

УДК 541.121/123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, В. Б. УФИМЦЕВ, О. В. ЦЕЛЕВИН, В. В. ЕГОРКИН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИК — ПРИМЕСЬ (НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^V$)

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 10 III 1970)

При исследовании германия, кремния и некоторых полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ было обнаружено (¹⁻³), что некоторые их свойства при сильном легировании зависят от природы примесей. В частности, при исследовании соотношения между концентрациями электронов, определяемых из эффекта Холла, и атомов донорной примеси, которые находили химическим методом анализа, было показано, что, начиная с некоторого значения концентрации, не все атомы легирующей примеси проявляют донорные свойства.

На рис. 1 представлены результаты экспериментального исследования поведения примесей серы, селена и теллура в арсениде галлия (³) и антимолиде индия (⁴). Как можно видеть из рис. 1, начиная с соответствующих концентраций, часть атомов примеси находится в электрически нейтральной форме. Такое поведение может явиться следствием многих причин: образованием комплексов ближнего порядка между атомами примеси и основного кристалла, осаждением легирующей примеси на различных структурных дефектах, образованием специфических примесных

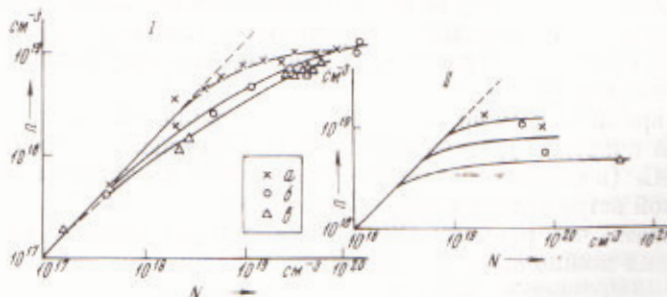


Рис. 1. Соотношение между концентрациями электронов и атомов в арсениде галлия (I) и в антимолиде индия (II).
а — Te, б — Se, в — S

субструктур, присутствием включений второй фазы и т.д. Из всех перечисленных возможных причин наиболее вероятной представляется комплексобразование. Экспериментально комплексы типа Ga_2Se_3 в виде отдельной фазы были обнаружены при исследовании легированных селеном кристаллов GaAs (³).

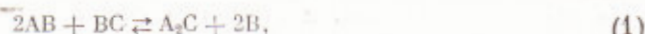
Целью данной работы было рассмотрение с позиций химической термодинамики возможных реакций взаимодействия элементов VI группы периодической системы с соединениями $A^{III}B^V$.

Пусть соединение $A^{III}B^V$ находится в термодинамическом равновесии с легирующей примесью (возможность всякого рода неравновесных состояний будет нами учтена при обсуждении совпадений теоретических

Значение ΔG_{298}^0 для реакций взаимодействия соединений $A^{III}B^V$ с серой, селеном и теллуром

Соединение	Продукт реакции	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	Продукт реакции	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	Продукт реакции	ΔG_{298}^0 , ккал/моль
GaAs	Ga_2S	-20,5	Ga_2Se	-5,9	Ga_2Te	—
	Ga_2S_3	-28,8	Ga_2Se_3	-20,8	Ga_2Te_3	-8,7
	Ga_2S_3	-85,5	Ga_2Se_3	-59,9	Ga_2Te_3	-36,6
GaSb	Ga_2S	-37,12	Ga_2Se	-22,52	Ga_2Te	—
	Ga_2S_3	-37,11	Ga_2Se_3	-29,11	Ga_2Te_3	-17,01
	Ga_2S_3	-101,52	Ga_2Se_3	-76,52	Ga_2Te_3	-53,22
InAs	In_2S	—	In_2Se	—	In_2Te	—
	In_2S_3	-27,9	In_2Se_3	-15,8	In_2Te_3	-10,6
	In_2S_3	-76,3	In_2Se_3	-53,3	In_2Te_3	-23,01
InSb	In_2S	—	In_2Se	—	In_2Te	—
	In_2S_3	-33,86	In_2Se_3	-21,76	In_2Te_3	-16,56
	In_2S_3	-82,22	In_2Se_3	-65,32	In_2Te_3	-34,93

результатов с экспериментальными). При этом возможны следующие типы реакций:



где А — галлий, индий; В — сурьма, мышьяк; С — сера, селен, теллур.

Изобарно-изотермные потенциалы этих реакций, рассчитанные с помощью таблиц стандартных величин (⁶⁻⁸), представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 можно видеть, что все реакции типа (1) — (3) сдвинуты вправо (изобарно-изотермные потенциалы этих реакций имеют отрицательные значения).

Таким образом, термодинамически возможно существование примеси в кристаллах $A^{III}B^V$ в виде соединений A_2C , AC , A_2C_3 или их комбинаций. Однако из табл. 1 следует, что изобарно-изотермные потенциалы реакций (1) и (2) значительно меньше, чем реакции (3), меньше и энергия, приходящаяся на один атом примеси С (S, Se, Te). Поэтому реакция (3) энергетически более выгодна.

В то же время возможно, что в области большого избытка компонента АВ в первую очередь будет образовываться соединение типа АС, а потом уже типа A_2C_3 (в случае бесконечно разбавленных растворов вероятность одновременной встречи трех атомов С мала).

Если считать, что реакция (3) протекает в растворе, то ее константу (K) равновесия можно выразить уравнением:

$$K = a_{A_2C_3} a_B^2 / a_{AB}^2 a_C^3, \quad (4)$$

где a_{AC} , a_B , a_{AB} и a_C — активность соответствующих компонентов.

Будем считать, что, начиная с некоторой концентрации компонента С, компоненты A_2C_3 и В присутствуют в виде избыточных фаз. Тогда, принимая $a_{A_2C_3} = a_B = 1$ и считая раствор идеальным, имеем:

$$K = 1 / N_{AB}^2 N_C^3, \quad (5)$$

где N_{AB} и N_C — молярные (атомные) доли. Если учесть, что $N_{AB} \approx 1$, а константа равновесия связана с изобарно-изотермным потенциалом реакций уравнением

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K, \quad (6)$$

то получаем, что

$$\Delta G_T^0 \cong -RT \ln \frac{1}{N_C^3}. \quad (7)$$

Отсюда

$$N_C \cong \exp(\Delta G_T^0/3RT). \quad (8)$$

Таким образом, зная величину ΔG_T^0 для реакции типа (8), можно оценить значение предельной концентрации, начиная с которой соединения типа A_2C_3 будут находиться в виде избыточной фазы.

В табл. 2 представлены результаты такого расчета концентраций примесей серы, селена и теллура в четырех соединениях ($GaAs$, $GaSb$, $InAs$, $InSb$).

При расчете величин ΔG_T^0 использовались известные данные по температурной зависимости теплоемкостей элементов и соединений, а также правило аддитивности по Нейману и Коппа от атомных теплоемкостей элементов.

Так как приведенные на рис. 1 результаты исследований выполнены на монокристаллах арсенида галлия и антимонида индия, выращенных из расплава, целесообразно в уравнении (8) температуру выбрать равной температуре плавления соединения АВ.

Из данных табл. 2 становится ясным, почему в случае легирования соединений $A^{III}B^V$ серой, селеном и теллуrom электрическая активность этих примесей падает в направлении $Te \rightarrow Se \rightarrow S$. Это объясняется тем, что химическая прочность соответствующих соединений типа A_2C_3 возрастает в ряду $A_2Te_3 \rightarrow A_2Se_3 \rightarrow A_2S_3$. Из этих же представлений можно объяснить отсутствие таких особенностей в поведении акцепторных примесей (Zn , Cd) в соединениях $A^{III}B^V$.

Образующиеся при этом соединения цинка и кадмия с мышьяком и сурьмой менее прочные, чем соответствующие соединения $A^{III}B^V$, и реакции типа (1), (2) и (3) будут сдвинуты влево на протяжении всей области существования растворов.

Количественные расхождения экспериментальных данных с теоретическими можно объяснить как оценочными значениями термодинамических величин и приближенностью термодинамических методов расчета, так и несоответствием экспериментальных значений, приводимых на рис. 1, состоянию термодинамического равновесия компонентов в твердом растворе полупроводник — примесь. Измерения концентраций атомов и электронов в легированных кристаллах $InSb$ и $GaAs$ проводились на кристаллах, выращенных при относительно больших скоростях кристаллизации и, следовательно, находящихся в термодинамически неравновесных условиях.

Московский институт стали и сплавов
Государственный научно-исследовательский и проектный
институт редкометаллической промышленности

Поступило
3 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Фистуль, Сильнолегированные полупроводники, «Наука», М., 1967.
- ² J. Vieland, J. Kudman, J. Phys. Chem. Solids, 24, 437 (1963).
- ³ В. И. Фистуль, Э. М. Омеляновский и др., Неорганические материалы, 2, № 4, 657 (1966).
- ⁴ М. Я. Дашевский, Л. С. Окунь, Неорганические материалы, 4, № 7, 1182 (1968).
- ⁵ M. S. Aghahams, C. J. Pucoschi, J. Appl. Phys., 38, 760 (1969).
- ⁶ М. Х. Карапетянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968.
- ⁷ Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, под ред. Р. Виллардсона и Х. Геринга, М., 1967.

Таблица 2

Результаты расчета предельных концентраций серы, селена и теллура по уравнению (8)

Соединение $A^{III}B^V$	Продукты реакций	N-expr $(\Delta G_T^0/3RT)$	n , см ⁻³
InSb	In_2S_3	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{18}$
	In_2Se_3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{19}$
	In_2Te_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{20}$
GaSb	Ga_2S_3	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{14}$
	Ga_2Se_3	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{16}$
	Ga_2Te_3	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{18}$
InAs	In_2S_3	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{17}$
	In_2Se_3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{19}$
	In_2Te_3	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{20}$
GaAs	Ga_2S_3	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{14}$
	Ga_2Se_3	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{16}$
	Ga_2Te_3	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{18}$