

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Д.М. Заячук, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо, Ф.М. Шуригін  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

## КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $InAs_{1-x}Sb_x$ , ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

Ó Большакова І.А., Заячук Д.М., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Шуригін Ф.М., 2008

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

## KINETIC PROPERTIES of MICROCRYSTALS of $InAs_{1-x}Sb_x$ SOLID SOLUTIONS GROWN by CHEMICAL TRANSPORT REACTION METHOD

Ó Bolshakova I.A., Zayachuk D.M., Kost Ya.Ya., Makido O.Yu., Shurygin F.M., 2008

Показана можливість вирощування мікрочисталів твердих розчинів  $InAs_{1-x}Sb_x$  методом хімічних транспортних реакцій в атмосфері хлористого водню. В інтервалі температур 77–450 К виконано дослідження кінетичних параметрів вирощених мікрочисталів – коефіцієнта Холла, питомого опору і рухливості електронів. Показано, що результати цих досліджень можна узгодити між собою, якщо припустити, що у досліджуваних твердих розчинах ефективна маса вільних носіїв заряду зростає з температурою за степеневим законом  $m \sim T^{0,25}$ . Встановлено, що за високих температур в процесах розсіювання вільних носіїв заряду домінують оптичні фонони з деякою добавкою розсіювання на акустичних фононах. Визначена ширина забороненої зони досліджуваних мікрочисталів і оцінено їхній хімічний склад, який відповідав значенню  $x \approx 0,15$ .

The possibility of growing  $InAs_{1-x}Sb_x$  solid solution microcrystals with the help of chemical-transport technique in hydrogen chloride atmosphere has been shown. Kinetic parameters of grown microcrystals – Hall coefficient, resistivity, and electron mobility – have been investigated in the temperature range of 77-450 K. It has been demonstrated that the results of these investigations can be agreed with each other, assuming that effective mass of free charge carriers grows with temperature according to power law  $m \sim T^{0,25}$  in solid solutions under research. It has been determined that at high temperatures, in the processes of free charge carrier scattering, optical phonons dominate with some addition of scattering on acoustical phonons. The breadth of band gap in microcrystals under research has been determined, and their chemical composition estimated as the one corresponding to the value of  $x \approx 0.15$ .

### Вступ

Електронні прилади, виготовлені на основі напівпровідникових сполук групи  $A^{III}B^V$  та твердих розчинів на їх основі, сьогодні набули широкого практичного застосування. Серед існуючих твердих розчинів сполук  $A^{III}B^V$  одним з перспективних для потреб електроніки вважається твердий розчин  $InAs_{1-x}Sb_x$ . Інтерес до нього пов'язаний передусім зі специфікою залежності ширини

забороненої зони твердого розчину від його складу – при  $x = 0,63$  заборонена зона має мінімум, величина якого при  $T = 300$  К відповідає значенню  $E_g = 0,095$  еВ [1, 2]. Це значення менше від ширини забороненої зони як для InSb ( $E_g = 0,167$  еВ при  $T = 300$  К), так і для InAs ( $E_g = 0,35$  еВ при  $T = 300$  К) [3]. У розчині такого складу рухливість носіїв заряду має бути вищою за відповідну величину для вихідних бінарних сполук, що робить цей матеріал перспективним для виготовлення на його основі чутливих холлівських сенсорів.

Наш інтерес до твердих розчинів  $InAs_{1-x}Sb_x$  був зумовлений тим, що, з одного боку, їх використання може розширити діапазон температурної стабільності сенсорів магнітного поля порівняно з антимонідом індію, а, з іншого, чутливість таких сенсорів повинна бути вищою порівняно з арсенідом індію. Першим завданням, яке на цьому шляху належало вирішити, було завдання показати можливість вирощування мікрокристалів цього твердого розчину з парової фази методом хімічних транспортних реакцій. Друге завдання полягало в тому, щоб простими методами довести, що під час зростання формуються мікрокристали саме твердого розчину. Результати виконаних досліджень наведено нижче.

### Вирощування мікрокристалів

Мікрокристали твердого розчину  $InAs_{1-x}Sb_x$  вирощували осадженням з парової фази, використовуючи метод хімічних транспортних реакцій. Вихідним матеріалом для вирощування мікрокристалів слугували монокристалічний InAs та монокристалічна сурма, газом-носієм – хлористий водень  $HCl$ , ініціатором росту – золото. Процеси вирощування виконували у закритих кварцових контейнерах ампульного типу завдовжки 12 см і внутрішнім діаметром 15 мм. Тиск  $HCl$  в ампулі становив 0,4 атм з точністю  $\pm 1,5$  %. Схему технологічного процесу ілюструє рис. 1.

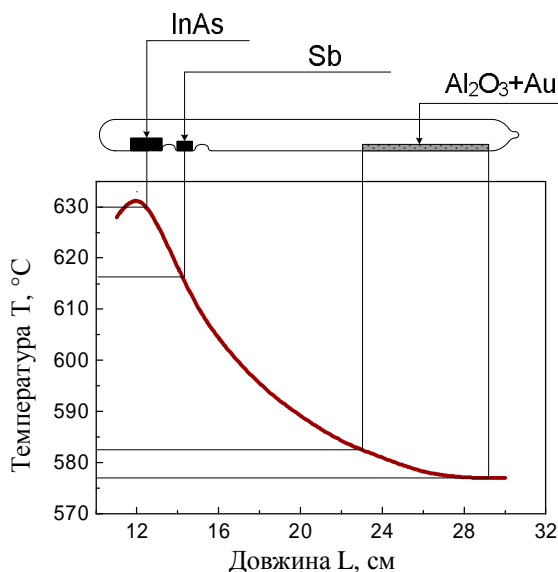


Рис. 1. Температурний режим вирощування мікрокристалів  $InAs_{1-x}Sb_x$

Вирощування мікрокристалів виконували в три етапи, які відрізнялися між собою температурними режимами росту та тривалістю. Поетапність процесу зумовлена його формуванням трьома різними фізико-хімічними механізмами: фізичним осадженням пари  $As_2$  та  $Sb_2$ ; перебігом хімічних транспортних реакцій диспропорціонування хлоридів індію; ростом мікрокристалів за схемою пара-рідина-кристал на основі евтектики потрійної сполуки  $In-As-Au$  ( $T_{пл} \approx 500$  °C). Застосована технологія вирощування мікрокристалів  $InAs_{1-x}Sb_x$  з використанням як ініціюючої добавки  $Au$  дала змогу отримати мікрокристали з переважним напрямком росту  $\langle 100 \rangle$  у вигляді стрічок з дзеркальними гранями. Типові геометричні розміри одержаних мікрокристалів розташовані в таких межах: товщина – до 80 мкм, ширина – до 400 мкм, довжина – до 20 мм.

### Результати досліджень та їх обговорення.

На вирошених зазначеним способом мікрочисталах  $InAs_{1-x}Sb_x$  в широкому інтервалі температур від 77 до 450 К були виконані системні дослідження температурних залежностей коефіцієнта Холла  $R_H$  і питомого опору  $r$ , деякі з результатів яких показані на рис. 2 і 3. Для зразків з високою концентрацією вільних носіїв заряду (порядку  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) їхня поведінка в дослідженому температурному інтервалі є типовою для випадку домішкової провідності. Для зразків з концентрацією носіїв порядку  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  в області високих температур спостерігається перехід до власної провідності.

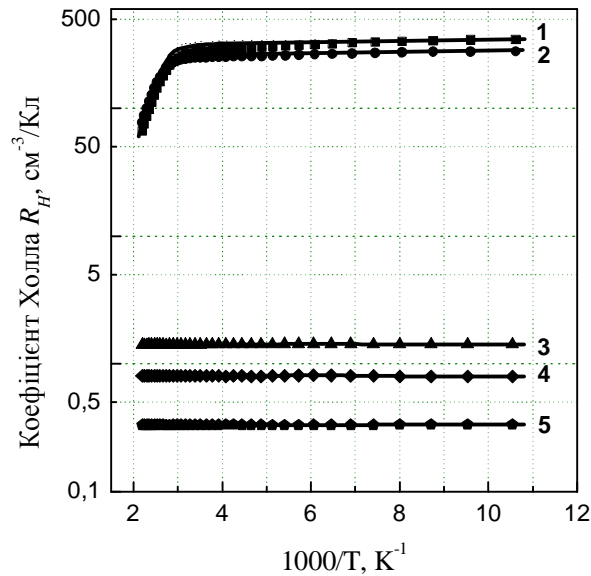


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта Холла для зразків  $InAs_{1-x}Sb_x$  з різною концентрацією вільних електронів при 77 К:  
 1 –  $n = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2 –  $n = 2,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 3 –  $n = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;  
 4 –  $n = 7,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; 5 –  $n = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

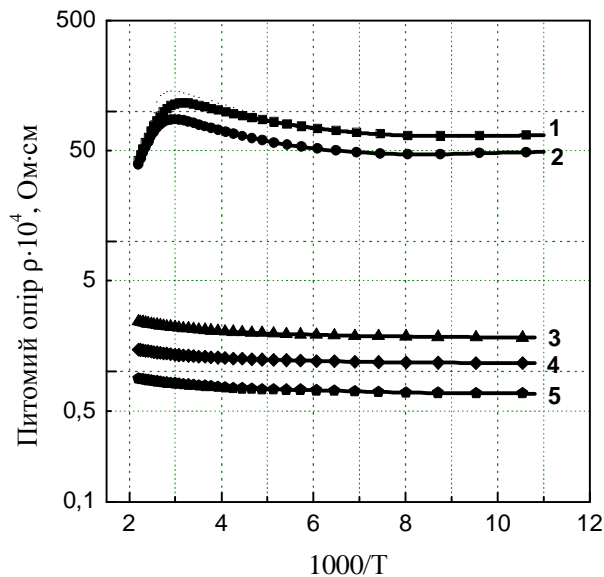


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору для зразків  $InAs_{1-x}Sb_x$ .  
 Позначення ті самі, що на рис. 2

На рис. 4 показана температурна залежність величини  $R/r$ . Для випадку домішкової провідності вона має сенс холлівської рухливості. Для випадку власної провідності  $R_i/r_i = r m_n (1/b - 1)$  відрізняється від холлівської рухливості електронів множителем  $(1/b - 1)$ . З одного боку, для матеріалів групи  $InSb, InAs$  цей множник близький до одиниці, оскільки відношення рухливостей електронів і дірок  $b$  для них порядку сотні [2, 3]. З іншого боку, за сприятливих обставин його можна визначити експериментально і використати для експериментальної оцінки величини  $b$  в досліджуваному твердому розчині.

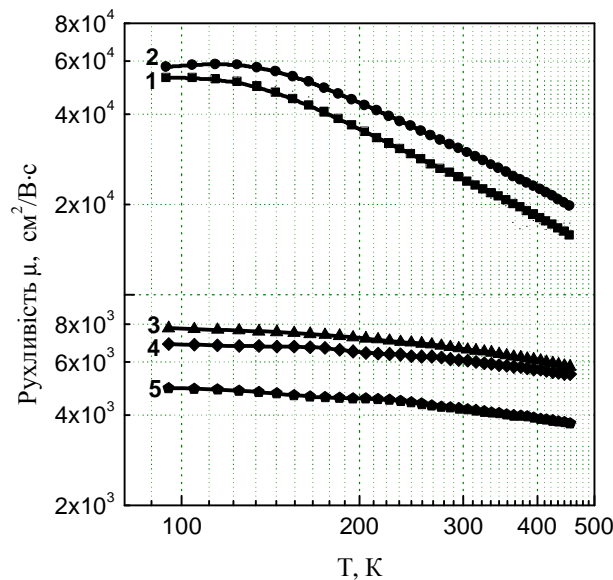


Рис. 4. Температурні залежності рухливості для зразків  $InAs_{1-x}Sb_x$ . Позначення ті самі, що на рис. 2

Експериментальні дані для зразків з низькою концентрацією носіїв заряду дають можливість розрахувати екстрапольовану до 0 K ширину забороненої зони досліджуваних матеріалів, використовуючи стандартні методики

$$E_g(0K) = 0,397 \frac{\Delta \lg R_i T^{3/2}}{\Delta \lg(10^3/T)} ; \quad (1)$$

$$E_g(0K) = 0,397 \frac{\Delta \lg r_i}{\Delta \lg(10^3/T)} . \quad (2)$$

Результати такого розрахунку наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Результати розрахунку ширини забороненої зони зразків з низькою концентрацією носіїв заряду за формулами (1) і (2)**

№ зразка	$E_g$ (за результатами температурної залежності $R_H$ ) (eV)	$E_g$ (за результатами температурної залежності $\rho$ ) (eV)
1	0,27	0,31
2	0,29	0,32

Як очевидно з одержаних результатів, ширина забороненої зони, розрахована за методикою температурної залежності питомого опору, більша за величину ширини забороненої зони, розрахованої за методикою температурної залежності коефіцієнта Холла. Хоча ці розбіжності незначні, порядку 0,03–0,04 eV, але вони мають систематичний характер. На нашу думку, природа

цих розбіжностей полягає в тому, що класична модель розрахунку ширини забороненої зони не враховує можливої температурної залежності ефективної маси носіїв заряду, яка у вузькощілинних напівпровідниках є доволі істотною [4–6] і, як правило, оцінюється степеневою залежністю  $m \sim T^a$ . З врахуванням степеневої температурної залежності ефективної маси, а також степеневої залежності рухливості носіїв заряду від температури  $m \sim T^b$  формули (1) і (2) для визначення  $E_g$  набувають вигляду:

$$E_g(0K) = 0,397 \frac{\Delta \lg R_i T^{3/2(1-a)}}{\Delta \lg(10^3/T)}, \quad (3)$$

$$E_g(0K) = 0,397 \frac{\Delta \lg r_i \cdot T^{(3/2(1-a)+b)}}{\Delta \lg(10^3/T)}. \quad (4)$$

Подальше дослідження зводилося до того, щоб встановити, чи існує таке значення коефіцієнта  $a$  температурної залежності ефективної маси, за якого результати розрахунку ширини забороненої зони за обома методиками для обох зразків збігатимуться за експериментального значення  $b = -1,1$ . Цього вдалося домогтися, вважаючи  $a = -0,25$ . Температурні залежності коефіцієнта Холла і питомого опору в координатах, придатних для визначення ширини забороненої зони за такого значення параметра  $a$ , наведені на рис. 5, а самі результати розрахунку  $E_g$  – в табл. 2.

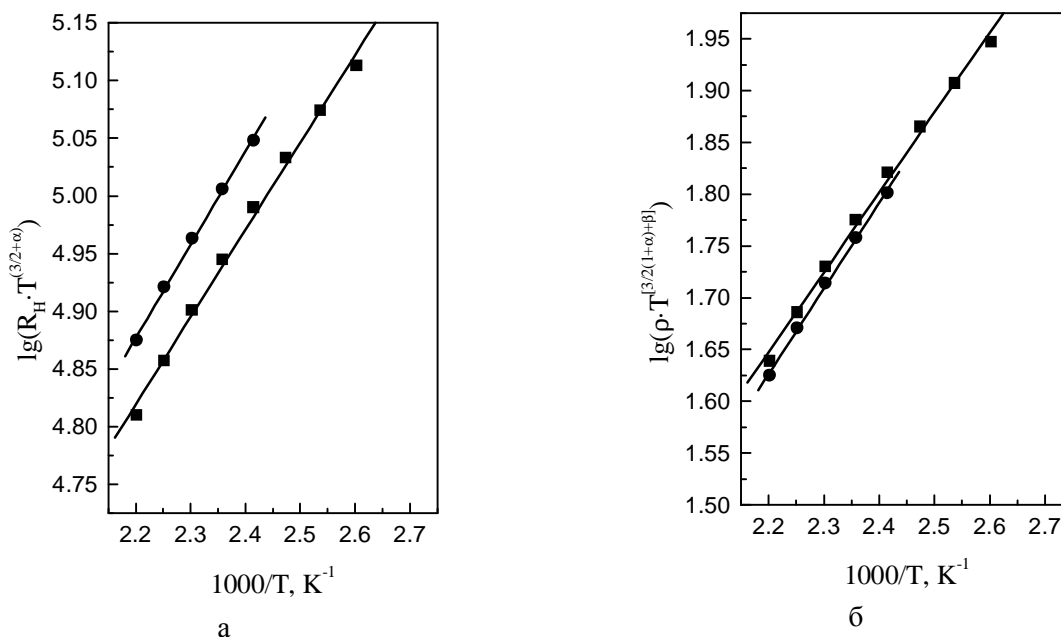


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта Холла (а) і питомого опору (б) досліджуваних мікрочисталів. Номери зразків ті самі, що на рис. 1 і 2

Таблиця 2

**Результати розрахунку ширини забороненої зони за формулами (3) і (4)**

№ зразка	$E_g$ (за результатами температурної залежності $R_H$ ) (eV)	$E_g$ (за результатами температурної залежності $\rho$ ) (eV)
1(I)	0,30	0,30
2(I)	0,32	0,33

Як зрозуміло з таблиці, для обох зразків збіг значень ширини забороненої зони, визначеної за коефіцієнтом Холла і питомим опором, дуже добре, хоча для різних зразків значення ширини забороненої зони відрізняються між собою. Крім того, отримані значення  $E_g(0\text{ K})$  є більшими за

відповідну величину для  $InSb$  ( $E_g(0\text{ K}) = 0,27\text{ eV}$ ) і меншими за неї для  $InAs$  ( $E_g(0\text{ K}) = 0,47\text{ eV}$ ) [3]. Це дає нам підставу стверджувати, що, по-перше, вирощені мікрочастинки є твердими розчинами  $InSb$  і  $InAs$ , а, по-друге, в досліджуваному температурному інтервалі для дослідженого матеріалу ефективна маса електронів зростає з температурою за степеневим законом  $m \sim T^{0,25}$ .

Отриманий висновок про температурну залежність ефективної маси вимагав незалежної перевірки. В якості такої ми вибрали температурну залежність рухливості. З теорії [7] відомо, що при високих температурах домінує розсіювання вільних носіїв заряду на теплових коливаннях ґратки. Якщо це розсіювання на акустичних фононах, то  $m \sim m^{-5/2} T^{-3/2}$ , а якщо розсіювання на оптичних фононах за температур, значно вищих за температуру Дебая, то  $m \sim m^{-3/2} T^{-1/2}$ . З врахуванням отриманої залежності  $m \sim T^{0,25}$  маємо, що тоді під час розсіювання на акустичних фононах рухливість мала би зменшуватися за законом  $m \sim T^{-2,1}$ , а під час розсіювання на оптичних фононах – за законом  $m \sim T^{-0,88}$ . Експериментальне значення  $b \approx -1,1$  розташоване між цими оцінними величинами, що дозволяє нам стверджувати, що носії заряду у досліджуваному матеріалі при високих температурах розсіюються як акустичними, так і оптичними фононами, причому вклад останніх є вагомимішим. Висновок, що в кристалі  $InAs_{1-x}Sb_x$  в області високих температур 350–450 К може переважати розсіювання на оптичних фононах, виглядає цілком логічним, якщо взяти до уваги особливості кристалічної структури цих матеріалів (на елементарну комірку припадає 8 атомів, по 4 атоми металу і неметалу) і те, що температура Дебая в  $InAs$  дорівнює 250 К, а в  $InSb$  – 150 К [3].

Усереднене значення  $E_g = 0,31\text{ eV}$  досліджуваних зразків відповідно до залежності ширини забороненої зони твердих розчинів  $InAs_{1-x}Sb_x$  від  $x$  відповідає складу  $InAs_{0,85}Sb_{0,15}$ , що добре узгоджується зі значеннями складу, визначеного на основі даних рентгеноструктурних досліджень, виконаних на зразках цієї самої серії.

### Висновки

Методом хімічних транспортних реакцій в атмосфері  $HCl$  вирощені мікрочастинки твердих розчинів  $InAs_{1-x}Sb_x$ . Дослідженнями температурних залежностей коефіцієнта Холла і питомого опору в області власної провідності вирощених мікрочастинок показано, що результати таких досліджень дають узгоджене значення ширини забороненої зони матеріалів, що вивчаються, за припущення, що ефективна маса вільних носіїв заряду в них зростає з температурою за степеневим законом  $m \sim T^{0,25}$ . З врахуванням отриманої температурної залежності ефективної маси носіїв заряду показано, що за високих температур їх рухливість формується під впливом оптичних фононів з деякою добавкою розсіювання на акустичних фононах.

1. Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. // *Appl. Phys. Rev.* – 2001. – **89**. – P. 5815–5875.
2. Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник АН СССР. Институт металлургии им А.А. Байкова. М.: Наука, 1978.
3. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. – К.: Наук. думка, 1975.
4. Zawadzki W. // *Advances in Phys.* – 1974. – **23**. – P. 435–522.
5. Maier H., Hesse J. // *Org. Cryst. Germ. Semiconductor.* – Berlin etc, 1980. – P. 145–212.
6. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. – М.: Наука, 1978.
7. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1970.