

## ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ КОНГРУЭНТНО ИСПАРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ $A_{II}B_{VI}$

**Н.Д. АХМЕД-ЗАДЕ, М.Ю. СЕИДОВ**

*Институт Физики АН Азербайджана*

*370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

В работе сделана успешная попытка сравнения температурного интервала конгруэнтно испаряющегося состава соединения на теоретической кривой зависимости состава конденсата от температуры с экспериментальной кривой температурной зависимости парциальных давлений паров элементов, составляющих диссоциирующее соединение.

Показано, что для селенида цинка этот интервал составляет 1190-1230 К.

Современное состояние техники получения монокристаллов и слоев высокочистых соединений  $A_{II}B_{VI}$  из паровой фазы требует воспроизводимого получения таких соединений, в которых концентрация примесей и дефектов, создающих локальные состояния внутри запрещенной зоны полупроводников, была бы минимизирована [1].

Фактически эта проблема имеет два аспекта: первичное "загрязнение" полупроводника происходит одним из компонентов в сверхстехиометрических количествах, вторичное его загрязнение - вследствие того, что при росте кристаллов и слоев из шихты с нарушенной стехиометрией, с помощью парогазовой технологии коэффициенты распределения многих примесей изменяются в неблагоприятном направлении [2].

Из анализа фазовых диаграмм равновесия большинства изученных соединений следует, что при каждой температуре существуют строго определённые значения парциальных давлений, при которых достигается стехиометрический рост. При любых вариациях параметров стехиометрическое соотношение между вакансиями и междоузлиями в соответствующей подрешётке нарушается; при сверхкритических соотношениях нарушается также общее условие компенсации.

Потому совершенно очевидно, что для выращивания высококачественных монокристаллов и слоев из паровой фазы необходимо использование в качестве источника пара шихты конгруэнтно испаряющегося состава [3,4]. Для большинства случаев температурный интервал существования конгруэнтно испаряющейся шихты удается определить расчетным путем, используя метод констант химического равновесия (К.Х.Р.).

Приведём анализ расчёта для соединения селенида цинка, при этом основные подходы и методология расчёта, справедливы и для других соединений группы  $A_{II}B_{VI}$ . Из литературных данных [2] известно, что основными дефектами в селениде цинка являются однократно и двукратно ионизованные вакансии цинка и селена:

$V_{Zn}^{--}, V_{Zn}^-, V_{Se}^{++}, V_{Se}^+$ . Эти вакансии можно выразить через соответствующие константы образования реакции:

$$K_{V_{Zn}^-} = K_1 = \frac{[V_{Zn}^-]}{n} P_{Zn}$$

отсюда

$$V_{Zn}^- = \frac{K_1 n}{P_{Zn}}$$

Здесь  $K_{V_{Zn}^-}$  - константа образования однократно ионизованной вакансии цинка,  $n$  - концентрация.  $P_{Zn}$  - парциальное давление цинка. Аналогично расписываются уравнения образования  $V_{Zn}^{--}, V_{Se}^{++}, V_{Se}^+$ . Равновесие между дырками и электронами выражается через константы равновесия классическим уравнением  $n p = K^2$ ;  $n$  и  $p$  - концентрации электронов и дырок соответственно,  $K$  - константа равновесия. Все эти уравнения (точнее пять уравнений) объединяются с помощью уравнения, описывающего условие электронейтральности в полупроводниках:

$$n + V_{Zn}^- + 2V_{Zn}^{--} = p + V_{Se}^+ + 2V_{Se}^{++}$$

Выражая вакансии через соответствующие константы образования, взятые из предыдущих уравнений, после преобразований получаем уравнение:

$$A_1 n^3 + 2A_2 n^4 - A_3 n - 2A_4 = 0$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A_1 = \frac{P_{Zn} + K}{P_{Zn}}, \quad A_2 = \frac{K_2}{P_{Zn}},$$

$$A_3 = P_{Zn} \left( \frac{K_5^2}{P_{Zn}} + K_3 \right), \quad A_4 = K_4 P_{Zn},$$

а парциальные давления явно зависят от  $T$ .

Это уравнение решается на ЭВМ известной методикой Ньютона-Рапсона. Подставляя полученные решения в уравнения для концентраций точечных дефектов и парциальных давлений, получаем кривые зависимостей состава пара от температуры для трёх соотношений концентраций элементов соединения (Рис.1). Из рисунка видно, что температурный интервал соответствующий конгруэнтно испаряющемуся составу (кривая 1) лежит в области 1190-1230 К.

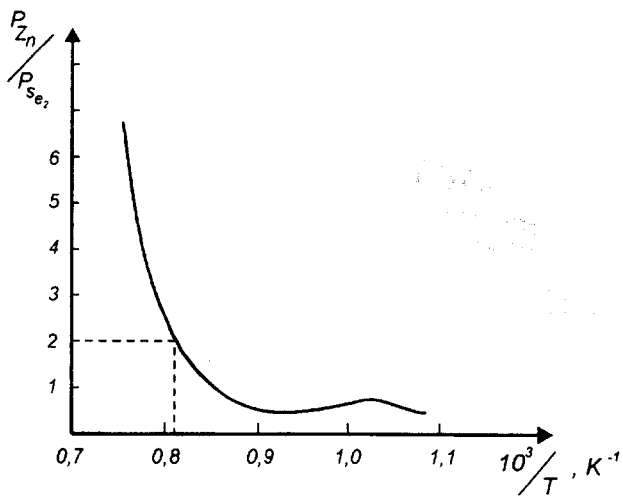


Рис. 1. Расчетные кривые зависимостей состава пара от температуры для 3-х соотношений концентрации компонентов: I.  $n_{Zn}:n_{Se}=1$ , II.  $n_{Zn}:n_{Se}=0.1$ , III.  $n_{Zn}:n_{Se}=10$ .

Проведённые ранее исследования по измерению температурной зависимости парциальных давлений паров компонентов селенида цинка над нагретым соединением методом оптического поглощения паров компонентов [5] показали хорошее согласие между температурной областью конгруэнтно испаряющегося состава на экспериментальной кривой Рис.2 (на рисунке отмечено пунктиром точка  $P_{Zn}/P_{Se}$ , где  $P_{осм}=P_{мин}$ ) с расчётным температурным интервалом рис.1, кривая 1. Экспериментальные данные по определению температурного интервала

существования конгруэнтно испаряющегося состава для других соединений группы  $A_{II}B_{VI}$  были сделаны в работах [6,7]. Сравнение температурных интервалов конгруэнтно испаряющегося состава, найденных экспериментальным путём для других соединений  $A_{II}B_{VI}$  с расчётными даёт хорошее согласие.

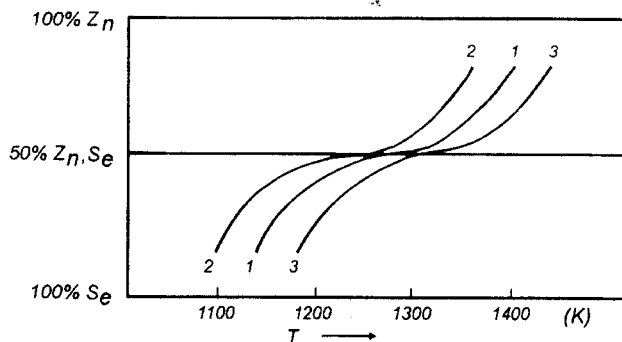


Рис. 2. Температурная зависимость отношений парциальных давлений цинка и селена над сублимирующим соединением.

Таким образом, предложенная методика расчёта температуры конгруэнтно испаряющегося состава позволяет, не прибегая к дополнительным экспериментальным исследованиям, определить температурные и кинетические условия получения высокочистых соединений  $A_{II}B_{VI}$ , а также оптимизировать процессы получения как поликристаллического, так и монокристаллического материала этих соединений стехиометрического состава из парогазовой фазы.

[1] Fujita, Sherio Kawakami, Yoichi, Shigeo. J. Cryst. Growth., 1996, № 164, pp. 196-201.  
 [2] Физика и химия соединений  $A_{II}B_{VI}$ . Под ред. С.А. Медведева, М., "Мир", 1970, с. 624. (перевод с англ.)  
 [3] В.Н. Мартынов, Н.Д. Ахмед-заде, А.И. Соловьев, М.Б. Славин. Способ получения легковозгоняющихся соединений  $A_{II}B_{VI}$ . Авторское свидетельство №1077342, Бюлл., изобр. №8, 1984.  
 [4] В.Н. Мартынов, Н.Д. Ахмед-заде, М.Б. Славин, А.Н. Соловьев, С.П. Кобелева. Электронная промышленность, 1982, №6, с. 55-57.

[5] С.А. Медведев, В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева, Н.Д. Ахмед-заде. Электронная техника, сер. "Материалы", 1984, вып.11, с.87-89.  
 [6] И.В. Корнеева, А.З. Беляев, А.В. Новоселова. Журнал неорганической химии, 1960, № 1, с.5-7.  
 [7] З.П. Шогенов. Теоретические и экспериментальные исследования глубокой очистки теллурида кадмия - Автореферат диссертации на соискании ученой степени кандидата тех. наук, Москва, МИСиС, 1979.

N.D. Əhməd-zade, M.Yu. Seidov

## KONGRUENT BUXARLANAN $A_{II}B_{VI}$ BİRLƏŞMƏLƏRİN BUXARLANMASI VƏ KONDENSASIYASI

Məqalədə kongruent buxarlanan tərkibin kondensatın tərkibinin temperaturdan asılılığı nəzəri əyrisi ilə parçalanan birləşmə əmələ gətirən buxarlanma elementlərin parsial təzyiqinin eksperimental temperatur əyrisinin temperatur intervalını müğayisə etmək üçün uğurlu cəhd edilmişdir.

Selenid Sink üçün bu intervalın 1190-1230 K olduğu qəstərilmişdir.

N.D. Achmed-zade, M.Yu. Seidov

## EVAPORATION AND CONDENSATION OF CONGRUENT EVAPORATED COMPOUNDS $A_{II}B_{VI}$

At present work it has been made successfully attempt of comparison of temperature interval of congruent evaporated compounds on the theoretical curve of dependence composition of condensate on temperature with the experimental curve of temperature dependence of partial pressure of steam of elements composition dissociation of compounds.

It has been showed, that this interval for ZnSe is 1190-1200.

Дата поступления: 24.09.98

Редактор: Р.Б. Шафизаде