературними даними при взаємодії InAs з HCl можливе утворення трьох хлоридів індію: InCl, InCl₂, InCl₃ за реакціями:

Крім того, арсен у газовій фазі може знаходитися в двох модифікаціях: As₄ і As₂, які зв'язані між собою за реакцією

Проведені розрахунки показали, що при температурах, вищих за 900K рівновага реакцій (1) і (2) досить сильно зсувається праворуч. Тобто для спрощення розрахунків, можна прийняти умову, що практично весь введений у систему HCl при цих температурах вступає в хімічну взаємодію, а залишкова концентрація його порівняно з концентраціями основних компонентів системи дуже мала і не відіграє істотної ролі при аналізі. При цьому концентрація утвореного водню в ампулі при даних температурах на початковий момент процесу є величиною відомою і являється функцією тільки від температури. Крім того, раніше проведені дослідження довели, що парціальний тиск водню в закритому кварцовому реакторі при температурах вищих за 850K зменшується через його дифузю через кварц [2]. Враховуючи це, розрахунок складу газової фази системи проводили за основними компонентами, які визначають транспорт InAs, а саме: InCl, InCl₂, InCl₃, As₂ і As₄, а основними реакціями, які відповідають за проведення процесу в системі, крім реакції дисоціації арсену (4), є реакції диспропорціонування хлоридів індію

У результаті проведених розрахунків отримані температурні залежності парціальних тисків газових компонентів системи (рис. 1).

Рис. 1. Температурна залежність парціальних тисків газових компонентів системи InAs-HCl (при початковому тиску HCl $P_{HCl}^0 = 3 \cdot 10^4$ Па): 1 – P_{InCl_2} , 2 – P_{As_4} , 3 – P_{InCl} , 4 – P_{InCl_3} , 5 – P_{As_2}

Як видно з рис. 1 значення парціальних тисків газових компонентів InCl і As_4 зростають в усьому досліджуваному інтервалі температур, а $InCl_3$ плавно зменшується. Парціальний тиск $InCl_2$ в інтервалі температур 600–750К приймає максимальне значення і є величиною постійною, при подальшому рості температури його величина різко падає. Тиск другої модифікації арсена As_2 хоча і збільшується з ростом температури ($5 \cdot 10^{-5} \div 70$ Па), але за абсолютною величиною він на кілька порядків менший від тисків інших газових компонентів системи. Враховуючи, що рівновага реакції (4) зміщена праворуч (Кр при температурі 950К приймає значення $3,2 \cdot 10^3$ і зростає зі зниженням температури), можна зробити висновок, що арсен у газовій фазі в основному поданий модифікацією As_4 .

Враховуючи вищенаведене, основними реакціями, що визначають транспорт InAs у даній системі, є реакції диспропорціонування хлоридів індію (5) та (6).

Основною умовою перебігу цих транспортних реакцій є потік двох компонентів As_4 і InCl (тобто швидкість їхнього переносу з «гарячої зони» реактора в «холодну») [3]. Як видно на рис. 1 різниця парціальних тисків для InCl і As_4 приблизно однакова і досить велика (для InCl $\Delta P \approx 2,9 \cdot 10^5$ Па; для As_4 $\Delta P \approx 2,8 \cdot 10^5$ Па), тобто швидкість переносу жодного з цих компонентів не є лімітуючою для транспортних реакцій. Причому, оскільки ці компоненти є визначальними відразу для двох реакцій диспропорціонування (5) і (6), про переважаючу роль будь-якої з них твердити не можна.

Розрахунки констант рівноваги двох транспортних реакцій (5) і (6) показали, що оскільки роль цих реакцій у транспортних процесах однакова, то за оптимальну температуру зони джерела варто прийняти температуру не нижче 875К. Зниження температури зони джерела нижче даного значення приведе до сповільнення швидкості реакції (5) (K_p реакції при $T=800$ К має значення 0,14), що врешті-решт може позначитися на сумарному транспорті основних компонентів.

При виборі температури зони кристалізації за зміною величини константи рівноваги основних транспортних реакцій оптимальною приймаємо температуру 750К. Подальше зниження температури приводить до зростання парціальних тисків $InCl_3$ і, особливо, $InCl_2$ у газовій фазі (рис.1), причому парціальний тиск останнього при $T=740$ К приймає максимальне значення, а збільшення концентрацій цих компонентів спричинить зсув рівноваги реакції (5) і (6) у бік утворення монохлориду індію.

Тому приймаємо для системи InAs-HCl такий температурний режим: температуру зони джерела – (910 ± 25) К, а температуру зони кристалізації – (750 ± 25) К.

Термодинамічні розрахунки для системи GaAs-HCl проводили за описаною раніше методикою. Для цієї системи результатом взаємодії транспортуючого реагенту (HCl) з вихідним

матеріалом (GaAs) є утворення трьох галогенідів галію: GaCl, GaCl₂, GaCl₃. Саме ці сполуки разом з чотирьохатомним арсеном As₄ є основними газовими компонентами системи, а реакціями, які визначають транспорт GaAs в цій системі, є реакції диспропорціонування хлоридів галію:

Як видно з отриманих температурних залежностей (рис.2) парціальних тисків газових компонентів системи значення парціальних тисків газових компонентів GaCl і As₄ зростають в усьому досліджуваному інтервалі температур, а GaCl₃ плавно знижується. Парціальний тиск GaCl₂ в інтервалі температур 800÷1000К збільшується і досягає свого максимуму, після чого його значення істотно не змінюється.

Рис. 2. Температурна залежність парціальних тисків газових компонентів системи GaAs-HCl (при початковому тиску HCl $P_{HCl}^0 = 3 \cdot 10^4 \text{ Па}$): 1 – P_{As_4} , 2 – P_{GaCl_3} , 3 – P_{GaCl} , 4 – P_{GaCl_2} , 5 – P_{As_2}

Потік двох компонентів As₄ і GaCl для двох цих транспортних реакцій теж досить інтенсивний (для GaCl $\Delta P \approx 9,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$; для As₄ $\Delta P \approx 6 \cdot 10^4 \text{ Па}$), а це означає, що швидкість переносу жодного з цих компонентів не буде лімітувати дані транспортні реакції.

Враховуючи проведені розрахунки для системи GaAs-HCl можна запропонувати наступний температурний режим процесу: температуру зони джерела (1025 ± 25)К та температуру зони кристалізації – (880 ± 25)К.

Температурний режим процесу був запропонований з певним наближенням (± 25 К), що пов'язано з похибкою вибору вихідних температурних характеристик з різних літературних джерел.

Проведені розрахунки для процесу вирощування мікрочисталів InAs з введенням легуючої домішки (Sn) показали, що введення Sn у систему буде сповільнювати масопереніс основних компонентів, але, загалом, не впливатиме на обраний раніше температурний режим процесу вирощування.

Технологія вирощування

Рекомендації щодо температурного режиму зон для систем InAs<Sn>HCl і GaAs-HCl були реалізовані при вирощуванні мікрочисталів InAs і GaAs з парової фази методом транспортних реакцій з використанням HCl як переносника. Технологічний процес вирощування мікрочисталів InAs проводили в кварцевому реакторі ампульного типу, вирощування мікрочисталів GaAs проводили в відкритій системі.

Особливістю проведення технологічного процесу вирощування мікрочисталів InAs та GaAs є використання ситалових підкладок з нанесеним на них тонким шаром Au. Золото в цьому випадку

є ініціатором росту кристалів за механізмом ПРК за рахунок низькотемпературної евтектики Au-In-As (~720K) для МК InAs та Au-As (~950K) для МК GaAs [4].

Вирощені мікрокристали InAs та GaAs зображені на рис. 3.

Рис. 3. Фотографії вирощених мікрокристалів: а– мікрокристали InAs, вирощені в ампульному реакторі; б – мікрокристали GaAs, отримані у відкритій системі

Мікрокристали InAs переважно мають форми поперечного перерізу у вигляді трикутника та неправильної трапеції з дзеркальними гранями та такі геометричні розміри: ширина – $80\div 120$ мкм, товщина – $60\div 120$ мкм, довжина – $5\div 10$ мм. Рентгеноструктурний аналіз вирощених кристалів показав, що напрямок росту МК InAs збігається з кристалографічною віссю [111]. Мікрокристали GaAs, вирощені в проточній системі мають форму тонких напівпрозорих стрічок довжиною до 5 мм, шириною 100 мкм і товщиною 7 мкм, а напрямок росту збігається з кристалографічною віссю [111].

Властивості мікрокристалів

Дослідження електрофізичних параметрів вирощених мікрокристалів InAs з різним рівнем легування показали, що легування InAs під час росту донорною домішкою Sn дало можливість одержати мікрокристали InAs з концентрацією вільних носіїв заряду від $4\cdot 10^{16}$ см⁻³ до $1\cdot 10^{19}$ см⁻³, питомим опором від $6\cdot 10^{-3}$ Ом·см до $2\cdot 10^{-4}$ Ом·см та рухливістю носіїв заряду від 26000 см²·В⁻¹·с⁻¹ до 2600 см²·В⁻¹·с⁻¹.

Дослідження часової стабільності електрофізичних параметрів підготовлених зразків InAs показали, що зміна значення параметрів протягом 35 днів становила не більше похибки вимірювання установки ПІ-3 ($\pm 0,1$ %), що свідчить про достатню стабільність їх параметрів.

Дослідження температурної залежності сталої Холла, рухливості носіїв заряду та питомого опору мікрокристалів InAs<Sn> проводили на метрологічному стенді температурного ходу в інтервалі температур 77-440К, в магнітному полі індукцією 230мТл, при робочому струмі 5мА для зразків InAs з концентрацією носіїв заряду $\sim 10^{16}$ см⁻³, 10мА – для зразків InAs з концентрацією носіїв заряду $\geq 10^{17}$ см⁻³ та 20мА – для зразків InAs з концентрацією носіїв заряду $\geq 10^{18}$ см⁻³. Концентрація носіїв заряду при температурі рідкого азоту знаходилася в межах $5\cdot 10^{16}\div 1\cdot 10^{18}$ см⁻³, питома електропровідність змінювалась від 200 до 2900 Ом⁻¹·см⁻¹, а рухливість електронів – від $1,3\cdot 10^4$ до $3,0\cdot 10^4$ см²·В⁻¹·с⁻¹.

Характер зміни сталої Холла (рис.4(a)), електропровідності (рис. 4(b)) та рухливості носіїв заряду (рис. 5) вирощених мікрокристалів InAs<Sn> у досліджуваному інтервалі температур відповідає поведінці сталої Холла, електропровідності та рухливості носіїв заряду об'ємних кристалів InAs n-типу, вирощених за методом Чохральського [5].

Рухливість електронів у мікрокристалах n-InAs в області високих температур ($T > 300$ К) визначається механізмом розсіювання на теплових коливаннях ґратки, в області низьких температур ($T < 300$ К) – розсіюванням на акустичних коливаннях ґратки та іонізованих домішках [5]. Зміна нахилу для кривих температурної залежності рухливості носіїв заряду в мікрокристалах InAs<Sn> залежить від ступеня легування матеріалу. Особливо це спостерігається при низьких температурах, де збільшення іонізованих центрів у зразках з вищим рівнем легування призводить до зменшення кута нахилу, тобто зменшення залежності рухливості від температури.

Рис. 4. Температурна залежність сталості Холла (а) та електропровідності (б) мікрокристалів $\text{InAs}\langle\text{Sn}\rangle$:
 1 – $n=4,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 – $n=9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 3 – $n=1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 4 – $n=1,4 \cdot 10^{18}$ (при $T=77\text{K}$)

Рис. 5. Температурна залежність рухливості носіїв заряду в мікрокристалах $\text{InAs}\langle\text{Sn}\rangle$:
 1 – $n=4,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 – $n=9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 3 – $n=1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 4 – $n=1,4 \cdot 10^{18}$ (при $T=77\text{K}$)

Для визначення впливу дії іонізуючого опромінення зразки InAs були опромінені в реакторі ИБР-2 Лабораторії Нейтронної Фізики Об'єднаного Інституту Ядерних Досліджень в Дубні реакторними нейтронами до флюенсу $\Phi=1 \cdot 10^{15} \text{ н/см}^2$. Зміну параметрів матеріалу під впливом дії опромінення реакторними нейтронами визначали за відносною зміною концентрації носіїв заряду. Вимірювання зразків проводили до та після опромінення. Відносна похибка вимірювання Холлівської напруги на стенді ПІ-3 (тобто прямих вимірювань) на базі установки HMS 7504 (США) не перевищувала 0,1 %, а відносна похибка визначення зміни концентрації носіїв заряду матеріалу ($\Delta n/n$) становила не більше 0,01 %.

За отриманими результатами побудовані графіки залежності зміни концентрації носіїв заряду від початкової концентрації носіїв заряду зразків $\text{InAs}\langle\text{Sn}\rangle$.

Як видно з одержаних результатів, значення $\Delta n/n$ зменшується при зростанні вихідної концентрації носіїв заряду і набуває свого мінімального значення (0,3 %) для зразків $\text{InAs}\langle\text{Sn}\rangle$ з вихідною концентрацією носіїв заряду порядку $(2+4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Така залежність зміни концентрації

носіїв заряду від вихідної концентрації зумовлена складністю процесів, які відбуваються в матеріалі при опроміненні повним спектром реакторних нейтронів, який для реактора ИБР-2 містить до 45 % теплових та проміжних нейтронів. Як відомо [6], під впливом теплових нейтронів в InAs відбуваються перетворення ізоотопу In в Sn (до 97 %) та ізоотопу As в Se (до 2,7 %) за ядерними реакціями

Тобто спостерігається ядерне легування вихідного матеріалу донорними домішками, внаслідок якого кінцева концентрація носіїв заряду має зростати. При цьому слід враховувати, що кількість введеної домішки в результаті ядерних реакцій залежить тільки від флюенсу теплових нейтронів [6], тому вплив ядерного легування із збільшенням вихідної концентрації носіїв заряду матеріалу стає менш помітним.

Властивості кристалів, опромінених повним спектром реакторних нейтронів, визначаються як введеними внаслідок ядерних перетворень атомами легуючих домішок, так і утвореними під впливом швидких нейтронів радіаційними дефектами, які також є електричноактивними. Встановлено [7], що при опроміненні InAs швидкими нейтронами утворюються дефекти як донорного так і акцепторного типів, концентрації яких у матеріалі пропорційні флюенсу швидких нейтронів та залежать від початкової концентрації носіїв заряду. Імовірно, що при збільшенні вихідного рівня легування до концентрації носіїв заряду $n \geq (2-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ефективність радіаційних дефектів акцепторного типу збільшується, що ми і спостерігаємо для зразків InAs<Sn> з концентрацією носіїв заряду $n=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $n=1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (див. рис. 6).

Рис. 6. Концентраційна залежність відносної зміни концентрації носіїв заряду МК InAs внаслідок опромінення реакторними нейтронами до $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ н/см}^2$

Можна зробити висновок, що максимальну радіаційну стійкість при опроміненні реакторними нейтронами мають зразки InAs<Sn> з концентрацією носіїв заряду $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (до 0,3 %). Таке значення радіаційної стійкості значно менше від значення радіаційної стійкості сенсорів відомих фірм на основі InAs, яке становить 3–5 %.

Висновки

Внаслідок проведених термодинамічних розрахунків систем InAs-HCl та GaAs-HCl запропоновані оптимальні температурні режими вирощування мікрочисталів: для МК InAs температура зони джерела – $(900\pm 25)\text{K}$, температура зони кристалізації – $(760\pm 25)\text{K}$; для МК GaAs температура зони джерела $(1025\pm 25)\text{K}$, температура зони кристалізації – $(925\pm 25)\text{K}$.

Вирощені мікрочистали InAs переважно мають форми поперечного перерізу у вигляді трикутника та неправильної трапеції з дзеркальними гранями, з геометричними розмірами: ширина – $80\div 120\text{ мкм}$, товщина – $60\div 120\text{ мкм}$, довжина – $5\div 10\text{ мм}$. Рентгеноструктурні дослідження показали, що напрямок росту МК InAs збігається з кристалографічною віссю [111]. Мікрочистали GaAs, вирощені в проточній системі мають форму тонких напівпрозорих стрічок довжиною до 5 мм, шириною 100 мкм і товщиною 7 мкм, а напрямок росту збігається з кристалографічною віссю [111].

Легування InAs оловом під час вирощування дозволяє одержати мікрочистали електронного типу провідності з концентрацією носіїв заряду від $4\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ до $1\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$, питомого опору від $6\cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $2\cdot 10^{-4}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ та рухливістю носіїв заряду від $26000\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ до $2600\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Враховуючи результати проведених досліджень впливу опромінення реакторними нейтронами до флюенсу $\Phi=1\cdot 10^{15}\text{ н}\cdot\text{см}^{-2}$ для створення сенсорів магнітного поля можна запропонувати мікрочистали InAs<Sn> з вихідною концентрацією носіїв заряду $(2\div 4)\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, які характеризуються малою зміною концентрації носіїв заряду (до 0,3 %), що значно менше від значення радіаційної стійкості сенсорів відомих фірм на основі InAs (3-5 %), та можуть використовуватись до температур 570K.

1. Жуховицький А.А., Шварцман Л.А. *Физическая химия* – М.: *Металлургия*, 1976 – 544с.
2. Голушов В.А. *Исследование химического равновесия в системах InP-GaP-HCl* – Дис. ... канд. хим. Наук. – Львов, 1982. – 194с.
3. Шефер Г. *Химические транспортные реакции* – М.: *Мир*, 1964 – 185 с.
4. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Справочник (под ред. Н.П. Лякишева // Т.1., – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.*
5. Маделунг О. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп*. М.: *Мир*. 1967. С.477.
6. Колин Н.Г. „Ядерное легирование и радиационное модифицирование полупроводников: состояние и перспективы” // *Известия высших учебных заведений. Физика*, №6, 2003. – С.12–20.
7. Колин Н.Г., Освенский В.Б., Рытова Н.С., Юрова Е.С. *Свойства ядерно-легированного арсенида индия // Физика и техника полупроводников*, т.20, в.5, 1986 – С.822–827.