

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо, Ф.М. Шуригін
Національний університет “Львівська політехніка”,
Лабораторія магнітних сенсорів, Центр “Кристал”

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ МІКРОКРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ

© Большакова І.А., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Шуригін Ф.М., 2007

I.A. Bolshakova, Ya.Ya. Kost', O.Yu. Makido, F.M. Shurygin

TECHNOLOGY FEATURES OF GROWING $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ SOLID SOLUTION MICROCRYSTALS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

© Bolshakova I.A., Kost' Ya. Ya., Makido O.Yu., Shurygin F.M., 2007

Наведено результати, отримані під час розроблення технології вирощування мікрочисталів твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ за механізмом пара–рідина–кристал (ПРК-механізмом) методом газотранспортних реакцій. Визначено залежність складу вирощених мікрочисталів від температурного режиму процесу вирощування. За розробленою технологією було вирощено мікрочистали $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, в яких вміст InSb становив 4 мол.% та 16 мол.%. Проведені дослідження показали можливість одержання мікрочисталів твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з газової фази в хлоридній системі.

Results obtained while developing the technology of growing $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solution microcrystals by chemical transport reactions method in conjunction with VLS-mechanism are represented. Composition dependence of the microcrystals grown upon the thermal conditions of the growth process is determined. $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ microcrystals with InSb content of 4 molar % and 16 molar % have been grown by means of the technology developed. The conducted research demonstrated the possibility of growing $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solution microcrystals by chemical vapor deposition in chloride system.

Вступ

Електронні прилади, виготовлені на основі напівпровідникових сполук групи A_3B_5 та твердих розчинів на їх основі, сьогодні все більш поширені.

Серед існуючих твердих розчинів сполук A_3B_5 одним з перспективних матеріалів в електроніці вважається твердий розчин $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. Інтерес до твердих розчинів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ пов'язаний з вираженим мінімумом ширини забороненої зони сполуки ($E_g = 0,095$ еВ при $T = 300$ К) при $x = 0,63$ [1]. При цьому ширина забороненої зони твердого розчину набуває значень, менших від ширини забороненої зони як для InSb ($E_g = 0,17$ еВ при $T = 300$ К), так і для InAs ($E_g = 0,36$ еВ при $T = 300$ К). У розчині такого складу значення рухливості носіїв заряду має бути вищим за значення рухливості носіїв заряду для InSb , що робить цей матеріал перспективним для виготовлення на його основі холлівських сенсорів для вимірювання магнітного поля з високою точністю в екстремальних умовах.

Під час попередніх досліджень, проведених в Лабораторії магнітних сенсорів, було створено радіаційно стійкі напівпровідникові мікрोकристали InSb та InAs, а також сенсори на їх основі, які є стабільними при опроміненні швидкими нейтронами до високих флюєнсів. Але використання в умовах реакторів термоядерного синтезу сенсорів на основі цих матеріалів мають певні обмеження, а саме: сенсори на основі InSb характеризуються високою чутливістю до магнітного поля, але обмежені температурним інтервалом використання ($\leq 100^\circ\text{C}$); сенсори на основі InAs можуть використовуватись при значно вищих температурах ($\geq 250^\circ\text{C}$), але характеризуються меншою рухливістю носіїв заряду і, відповідно, меншою чутливістю до магнітного поля.

Тверді ж розчини цих напівпровідникових сполук InAs-InSb можуть забезпечити як достатню рухливість носіїв заряду та чутливість сенсорів порівняно з арсенідом індію, так і використання при температурах, підвищених порівняно з антимонідом індію. Тому їхні отримання та дослідження є актуальними для подальшого створення магнітних сенсорів, призначених для використання в радіаційних та температурних умовах реакторів термоядерного синтезу.

Відомі способи одержання твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ у вигляді масивних монокристалів за методом Чохральського та тонких шарів методами рідкофазної, газофазної та молекулярно-променевої епітаксії. Однак утворення гомогенних твердих розчинів в системі $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ускладнено через велику різницю тетраедричних радіусів миш'яку та сурми, що становить 13,5%. Наприклад, одержання масивних монокристалів твердого розчину InAs-InSb з розчину-розплаву за методом Чохральського пов'язане з труднощами технології через значне розходження кривих ліквідусу та солідусу на фазовій діаграмі, яке дає змогу отримувати монокристали твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ лише з малим вмістом сурми (до $x = 0,02$) [2].

Труднощі вирощування епітаксійних шарів твердих розчинів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ методами рідкофазної епітаксії (LPE) [3,4], парофазної епітаксії (VPE) [5], молекулярно-променевої епітаксії (MBE) [4,6] та МOC-гідридної технології (MOCVD) [4,7] з використанням металоорганічних джерел основних компонентів пов'язані насамперед з невідповідністю періоду ґратки епітаксійного шару та бінарної підкладки. Використання як підкладки пластин GaSb або попередньо вирощених епітаксійних шарів InAsSb дають змогу отримати тверді розчини $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з вмістом InSb від 7 до 23 мол.%, в деяких випадках до 31 мол.%. Однак, на поверхні таких зразків спостерігався видимий рельєф, що є характерним для епітаксійних плівок, які ростуть в умовах великих механічних напружень [3]. Ступеневим нарощуванням буферних шарів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з поступовим збільшенням вмісту сурми для пониження дефектності робочих шарів можна отримати матеріал із вмістом InSb у верхньому шарі до 33 мол.%. Однак, для таких епітаксійних шарів характерна зміна складу матеріалу та відповідна зміна ширини забороненої зони по товщині плівки, що значно обмежує область їх застосування [1]. Для вирощування монокристалів твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з великою рухливістю носіїв заряду використовується метод розпавної епітаксії, в якому для зменшення густини дислокацій проводиться термообробка вирощених шарів при $T = 623 \text{ K}$ в атмосфері водню та парів сурми. Така технологія дає змогу отримати тверді розчини $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ зі складом $x = 0,96$ та рухливістю носіїв заряду до $44\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$), але густина дислокацій в них залишається високою – на рівні $(0,5 \div 2) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [5].

Напівпровідникові мікрोकристали, отримані з газової фази методом хімічних транспортних реакцій, позбавлені цих недоліків і характеризуються високою структурною досконалістю та малою кількістю дефектів росту. До переваг методу хімічних транспортних реакцій належить також можливість отримувати мікрोकристали заданих розмірів та форми, які без додаткової обробки можуть використовуватися як чутливі елементи мікросенсорів з об'ємом 10^{-5} mm^3 , що є ефективним для визначення розподілу магнітного поля в неоднорідних магнітних системах.

Технологія вирощування

Вихідним матеріалом для вирощування мікрोकристалів твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з газової фази є монокристалічний матеріал InAs<Sn> з концентрацією носіїв заряду $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ та монокристалічний матеріал Sb, як газ-носій використали хлористий водень HCl, тиск якого в

ампулі становить 0,4 атм. Процеси вирощування проводили у закритих кварцевих контейнерах ампульного типу довжиною 12 см і внутрішнім діаметром 15 мм. Оскільки основою технології вирощування мікрокристалів InAsSb з газової фази в хлоридній системі є ПРК-механізм з використанням евтектики сплаву In-As-Au ($T_{пл} \approx 500^\circ\text{C}$), для формування евтектичного розплаву в реактор вводили невелику кількість Au ($\sim 0,1$ мг), нанесеного на полікорову пластинку.

Перенесення основних компонентів із зони джерела в зону росту кристалів відбувається за такими механізмами: атоми індію проходження в результаті проходження реакцій диспропорціонування хлоридів індію (InCl та InCl_2), атоми арсену та сурми – в результаті осадження їх парів (As_2 , As_4 , Sb_2 та Sb_4) в зоні росту.

Процес вирощування мікрокристалів твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з газової фази за ПРК-механізмом проводили в три етапи, які розрізнялись між собою за температурним режимом та тривалістю. На першому етапі основною реакцією було утворення хлоридів золота та перенесення їх в зону джерела (температурний режим процесу: зона утворення хлоридів золота 620°C , зона осадження утворених хлоридів 590°C , тривалість 10 хв.). Проведення цього етапу дає змогу активізувати введене в реактор золото для подальшого перенесення його в зону росту одночасно з атомами In та As і формування там крапель евтектичного розплаву. Другий та третій етапи процесу вирощування характеризуються таким температурним режимом: температура джерела вихідного матеріалу InAs та хлоридів золота 650°C , температура сурми 620°C , температура зони росту $595\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 1). На другому етапі тривалістю 5–10 хв. спостерігається швидке зародження лідерів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ за ПРК-механізмом на основі евтектики In-As-Au. На третьому етапі діаметр мікрокристала збільшується до необхідних розмірів. Тривалість третього етапу – до 20 год, що пов'язане з низьким тиском парів сурми, арсену та хлоридів індію при вказаних температурах (парціальний тиск парів Sb при 620°C становить ≈ 100 Па [9]).

За такою технологією вирощування мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з використанням як ініціюючої добавки Au отримано кристали з переважним напрямком росту вздовж кристалографічної осі $\langle 100 \rangle$ у вигляді стрічок з дзеркальними гранями. Геометричні розміри одержаних мікрокристалів: ширина – до 400 мкм, товщина – до 80 мкм, довжина – до 20 мм (рис. 2).

Параметр ґратки вирощених мікрокристалів визначався на порошковому дифрактометрі HZG-4A. Рентгенограми знімалися як для окремих мікрокристалів, так і для полікристалічного порошку. Параметри ґратки та структурні параметри мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ було визначено в геометрії Бреґґа–Брентано з використанням випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$ за напруги на аноді трубки БСВ-28 $\text{CuK}\alpha$ 46 кВ, силі струму 18 мА та крокового сканування $0,05^\circ$.

Для мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, вирощених за ПРК-механізмом з використанням як ініціюючої добавки Au (евтектика In-As-Au) рентгеноструктурний аналіз показав вміст InSb в кількості до

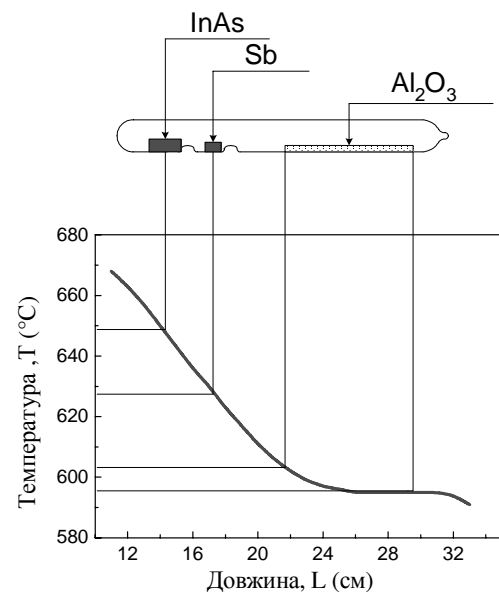


Рис. 1. Температурний режим вирощування мікрокристалів InAs-InSb за ПРК-механізмом з використанням евтектики InAs – Au

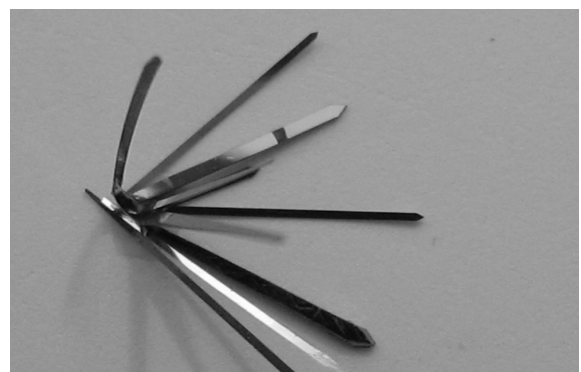


Рис. 2. Мікрокристали $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, вирощені з газової фази

4 мол.% та параметр ґратки – $a=6,0699\text{\AA}$ (параметр ґратки мікрокристалів InAs – $a=6,0591\text{\AA}$, мікрокристалів InSb – $a=6,4755\text{\AA}$).

Такий відносно невисокий вміст InSb в мікрокристалі твердого розчину можна пояснити існуючим в реакторі за цього температурного режиму співвідношенням парів арсену та сурми, при якому відносний тиск парів арсену вищий за відносний тиск парів сурми. Для зміни складу мікрокристалів твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ у бік збільшення вмісту InSb необхідною умовою є збільшення відносного тиску парів сурми в парогазовій суміші. Це було реалізовано шляхом зменшення температурного градієнта між зоною джерела та зоною росту кристалів, а саме: температура джерела InAs становила 625°C , температура джерела Sb – 620°C , температура зони росту – 605°C . З підвищенням температури зони росту можна у цьому випадку вирощувати мікрокристали твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ за ПРК-механізмом, в якому ініціатором росту кристала слугує крапля розплаву InSb ($T_{\text{пл}} = 525^\circ\text{C}$).

Мікрокристали твердого розчину $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, вирощені за ПРК-механізмом з використанням як евтектичного розчину розплаву InSb, мають переважний напрямок росту вздовж кристалографічної осі $\langle 100 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$, форму поперечного перерізу у вигляді стрічок, трикутників. Проведений рентгеноструктурний аналіз показав, що зміною температурного режиму вирощування одержано мікрокристали $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, в яких вміст InSb збільшився до 16 мол.%, а параметр ґратки – до $a=6,1013\text{\AA}$.

Дослідження електрофізичних параметрів отриманих кристалів

Дослідження температурної залежності постійної Холла, рухливості носіїв заряду та питомого опору мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ та InAs<Sn> проводили на метрологічному стенді в інтервалі температур (77-440) К, в магнітному полі індукцією 230 мТл, при робочому струмі 20 мА. У результаті проведених досліджень було встановлено, що всі досліджувані мікрокристали $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, параметри яких наведено в таблиці, мають електронний тип провідності.

Електрофізичні параметри кристалів при $T = 77\text{ К}$

№ з/п	Зразок	Концентрація н.з. п, см^{-3}	Питомий опір $\rho \cdot 10^4$, Ом·см	Рухливість н.з. п, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	InAs<Sn>	$1 \cdot 10^{18}$	3,44	12800
2	$\text{InAs}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\langle \text{Sn} \rangle$	$2 \cdot 10^{18}$	2,61	13100
3	$\text{InAs}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\langle \text{Sn} \rangle$	$5 \cdot 10^{18}$	1,65	8000
4	$\text{InAs}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\langle \text{Sn} \rangle$	$1 \cdot 10^{19}$	1,07	5000

Характер зміни постійної Холла (рис. 3, а), питомого опору (рис. 3, б) та рухливості носіїв заряду (рис.4) вирощених мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ у досліджуваному інтервалі температур відповідає поведінці цих параметрів для мікрокристалів InAs<Sn> n-типу, вирощених за методом газотранспортних реакцій та легованих оловом в процесі вирощування.

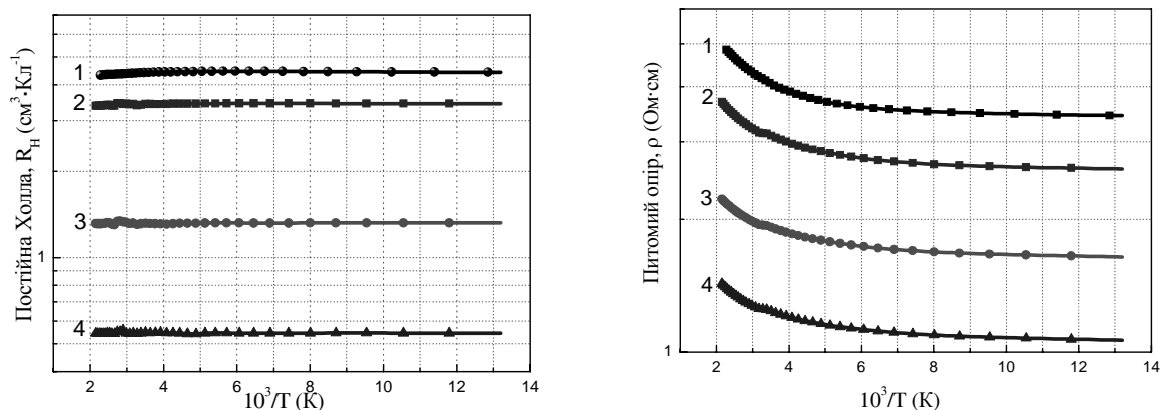


Рис. 3. Температурні залежності постійної Холла (а) та питомого опору (б) мікрокристалів InAs<Sn> та $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, вирощених з одного вихідного матеріалу

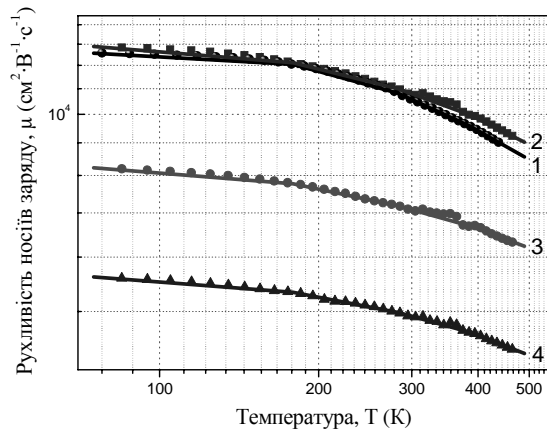


Рис. 4. Температурна залежність рухливості носіїв заряду мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ та $\text{InAs}\langle\text{Sn}\rangle$

Висновок

Проведені дослідження показали можливість одержання мікрокристалів $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ з газової фази в хлоридній системі та виявили залежність складу мікрокристалів від температурного режиму процесу вирощування.

Одержані результати підтвердили ефективність застосування механізму пара–рідина–кристал для вирощування кристалів потрібних сполук з газової фази.

1. Зотова Н.В., Карандашев С.А., Матвеев Б.А., Ременный М.А., Стусь Н.М., Тараканова Н.Г. Люминесценция $\lambda=6\text{-}9\text{ мкм}$ монослойных структур на основе InAsSb // ФТП. – 2005. – Т.39, №2. – С. 230–233.
2. Басов Н.Г., Дуденкова А.В., Красильников А.И., Никитин В.В., Федосеев К.П. Полупроводниковый квантовый генератор на р-п-переходе в системе $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ // Физика твердого тела. – 1966. – Т.8, №4. – С. 1060–1063.
3. Галченков Д.В., Бондарь С.А., Лебедев В.В., Большакова Г.В. выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ из жидкой фазы // Электронная Техника. Сер.6. Материалы. – 1973. – Вып. 3. – С. 55–60.
4. Данилова Т.Н., Именков А.Н., Шерстнев В.В., Яковлев Ю.П. Лазеры на основе двойных гетероструктур $\text{InAsSb}/\text{InAsSbP}$, излучающие в спектральной области 3–4 мкм. Часть 1 // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34, №11. – С. 1396–1403.
5. Gao Y., Kan H., Yamaguchi T. The improvement of low temperature mobility of $\text{InAs}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$ epilayers with cut off wavelength of 12.5 μm by annealing // Cryst.Res.Technol. – 2000. – Vol.35, No8. – P. 943–947.
6. Соловьев В.А., Терентьев Я.В., Торопов А.А., Мельцер Б.Я., Семенов А.Н., Ситникова А.А., Иванов С.В., Meyer J.R., Копьев П.С. Рост методом молекулярно-пучковой эпитаксии и фотолюминисцентные свойства квантовых ям $\text{InAsSb}/\text{AlSbAs}$ // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36, №12. – С. 1470–1474.
7. Кижяев С.С., Молчанов С.С., Зотова Н.В., Гребеницкова Е.А., Яковлев Ю.П., Hulicius E., Simicek T., Melichar K., Pangrac J. Разъединенный гетеропереход в системе р-GaAs–п- $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.18$) // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т.27, №22. – С. 66–72.
8. Вигдорович В.Н., Пинчук В.П., Фурманов Г.П. Твердые растворы $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, их свойства, технология получения и применение в электронной технике // Обзоры по электронной технике. Сер.6. – 1981. – Вып.4(809). – 52 с.
9. Сурьма // Под ред. С.М. Мельникова. – М.: Металлургия, 1977. – 365 с.