

## ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА СОСТАВ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ CdS и ZnSe

Е.И. Панасюк, М.С. Клейбанов, А.Д. Левит, В.К. Якушин

УДК 548.57

*Для метода "свободного роста" (Маркова – Давыдова) выращивания кристаллов из паровой фазы рассмотрена модель переноса, учитывающая диффузию и термодиффузию компонентов. Рассчитаны изменения отношения парциальных давлений ( $P_M/P_{X_2}$ ) в зависимости от расстояния до источника на примере CdS и ZnSe.*

Одним из наиболее перспективных методов выращивания объемных кристаллов широкозонных полупроводников класса  $A^2B^6$  /1/ является метод Маркова – Давыдова /2/. Кристаллы при этом выращиваются из паровой фазы без контакта со стенками реактора. Состав широкозонных соединений  $A^2B^6$  при температурах выращивания из паровой фазы (1300 ÷ 1400 К для CdS и 1450 ÷ 1500 К для ZnSe) не соответствует стехиометрическому и меняется в зависимости от температуры и состава пара. Одной из причин изменения состава паровой фазы является различие в скоростях переноса металла и металлоида, на которые диссоциированы в паре при температурах выращивания широкозонные соединения  $A^2B^6$ .

В работе /3/ на примере CdS рассматривалась модель переноса, учитывающая диффузию и конвекцию компонентов в паровой фазе для горизонтального расположения реактора. При этом основное внимание было уделено влиянию изменений состава пара на скорость роста и критические условия устойчивости фронта кристаллизации.

Целью настоящей работы является анализ изменений паровой фазы по длине реактора для практически перспективного вертикального варианта метода Маркова – Давыдова на основе модели, учитывающей диффузию и термодиффузию компонентов.

Для выращивания кристаллов использовался реактор, в котором источник находился выше растущего кристалла /2/. Компонентами паровой фазы являлись металл (М), металлоид ( $X_2$ ) и инертный газ (Не). Общее давление в реакторе составляло  $10^5$  Па и было постоянно по длине реактора.

Парциальные давления  $M$  и  $X_2$  при температурах выращивания составляли  $\sim 10^3$  Па, и поэтому в расчетах учитывались лишь коэффициенты взаимной диффузии (КВД) систем  $M$ -He и  $X_2$ -He. Предполагалось, что КВД постоянны в указанных диапазонах температур.

Лимитирующей стадией процесса выращивания кристаллов являлся массоперенос в паровой фазе [2] благодаря диффузии и термодиффузии. Стационарное уравнение переноса  $i$ -го компонента ( $i = M, X_2$ ) в рассматриваемом случае имеет вид:

$$J_i = - (D_i/RT) (\text{grad } P_i + \sigma P_i \text{ grad } T), \quad (1)$$

где  $J_i$  — поток  $i$ -го компонента;  $D_i$  — КВД системы компонент — гелий;  $P_i$  — парциальное давление компонента;  $\sigma$  — коэффициент Соре, характеризующий вклад термодиффузии. Поскольку осаждения материала на стенках реактора между источником и растущим кристаллом не происходит, предполагалось, что поток компонента не зависит от расстояния до источника. Для решения уравнения (1) температурный профиль на участке переноса аппроксимировался линейной функцией

$$T = T_0 - \gamma x, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — средний осевой градиент температуры на участке переноса;  $T_0$  — температура на фронте испарения  $x = 0$ ;  $x$  — координата по оси реактора.

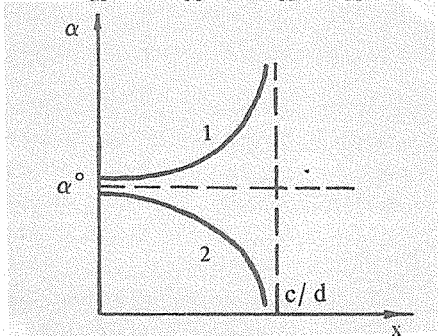
С учетом  $P_i(0) = P_i^0$  и малости величины  $\sigma$  решение уравнения (1) имеет вид:

$$P_i(x) = P_i^0 - (J_i RT_0 / D_i - P_i^0 \sigma \gamma) x. \quad (3)$$

Отношение парциальных давлений компонентов  $a$  будет равно:

$$a = P_M / P_{X_2} = (a - bx) / (c - dx), \quad (4)$$

где  $a = P_M^0$ ;  $b = J_M RT_0 / D_M - P_M^0 \sigma \gamma$ ;  $c = P_{X_2}^0$ ;  $d = J_{X_2} RT_0 / D_{X_2} - P_{X_2}^0 \sigma \gamma$ .



Р и с. 1. Изменение отношения парциальных давлений компонентов  $a$  по длине реактора: 1 — при  $a^0 > a_K^0$ ; 2 — при  $a^0 < a_K^0$ .

Исходные данные для расчета зависимости  
 $a(x)$  для CdS и ZnSe

| Соединение | $J_M$ ,<br>$10^7$ моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup> | $D_M$ ,<br>см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> | $D_{X_2}$ ,<br>см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> | $\gamma$ ,<br>К·см <sup>-1</sup> | $a_K^0$ |
|------------|--|---|---|----------------------------------|---------|
| CdS        | 2,4  | 19,0  | 17,2  | 13                               | 1,8     |
| ZnSe       | 1,8  | 22,2  | 18,4  | 8                                | 1,7     |

Таблица 2

Отношение парциальных давлений металла и металлоида  
на расстоянии 9 см от источника для различных значений  $a^0$

| Соединение | $a^0$ |      |      |      |      |
|------------|-------|------|------|------|------|
|            | 1,0   | 1,5  | 2,0  | 2,5  | 3,0  |
| CdS        | 0,91  | 1,46 | 2,05 | 2,67 | 3,30 |
| ZnSe       | 0,70  | 1,40 | 2,20 | 3,30 | 4,71 |

Анализ выражения (4) показывает, что если  $a^0 = a/c$  превышает величину  $b/d$  или, что то же,  $a^0 > a_K^0 = J_M D_{X_2} / J_{X_2} D_M$ , отношение парциальных давлений металла и металлоида должно увеличиваться по мере удаления от источника (кривая 1, рис. 1).

Конкретные зависимости вида (4) были рассчитаны для реальных условий выращивания кристаллов CdS и ZnSe при различных значениях  $a^0$ . КВД рассчитывали по методике [4]. В табл. 1 представлены экспериментально определенные величины  $J_M$  и  $\gamma$ , а также расчетные  $D_M$ ,  $D_{X_2}$  и  $a_K^0$ . Величина  $a_K^0$  рассчитывалась в предположении  $J_M / J_{X_2} \approx 2$ . Значение коэффициента Соре принимали равным  $10^{-4}$  К<sup>-1</sup> / 5/. Для рассматриваемых ростовых условий (температура более 1300 К,  $\gamma \sim 8 \div 13$  К/см) вклад термодиффузии в изменение давления компонентов, как оказалось, составляет  $\sim 1\%$  для ZnSe и

~ 10% для CdS. Влияние термодиффузии существенно возрастает при увеличении градиента и уменьшении абсолютного значения температуры.

Расчетные значения  $a$  на расстоянии 9 см от источника приведены в табл. 2, из которой видно, что изменения  $a(x)$  существенно увеличиваются по мере отклонения  $a^0$  от значения  $a^0 = 2$ , соответствующего равновесным условиям. Поскольку состав материала, загружаемого в источник, в общем случае не соответствует равновесному при температуре источника, отклонение от равновесного значения будет увеличиваться с увеличением расстояния от источника (т.к.  $a_{\text{к}}^0 \approx 2$ ). Изменения  $a$  на расстоянии 9 см для источника равновесного состава составляют 2,5% для CdS и 10% для ZnSe. Избыточный компонент может накапливаться перед фронтом кристаллизации, и в реальных условиях эксперимента  $a$  может сильно увеличиваться /3/. Изменение отношения парциальных давлений металла и металлоида по длине реактора следует, по-видимому, рассматривать как одну из возможных причин экспериментально наблюдаемых различий в свойствах кристаллов CdS и ZnSe, выращенных на разных расстояниях от источника. Например, удельное сопротивление кристаллов CdS, выращенных на расстоянии 4,5 ÷ 5,5 и 8,0 ÷ 9,0 см от источника, составило  $10^4 \div 10^5$  и  $1 \div 10$  Ом·см соответственно.

Поступила в редакцию 1 февраля 1985 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Георгобидани А.Н. УФН, 113, 129 (1974).
2. Марков Е.В., Давыдов А.А. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 7, 575 (1971).
3. Factor M.M., Garret I., Neckingbottom R. J. Crist. Growth, 9, 3 (1971).
4. Гурченко Г.А. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 16, 2099 (1980).
5. Крапухин В.В. и др. В кн. "Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов". М., Metallургия, 1982, с. 44.