

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

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МАСОПЕРЕНОСЕННЯ ТВЕРДИХ КОМПОНЕНТІВ ЧЕРЕЗ ГАЗОВУ ФАЗУ В СИСТЕМІ InAs–Sn–HCl

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

F. Shurygin, O. Makido, Ya. Kost

## MODELLING ON THE PROCESSES OF SOLID COMPONENTS MASS TRANSFER THROUGH VAPOR PHASE IN InAs–Sn–HCl SYSTEM

© Shurygin F., Makido O., Kost Ya., 2007

Наведено результати термодинамічних розрахунків системи InAs-Sn-HCl, на основі яких було проведено дослідження масоперенесення твердих компонентів через газову фазу. Показано, що для цієї системи можна використати порівняно прості математичні моделі та розрахунки, які досить точно описують реальні процеси, що відбуваються в газовій фазі, а одержані розрахункові дані масоперенесення добре узгоджуються із експериментальними даними сумарного масоперенесення в реальних процесах. Досліджено залежності масоперенесення компонентів системи від температури зони джерела та визначено оптимальну температуру зони джерела для цього процесу.

Results of InAs-Sn-HCl system thermodynamic calculations, on the basis of which we carried out the research of solid component mass transfer through vapor phase, are represented. It is demonstrated that relatively simple mathematic models and calculations can be used for this system, and their description of the real processes taking place in the vapor phase is rather accurate. The results of mass transfer calculation data are in accord with the experimental data of the total mass transfer in the real processes. Research into dependencies of the system component mass transfer upon source region temperature has been carried out, and optimal source region temperature for the process has been determined.

### Вступ

Методи одержання напівпровідникових матеріалів з газової фази характеризуються низкою переваг порівняно з вирощуванням із рідкої фази або молекулярною епітаксією, а саме: точний контроль складу матеріалу, рівня легування та геометричних розмірів; відсутність дефектів, які з'являються за інших методів вирощування [1].

Одним з поширених методів одержання напівпровідникових сполук є метод хімічних транспортних реакцій (ХТР), 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 в процесі переносу в проміжній фазі [2].

Процес вирощування методом ХТР містить такі стадії: хімічні реакції в зоні джерела; перенос утворених продуктів реакцій в зону осадження та хімічні реакції в зоні осадження з виділенням основної речовини, при цьому транспортування може відбуватися як у напрямку зони з вищою температурою, так і у зону з меншою температурою залежно від термодинамічних параметрів реакцій, та може регулюватись перепадом тисків, розбавленням потоку інертними газами,

введенням або виведенням з системи окремих компонентів. Як правило, ці стадії проходять послідовно, а швидкість процесу загалом визначатиме найповільніша з них (лімітуюча).

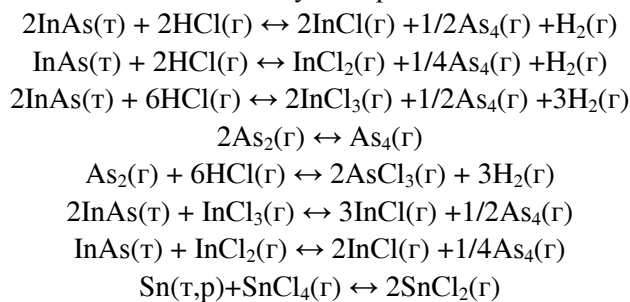
Для оптимізації технології газофазового осадження з метою одержання структурно досконалих об'єктів необхідним є дослідження хімічної рівноваги в складних гетерогенних системах та дослідження процесів масоперенесення твердих компонентів через газову фазу.

Метою цієї роботи було створення простої математичної моделі процесів масоперенесення твердих компонентів через газову фазу, яка водночас буде максимально наближена до реальних процесів і буде давати можливість одержувати достатньо точні розрахункові дані для різних температурних режимів та геометрії реактора в системі InAs–Sn–HCl.

### Моделювання

Система InAs–Sn–HCl з погляду моделювання процесів, що проходять в газовій фазі, є складною системою, оскільки в ній одночасно відбувається значна кількість хімічних транспортних реакцій та встановлюється декілька рівноважних станів.

Модель, наведена в роботі, описує процес дифузійного переносу твердих компонентів In, As та Sn за допомогою газу-носія HCl під час проходження хімічних транспортних реакцій. Масоперенесення виражається через середній коефіцієнт дифузії, градієнт концентрацій, температуру та парціальні тиски компонентів системи на межах дифузійної області. Розрахунок масоперенесення твердих компонентів системи ґрунтувався на результатах попередньо проведеного термодинамічного аналізу системи [3], за яким було визначено основні реакції в системі InAs–Sn–HCl, що відповідають за перенесення основної та легуючої речовини:



Низку проміжних реакцій з утворення хлоридів індію, олова та миш'яку не наводять, оскільки вони не враховуються при розрахунках парціальних тисків системи.

Одержані в роботі [3] температурні залежності парціальних тисків компонентів системи InAs–Sn–HCl (рис. 1) слугували вихідними даними для розрахунку масоперенесення твердих компонентів.

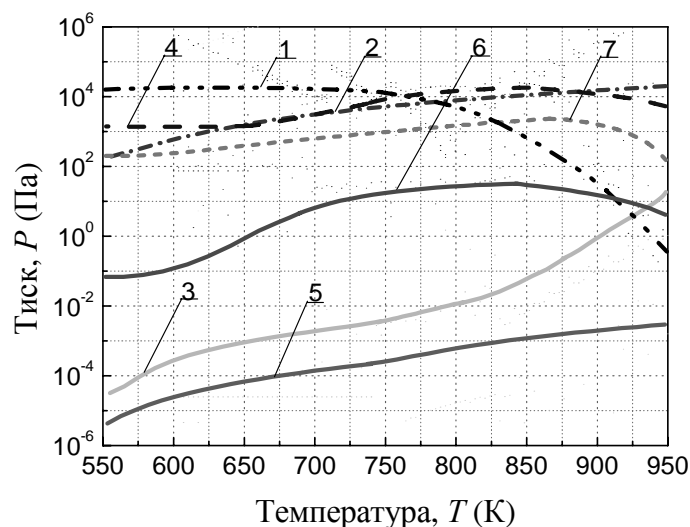


Рис. 1. Температурні залежності парціальних тисків компонентів системи InAs – Sn – HCl: 1 – InCl<sub>3</sub>, 2 – InCl, 3 – As<sub>2</sub>, 4 – As<sub>4</sub>, 5 – SnCl<sub>2</sub>, 6 – SnCl<sub>4</sub>, 7 – InCl<sub>2</sub>

Як показав термодинамічний аналіз, у цій системі встановлюється одночасно декілька рівноважних станів, що істотно ускладнює моделювання процесів масоперенесення. В зв'язку з цим для проведення моделювання було прийнято певні спрощення: 1) розглядається одномірна система росту з парової фази, в якій тверда речовина переноситься із зони джерела в зону росту лише за рахунок газової дифузії; 2) дифузія, обумовлена тільки градієнтом концентрацій компонентів системи в газовій фазі, які, своєю чергою, визначаються температурною залежністю констант рівноваги хімічних реакцій; 3) розглядається двофазна система, тобто в результаті процесу відбувається перенесення лише твердої фази; 4) для газової суміші виконується умова ідеального розрідженого газу (умова використана для оцінки коефіцієнта дифузії, який, як буде надалі показано, розрахований з достатньою точністю).

Виходячи із основних положень газо-кінетичної теорії для ідеальних газів, після визначення парціальних тисків компонентів системи та оцінювання ефективних діаметрів окремих молекулярних форм в паровій фазі [4], можна легко визначити довжину вільного перебігу для кожного компонента парової фази за таким співвідношенням [5]:

$$\lambda_i = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot N}, \quad (1)$$

де  $d_i$  – ефективний діаметр відповідної молекулярної форми;  $N$  – загальна кількість молекул в газовій фазі в одиниці об'єму.

Середньоарифметична швидкість молекул кожного з газів визначається за формулою [5]:

$$\overline{U}_a = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{p \cdot M}}, \quad (2)$$

де  $T$  – усереднена температура процесу, яка визначається за допомогою співвідношення:

$T = \frac{1}{2} \cdot (T_{дж} + T_{з.р.})$ ;  $M$  – молярна маса відповідного компонента,  $T_{дж}$  – температура зони джерела,  $T_{з.р.}$  – температура зони росту.

Як відомо [5], коефіцієнт дифузії прямо пропорційно залежить від середньоарифметичної швидкості молекул газу та середньої довжини їх вільного пробігу:

$$D_i = \frac{1}{3} \cdot \overline{U}_a \cdot \lambda_i \quad (3)$$

Тоді усереднений коефіцієнт дифузії для всієї системи можна визначити за таким співвідношенням:

$$D = \frac{\sum D_i \cdot n_i}{N}, \quad (4)$$

де  $n_i$  – кількість молекул відповідного компонента в одиниці об'єму реактора, що розрахована за значенням його парціального тиску.

Перенесення миш'яку із зони джерела в зону росту відбувається шляхом сублімації і відбувається без хімічних транспортних реакцій, отже, для визначення потоку миш'яку можна скористатись звичайним законом Фіка [5]:

$$J = -D \cdot \frac{\Delta C_i}{\Delta x}, \quad (5)$$

де  $\Delta C_i$  – зміна концентрації компонента, яку в нашому випадку можна визначити через різницю парціальних тисків відповідних компонентів системи в зоні джерела та зоні росту.

При визначенні масоперенесення миш'яку треба врахувати, що миш'як знаходиться в паровій фазі у вигляді двох модифікацій  $As_2$  та  $As_4$ . Тоді узагальнене масоперенесення миш'яку від зони джерела в зону росту можна подати у вигляді:

$$\Delta m_{As} = \frac{D \cdot S \cdot t}{\Delta x} \cdot (\Delta C_{As_2} \cdot \mu_{As_2} + \Delta C_{As_4} \cdot \mu_{As_4}) \quad (6)$$

де  $S$  – площа поперечного перерізу реактора,  $t$  – час проведення процесу,  $\Delta x$  – відстань між зоною джерела та зоною росту,  $\mu_{As_2}$  та  $\mu_{As_4}$  – молярні маси відповідних модифікацій миш'яку в паровій фазі.

Перенесення індію та олова відбувається за рахунок проходження хімічних транспортних реакцій, при цьому в системі одночасно відбувається декілька реакцій, і в зворотному діапазоні температур встановлюється одночасно декілька рівноважних станів в зоні джерела і в зоні росту відповідно. За основу створення такої складної системи було взято модель, запропоновану Р.Ф. Левером в роботі [6], в якій доведено, що можна одержати досить прості рівняння для дифузійного перенесення матеріалу, якщо прийняти загальний для всіх пар газів бінарний коефіцієнт дифузії. У цьому випадку немає необхідності визначати реальні молекулярні розміри газових компонентів, достатньо лише правильно оцінити коефіцієнти дифузії.

Для цієї моделі всі компоненти системи розділяються на розчинені, що можуть перебувати в двох фазах і набувати різних молекулярних форм, та розчинники, що можуть перебувати тільки в газовій фазі. Для розрахунку масоперенесення достатньою умовою є значення густини розчиненого компонента в газовій фазі, яке визначається за рівнянням:

$$n_L = \sum_{\lambda} l_{\lambda} \cdot n_{\lambda}, \quad (7)$$

де  $l_{\lambda}$  – кількість атомів речовини  $l$  в молекулі  $\lambda$ ;  $n_{\lambda}$  – густина речовини  $\lambda$  в паровій фазі. Підсумовування проводиться за всіма молекулярними формами, що містять цей компонент.

Рівняння для стаціонарного дифузійного перенесення розчинних компонентів, що дорівнює перенесенню твердої речовини, за умови нехтування конвекційним потоком та термодифузією, набуває вигляду [5]:

$$J_L = n_L \cdot D \cdot \left( \frac{n_V^*}{n_L} \right) \cdot \left[ \frac{z_L' - z_L''}{x' - x''} \right], \quad (8)$$

де

$$(n_V^*)^{-1} = (x' - x'')^{-1} \cdot \int_{x''}^{x'} \left( \frac{dx}{n_V} \right), \quad (9)$$

де  $D$  – усереднений згідно із (4) коефіцієнт дифузії для системи;  $\eta_L = \frac{n_L}{n_V}$ ;  $n_L$  – густина розчиненого компонента в паровій фазі;  $n_V$  – загальна густина всіх компонентів-розчинників в паровій фазі;  $x'$ ;  $x''$  – координати джерела та зони росту відповідно.

За рівняннями (8) та (9) було розраховано значення масоперенесення індію та олова.

### Експеримент

Для перевірки відповідності цієї моделі реальним фізичним процесам було проведено експериментальні дослідження, результати яких зіставлено із результатами розрахунку при вихідних умовах, що точно відповідають умовам експерименту (табл. 1).

Таблиця 1

#### Вихідні дані процесу вирощування легованих оловом мікрокристалів арсеніду індію методом хімічних транспортних реакцій в системі InAs – Sn – HCl

Параметри процесу	Чисельні дані
Вихідний матеріал (InAs) нелегований, мг	400
Олово (Sn), мг	2
Реагент (HCl) газ, мг	12
Температура зони джерела, °C	650
Температура зони кристалізації, °C	520
Відстань між зоною джерела та зоною кристалізації, мм	110
Тривалість процесу, год	6
Поперечний переріз реактора, см <sup>2</sup>	1,5

Результати проведеного розрахунку, а також значення експериментально визначеного масоперенесення твердих компонентів наведено в табл. 2. Експериментальне значення масоперенесення визначалось ваговим методом, тобто зважуванням джерела до та після процесу вирощування кристалів.

Таблиця 2

**Результати розрахунку масоперенесення твердих компонентів  
через газову фазу в системі InAs – Sn – HCl**

Величина	Значення
Коефіцієнт дифузії системи, $D$ ( $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ )	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Масоперенос миш'яку, $\Delta m_{\text{As}}$ (мг)	80
Масоперенос індію, $\Delta m_{\text{In}}$ (мг)	52
Масоперенос олова, $\Delta m_{\text{Sn}}$ (мг)	0,04
Сумарний масоперенос, $\Delta m$ (мг)	132
Експериментально визначене значення сумарного масопереносу, $\Delta m_{\text{екс}}$ (мг)	150

Специфіка проведення експерименту дає можливість визначити лише значення загального масоперенесення основних компонентів системи. Це пов'язано із використанням в процесі вирощування мікрокристалів арсеніду індію як джерела монокристалічної пластини InAs, тому оцінити окремо масоперенесення In та As неможливо. Оскільки масоперенесення олова дуже незначне, то ваговим методом неможливо зафіксувати різницю мас Sn до та після проведення процесу, однак за залишком його в джерелі можна сказати, що масоперенесення олова є незначне, що відповідає модельним розрахункам.

Як видно з табл. 2, розходження між одержаними розрахунковим та експериментальним значеннями загального масоперенесення основних компонентів системи InAs-Sn-HCl є малим і становить 12%. Виходячи з отриманих результатів, можна стверджувати, що ця модель коректно описує реальні фізичні процеси, які відбуваються в газовій фазі при вирощуванні мікрокристалів InAs<Sn> в закритому реакторі в системі InAs – Sn – HCl у вказаному температурному режимі.

Після підстановки розрахованого загального коефіцієнта дифузії для системи InAs-Sn-HCl в рівняння (8) був проведений розрахунок залежності масоперенесення твердих компонентів через газову фазу від температури зони джерела при постійній температурі зони росту  $T_{\text{з.р.}} = 520^\circ\text{C}$ , результати якого наведено на рис. 2.

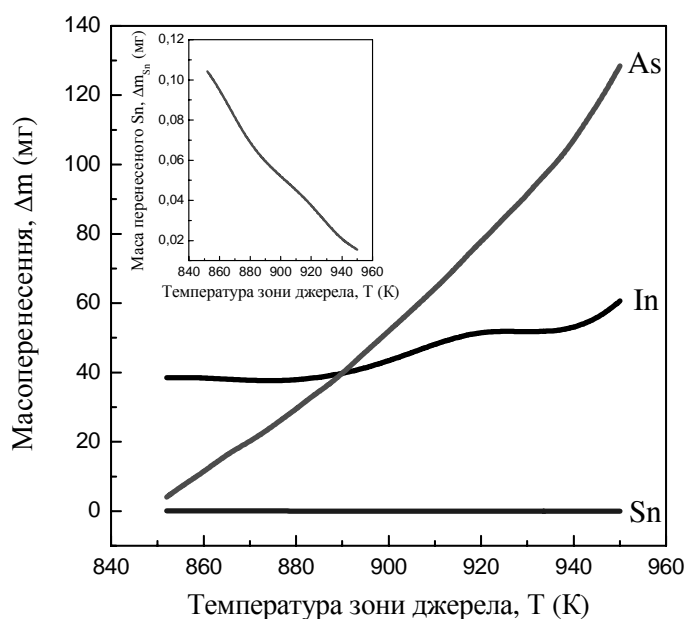


Рис. 2. Залежності масоперенесення твердих компонентів системи In – As – Sn – HCl від температури зони джерела

Як видно з температурних залежностей (рис. 2), масоперенесення миш'яку більшою мірою залежить від температури джерела, ніж масоперенесення індію, підвищення температури зони джерела приводить до погіршення стехіометричного складу основних компонентів в зоні росту. З погляду стехіометрії масоперенесення основних компонентів оптимальною температурою зони джерела є температура 890 К. Зростання температури зони джерела приводить до зменшення масоперенесення легуючої домішки олова, що можна пояснити зменшенням парціального тиску  $\text{SnCl}_4$  у цьому температурному інтервалі. Отже, для підвищення ефективності процесу перенесення олова в зону росту температуру зони джерела треба понижувати.

Пониження температури зони джерела до певної межі, вочевидь, призведе до покращання стехіометрії масоперенесення основних компонентів та ефективнішого введення олова в зону росту, однак експерименти з вирощування мікрочастин арсеніду індію показали, що при температурах, нижчих за  $900^\circ \text{K}$ , ефективно перенасичення в зоні росту знижується, тобто перенесений матеріал осідає у вигляді депозиту без утворення кристалів. Враховуючи це, оптимальною температурою зони джерела приймають температуру  $(910 \pm 10) \text{K}$ .

### Висновки

На основі результатів термодинамічних розрахунків складу газової фази системи  $\text{InAs-Sn-Cl}$  проведено моделювання процесів масоперенесення її основних компонентів. Визначені розрахункові значення масоперенесення основних компонентів в обраному температурному режимі показали добру відповідність до експериментально визначеного сумарного масоперенесення в реальних процесах. Представлена модель дає змогу дослідити залежність масоперенесення твердих компонентів системи від температури зони джерела, що полегшує прогнозування результатів технологічних процесів, а також процес оптимізації технології одержання легованих оловом мікрочастин арсеніду індію. Визначена оптимальна температура зони джерела  $T_{\text{з.дж.}} = (910 \pm 10) \text{K}$ , за якої максимально зберігається стехіометрія складу основних компонентів з одночасним збереженням ефективності перенесення легуючого компоненту в зону росту.

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. Большакова І.А., Ковальова Н.В., Кость Я.Я., Коцєв П.С., Москоєць Т.А. Макідо Е.Ю., Шуригін Ф.М. Дослідження процесів росту та властивостей мікро кристалів арсенідів галію та індію // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка. – 2004. – №513. – С. 40–47.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 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.