

УДК 539.2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СКОПЛЕНИЙ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ, МЕТОДОМ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

А. Н. Морозов, В. Т. Бублик

Методом измерения интегрального диффузного рассеяния рентгеновских лучей на двухкристальном спектрометре в брэгговской геометрии исследованы микродефекты в монокристаллах GaAs, легированных Si. Установлено, что в кристаллах, легированных до уровня $\sim 3 \cdot 10^{18}$ ат·см⁻³, основными микродефектами являются кластеры собственных междоузельных атомов размером 0.1—0.4 мкм. На линеаризованной угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния I монокристаллами GaAs, легированными Si до уровня выше $3 \cdot 10^{18}$ ат·см⁻³, обнаружены два излома и не наблюдавшийся ранее участок зависимости $I \sim (\Delta\theta)^{-3}$, который связан с преобладанием в этих кристаллах дислокационных петель внедренного типа с радиусом ~ 0.5 мкм.

* По мере совершенствования технологии мало- и бездислокационных кристаллов арсенида галлия все большее внимание исследователей привлекает проблема получения монокристаллов без микродефектов или с микродефектами заданного типа [1]. До настоящего времени исследования микродефектов в арсениде галлия были ограничены применением методов металлографии и электронной микроскопии [1, 2]. Ниже приводятся результаты исследования микродефектов в арсениде галлия, легированном кремнием, методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ).

Несмотря на достаточно хорошо разработанную теорию метода ДРРЛ [3], этот метод хорошо зарекомендовал себя лишь при экспериментальном исследовании первичных радиационных дефектов и микродефектов в облученных металлах и металлических сплавах. Исследования этим методом полупроводников ограничиваются в основном изучением микродефектов в монокристаллах Ge и Si.

1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Измерения интенсивности ДРРЛ проводили в интегральном режиме (с широко открытыми щелями счетчика) на двухкристальном спектрометре ДТС-1 в бездисперсионной схеме (n , $-n$). Для монохроматизации и беспщелевой коллимации рентгеновского излучения $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ использовали асимметричное — со скользящим падающим пучком — отражение (511) нелегированного малодислокационного монокристалла Ge, срезанного по плоскости (111). В качестве эталонного и исследуемого образцов использовали (111)-пластины Ge и GaAs:Si, вырезанные соответственно из того же, что и монохроматор, монокристалла Ge и из различных участков малодислокационного ($N_x \sim 1 \div 2 \cdot 10^2$ см⁻²) слитка GaAs:Si, выращенного методом горизонтальной направленной кристаллизации (см. таблицу).

Измерения ДРРЛ проводили вокруг узла (333). Проведенный в работе [4] анализ показывает, что благодаря близости атомных номеров Ge ($z=32$), Ga ($z=31$) и As ($z=33$) и интенсивностей теплового диффузного рассеяния германием и арсенидом галлия в качестве эталонного образца при измерении дополнительной связанной с дефектами интенсивности ДРРЛ монокристаллами GaAs : Si можно использовать совершенный монокристалл Ge.

2. Теория метода

Полученные на двухкристальном спектрометре узкие кривые качания (333) GaAs : Si (~ 5 с) позволяют отнести исследованные в настоящей работе кристаллы к слабоискаженным ($2M \ll 1$, где M — фактор Дебая—Валлера статических смещений [3]), т. е. к кристаллам, содержащим малые концентрации дефектов первого класса по классификации Кривоглаза [3]. Несмотря на то что в среднем кристаллы GaAs : Si искажены

Результаты исследований образцов GaAs : Si

Концентрация носителей заряда n , см ⁻³	Микродефекты по результатам металлографических исследований	Тип микродефектов по результатам исследования методом ДРРЛ	Средний размер микродефектов, мкм
$1.1 \cdot 10^{18}$	Не выявляются	Кластеры междоузельных атомов	0.11
$2.2 \cdot 10^{18}$	То же	То же	0.37
$4.8 \cdot 10^{18}$	Выявляются	Дислокационные петли с вектором Бюргерса $b = a/2 \langle 110 \rangle$	0.54

слабо, локальные статические смещения атомов решетки матрицы вблизи дефектов могут быть при этом как малыми $|H\mathbf{U}_{\max}| \ll 1$, как в случае сферического кластера точечных дефектов или области повышенной концентрации этих дефектов, так и большими $|H\mathbf{U}_{\max}| \gg 1$, как в случае дислокационных петель, включений второй фазы; H , \mathbf{U}_{\max} — векторы обратной решетки и максимального статического смещения атомов решетки матрицы вблизи дефекта.

1) Дифференциальная интенсивность ДРРЛ от сферически кластеров точечных дефектов при наличии резкой границы между кластером и матрицей ($H\mathbf{U}_{\max} \ll 1$). Согласно [3], в предположении некоторого распределения кластеров по размерам и изотропного распределения интенсивности ДРРЛ вокруг узла обратной решетки выражение для интенсивности ДРРЛ в единицах рассеяния одним электроном в расчете на один атом решетки матрицы принимает вид

$$I(q) = A \begin{cases} q^{-2}, & q < R_0^{-1}, \\ (R_0^2 q^4)^{-1}, & q > R_0^{-1}, \end{cases} \quad (1a)$$

$$(16)$$

$$A = N_0 n_0^2 |F_{\mathbf{H}}|^2 \Gamma^2 (\Delta V/V)^2 H^2, \quad (2)$$

где N_0 — атомная доля кластеров в кристалле; n_0 — количество точечных дефектов в одном кластере; R_0 — радиус кластера; $\Delta V/V$ — относительное изменение объема при замещении узла решетки матрицы точечным дефектом; q — отклонение от \mathbf{H} ; $F_{\mathbf{H}}$ — структурная амплитуда решетки матрицы в расчете на один атом; $\Gamma = (1 + \nu)/3(1 - \nu)$; ν — коэффициент Пуассона. Выражение (1a) соответствует так называемому хуановскому рассеянию $I(q) \sim q^{-2}$, а (16) — асимптотическому рассеянию Стокса—Вильсона $I(q) \sim q^{-4}$. Согласно [3], в угловой области $q \gg R^{-1}$ интенсив-

ность ДРРЛ от кластеров при заданном значении q с ростом размеров кластеров убывает

$$I(q) \sim 1/R_0. \quad (3)$$

2) Дифференциальная интенсивность ДРРЛ от дислокационных петель ($HU_{\max} \geq 1$). Согласно [3, 5, 6], интенсивность ДРРЛ от дислокационных петель дается выражением

$$I(q) = N_L |F_H|^2 V^{-1} \begin{cases} Pb^2 R_L^4 H^2 q^{-2}, & q < \pi R_L^{-1} (Hb)^{-1/2} [3], \\ bR_1^2 H q^{-4}, & \pi R_L^{-1} (Hb)^{-1/2} < q < R_L^{-1} Hb [3], \\ b^2 R_L H^2 q^{-5}, & q > R_L^{-1} Hb [5, 6], \end{cases} \quad (4a)$$

$$(4b)$$

$$(4b)$$

где N_L — атомная доля дислокационных петель; R_L — их радиус; b — абсолютная величина вектора Бюргерса; V — средний объем атомов в решетке матрицы; P — постоянная, зависящая от ориентации петель и их векторов Бюргерса. Выражение (4а) является аналогом выражения (1а) для хуановского рассеяния, а (4б) — аналогом асимптотического рассеяния Стокса—Вильсона. Выражение (4в) получено в [5, 6] путем рассмотрения ДРРЛ от атомов, находящихся на расстоянии $\sim R_L$ от петли, и замены ее дислокационной линией прямолинейными сегментами. Заметим также, что наличие в обратном пространстве области, где интенсивность ДРРЛ меняется в соответствии с (4в), т. е. $I(q) \sim q^{-5}$, характерно только для рассеяния от дислокационных петель. При этом интенсивность ДРРЛ от петель при любых q , заданных неравенством $q \ll H$, с ростом радиуса петель возрастает по степенному закону

$$I(q) \sim R_L^k, \quad (5)$$

где значение постоянной k определяется неравенством $1 \leq k \leq 4$ и конкретными значениями R_L и b (4а)—(4в).

3) Интегральная интенсивность ДРРЛ от микродефектов. Основы теории измерения и анализа интенсивности ДРРЛ от микродефектов на двухкристальном спектрометре изложены в работах [5-7]. Однако учет более строгой теории дифференциального (в точке обратного пространства) ДРРЛ [3] позволяет не только уточнить извлекаемые из интегральной интенсивности ДРРЛ значения размеров микродефектов, но и различить их по типу, а в случае дислокационных петель оценить вектор Бюргерса.

При измерении интенсивности ДРРЛ в режиме регистрации кривой качания (при широко открытой и неподвижной щели счетчика) регистрируется интенсивность, соответствующая всем точкам обратного пространства q , которые удовлетворяют равенству $q = \sqrt{q_0^2 + q_1^2}$, где вектор q_1 ($0 \leq q_1 < \infty$) принадлежит касательной плоскости, проведенной к сфере Эвальда в точке q_0 , являющейся кратчайшим расстоянием от узла обратной решетки до сферы Эвальда при заданном угловом отклонении положения кристалла от точного брэгговского θ_B

$$q_0 = H \cos \theta \Delta \theta. \quad (6)$$

Интегральная интенсивность ДРРЛ и ее зависимость от q_0 будут определяться вычисляемым в цилиндрических координатах интегралом по q_1

$$\int_0^{\infty} \frac{q_d^{m-2} q_1 dq_1}{(q_1^2 + q_0^2)^{m/2}}, \quad (7)$$

где m — показатель степени в зависимости дифференциальной интенсивности от q ($I(q) \sim q^{-m}$; см. (1) и (4)), а величина вектора q_d дается выражением

$$q_d = \begin{cases} R_0^{-1} \text{ для любых } q_0 \text{ в случае кластеров,} \\ \pi (R_L \sqrt{Hb})^{-1}, q_0 < R_L^{-1} Hb \\ R_L^{-1} Hb, q_0 > R_L^{-1} Hb \end{cases} \text{ для дислокационных петель.} \quad (8)$$

Интегрирование (7) в области (1а) или (4а) с учетом «хвоста» интенсивности от области (1б) или (4б) дает

$$\int_0^{\sqrt{q_d^2 - q_0^2}} \frac{q_1 dq_1}{q_0^2 + q_1^2} + \int_{\sqrt{q_d^2 - q_0^2}}^{\infty} \frac{q_d^2 q_1 dq_1}{q_0^2 + q_1^2} = \ln (q_d e^{1/2} q_0^{-1}). \quad (9)$$

Аналогично зависимости интегральной интенсивности ДРРЛ от q_0 в области (1б), (4б) или (4в) даются выражениями $I(q_0) \sim (q_d^2/2q_0^2)$ или $I(q_0) \sim (q_d^2/3q_0^2)$ соответственно. В результате имеем

$$I(q_0) \sim \begin{cases} \ln (q_d e^{1/2} / q_0) & \text{при } q_0 < q_d \\ (q_d^2/2q_0^2) & \left\{ \begin{array}{l} \text{при } q_0 > q_d \\ \text{при } \pi (R_L \sqrt{Hb})^{-1} < q_0 < R_L^{-1} Hb \end{array} \right\} \\ (q_d^2/3q_0^2) & \text{при } q_0 > R_L^{-1} Hb \end{cases} \begin{array}{l} \text{для кластеров,} \\ \text{для дислокационных} \\ \text{петель.} \end{array} \quad \begin{array}{l} (10a) \\ (10b) \\ (10в) \end{array}$$

3. Результаты и обсуждение

Результаты измерений интегральной интенсивности ДРРЛ монокристаллами Ge и GaAs : Si показаны на рис. 1—3. Из рис. 1 следует, что во всех образцах GaAs : Si (см. таблицу) с различным содержанием ле-

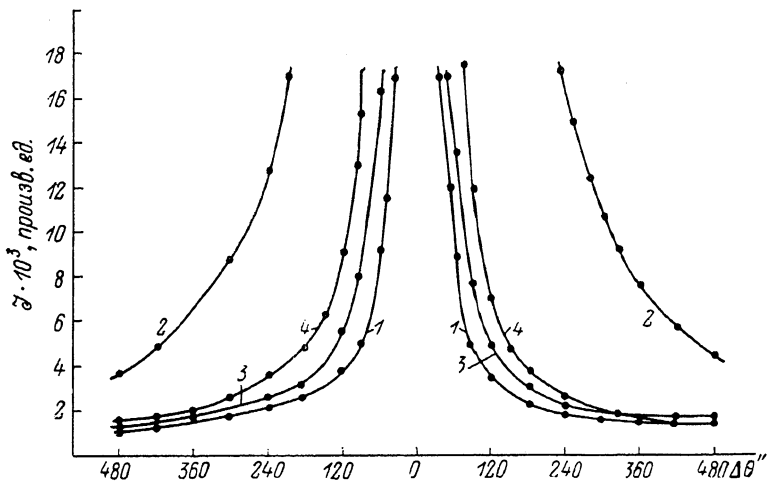


Рис. 1. Угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей вокруг узла (333) вдоль направления, перпендикулярного $\langle 111 \rangle$, в монокристаллах Ge (1) и GaAs : Si с концентрацией носителей заряда $1.1 \cdot 10^{18}$ (2), $2.2 \cdot 10^{18}$ (3) и $4.8 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ (4).

гирующей примеси наблюдается дополнительная по сравнению с германиевым эталоном интенсивность диффузного рассеяния. При пренебрежимо малой плотности дислокаций в кристаллах это дает основание предположить наличие микродефектов во всех образцах.

1) Определение типа микродефектов. Для установления типа микродефектов кластеров, дислокационных петель и т. д. наиболее существенным является анализ интенсивности ДРРЛ в координатах $\ln I(q_0) = f(\ln(\Delta\theta))$. Для выделения симметричной части интенсивности ДРРЛ, угловая зависимость которой описывается выражениями (1)—(5) и (10), интенсивность $I(q_0)$ определяли из рис. 1 как $I(q_0) =$

$= 1/2 (I(+\Delta\theta) + I(-\Delta\theta))$. Из рис. 3 видно, что если на зависимости $\ln I(q_0) = f(\ln(\Delta\theta))$ для образцов с концентрацией носителей $n = 1.1 \times 10^{18}$ и $2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наблюдается один прямолинейный участок с наклоном $\text{tg } \alpha_{1,2} = -2$, то на кривой, построенной для образца с концентрацией электронов $4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, наблюдаются два прямолинейных участка с наклонами $\text{tg } \alpha_3 = -2$ и $\text{tg } \alpha'_3 = -3$. Таким образом, можно полагать, что основными микродефектами, а точнее, микродефектами, дающими доминирующий вклад в интенсивность ДРРЛ в образце арсенида галлия с концентрацией электронов $n = 4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, являются дислокационные петли. Характерная асимметрия интенсивности ДРРЛ в области $q_0 < \pi R_L^{-1} (Hb)^{-1/2}$

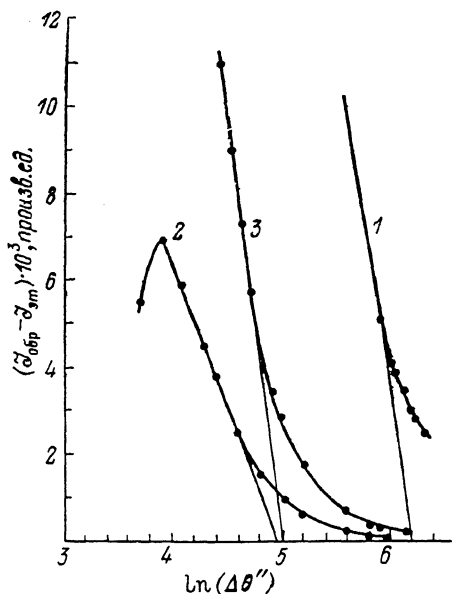


Рис. 2. Зависимость дополнительной (по сравнению с эталоном Ge) интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллами GaAs : Si от логарифма углового отклонения кристалла от точного брэгговского положения.

1 — $n = 1.1 \cdot 10^{18}$, 2 — $2.2 \cdot 10^{18}$, 3 — $4.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

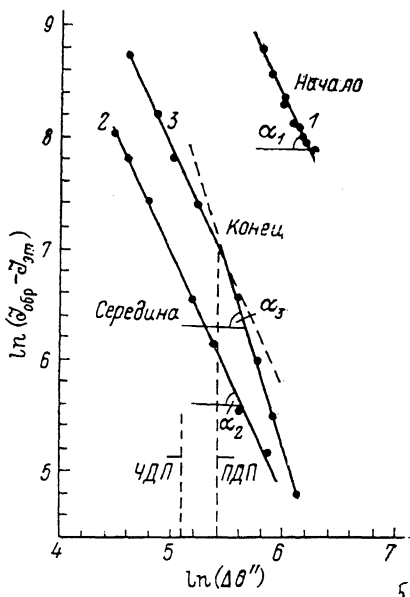


Рис. 3. Построенная в логарифмических координатах угловая зависимость интегральной интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей на статических смещениях в монокристаллах GaAs : Si.

1 — $n = 1.1 \cdot 10^{18}$, 2 — $2.2 \cdot 10^{18}$, 3 — $4.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. $\text{tg } \alpha_1 \approx 2.1$, $\text{tg } \alpha_2 \approx 2.0$, $\text{tg } \alpha_3 \approx 2.0$, $\text{tg } \alpha'_3 \approx 3.0$.

свидетельствует о том, что речь идет о дислокационных петлях внедренного типа.

Как будет видно из п. 2 данного раздела, если основной вклад в интегральную интенсивность ДРРЛ монокристаллами GaAs : Si обусловлен дислокационными петлями с векторами Бюргера $b = a/2 \langle 110 \rangle$ или $b = a/3 \langle 111 \rangle$, характерными для дислокационных петель в GaAs : Si [4], то на прямолинейном участке кривой $\ln I(q_0) = f(\ln(\Delta\theta))$ в области $\ln(\Delta\theta, \text{с}) \approx 5.5$ вокруг узла (333) должен наблюдаться излом, описываемый неравенствами (10б) и (10в). Поэтому есть основания полагать, что в образцах GaAs : Si с концентрацией носителей $n = 1.1$ и $2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ основными микродефектами являются кластеры междоузельных атомов. Серьезным аргументом в пользу этого предположения является тот факт, что в области $q_0 > R_0^{-1}$ при некотором фиксированном значении q_0 интенсивность во втором образце по сравнению с первым падает с одновременным увеличением размеров микродефектов (см. ниже), что удовлетворяет закономерности (3), справедливой только для дефектов с малыми локальными искажениями. Для дефектов, отличных от областей повышенной концентрации дефектов, выполняется условие (5).

2) Определение размеров микродефектов и векторов Бюргерса дислокационных петель. Из выражения (10а) следует, что при $q_0 = q_d e^{1/2}$ интенсивность ДРРЛ в области значений $q_0 < q_d$ обращается в нуль. Это позволяет определить размеры кластеров точечных дефектов и дислокационных петель по формулам

$$R_0 = e^{1/2} (q_0(0))^{-1} \quad \text{для кластеров,} \quad (11a)$$

$$R_L = e^{1/2} (q_0(0))^{-1} \pi (Hb)^{-1/2} \quad \text{для дислокационных петель.} \quad (11b)$$

Здесь $q_0(0)$ — абсцисса точки пересечения прямой $I(q_0) = f(\ln(q_0))$ с горизонтальной осью координат (рис. 3). Если размеры кластеров точечных дефектов можно определить непосредственно из выражения (11а) (см. таблицу), то для определения радиуса дислокационных петель необходимо знать абсолютную величину вектора Бюргерса. (В методике, разработанной в работах [5-7], множитель $\pi(Hb)^{-1/2}$ опускается, т. е. фактически предполагается, что $\pi(Hb)^{-1/2} = 1$). В решетке сфалерита наблюдаются дислокационные петли с векторами Бюргерса $b = a/2 \langle 110 \rangle$ и $b = a/3 \langle 111 \rangle$. Из выражений (10б) и (10в) и рис. 2 следует, что излом прямолинейного участка зависимости $\ln I(q_0) = f(\ln(\Delta\theta))$ должен наблюдаться в точке $q_0 = R_L^{-1} Hb$. Подставляя поочередно в (11б) абсолютные значения двух возможных векторов Бюргерса, получаем, что при $b = a/2 \langle 110 \rangle$ точка излома соответствует $\ln(\Delta\theta, c) = 5.4$, а при $b = a/3 \langle 111 \rangle$ — $\ln(\Delta\theta, c) = 5.1$. Из рис. 2 хорошо видно, что лучшее совпадение экспериментального и расчетного значений точки излома наблюдается для вектора Бюргерса $b = a/2 \langle 110 \rangle$. Значение радиуса R_L для петли с таким вектором Бюргерса составляет 0.54 мкм.

3) Сравнение полученных результатов с данными металлографических и электронно-микроскопических исследований. В работах [1, 2] установлено, что микродефекты в выращенных кристаллах GaAs : Si выявляются методами металлографии и просвечивающей электронной микроскопии, начиная с концентрации носителей заряда $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Известно, что выявляемые металлографически и электронно-микроскопически микродефекты в GaAs : Si представляют собой дислокационные петли, лежащие в плоскостях $\{111\}$ и $\{110\}$ с векторами Бюргерса $b = a/3 \{111\}$ и $b = a/2 \langle 110 \rangle$ соответственно [1, 2]. Согласно [2, 3], эти дислокационные петли первоначально образуются в плоскостях $\{111\}$ в виде двух слоев, составленных из пар междоузельных атомов As_i и Ga_i соответственно, а затем переориентируются в плоскости $\{110\}$. В работе [4] сделано также предположение о том, что при относительно малом содержании примеси ($n < 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) концентрация образовавшихся на начальной стадии распада междоузельных атомов Ga_i оказывается недостаточной для образования петель и микродефекты существуют в кристаллах в виде «облаков» точечных дефектов, которые не выявляются селективным травлением или просвечивающей электронной микроскопией. Таким образом, микродефекты, выявляемые в настоящей работе металлографически (см. таблицу), являются дислокационными петлями внедренного типа с радиусом ~ 0.5 мкм. Это значение радиуса петель хорошо совпадает с результатами определения размеров петель методами просвечивающей микроскопии [2]. Можно полагать также, что кластеры точечных дефектов представляют собой локальные области кристалла размером 0.1—0.4 мкм, сильно обогащенные собственными междоузельными атомами, и травлением практически не выявляются. Процесс «захлопывания» кластеров точечных дефектов в дислокационные петли сильно стимулируется ростом уровня легирования кристалла донорной примесью. Это обусловлено, по-видимому, тем, что образование дислокационных петель лимитируется подводом к кластерам междоузельных атомов галлия [1]. Поэтому при увеличении уровня легирования, тогда одновременно со сдвигом области гомогенности GaAs в сторону избытка мышьяка происходит сужение низкотемпературных границ области гомогенности GaAs, наблюдаются повышение

температуры начала распада твердого раствора Ga в GaAs и рост концентрации междоузельных атомов Ga, [8].

Итак, установлено, что основными микродефектами в монокристаллах GaAs : Si, легированных до уровня, не превышающего $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, являются кластеры точечных дефектов, представляющие собой локальные области кристалла, сильно обогащенные собственными междоузельными атомами. Кластеры искажают решетку матрицы GaAs незначительно, так что максимальное статическое смещение атомов вблизи дефекта не превышает 0.01 нм. Вблизи или внутри кластера разрыва межатомных связей не происходит, поэтому кластеры плохо выявляются методами металлографии. Средние размеры кластеров в монокристаллах GaAs : Si с концентрацией носителей заряда $n=1 \div 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ равны 0.1—0.4 мкм.

Угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния монокристаллом GaAs, легированным Si до концентрации $n=4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, разбивается на три участка, в каждом из которых интенсивность ДРРЛ спадает как $I \sim -\ln(\Delta\theta)$, $\sim (\Delta\theta)^{-2}$ и $(\Delta\theta)^{-3}$, где $\Delta\theta$ — отклонение углового положения кристалла от точного брэгговского. Наличие не наблюдавшейся ранее области с $I \sim (\Delta\theta)^{-3}$ связано с преобладанием в кристаллах GaAs : Si с $n=4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дислокационных петель внедренного типа со средним радиусом ~ 0.5 мкм.

Предложена и реализована методика определения вектора Бюргерса дислокационных петель по точке перехода угловой зависимости интегральной интенсивности ДРРЛ из области $I \sim (\Delta\theta)^{-2}$ в область $I \sim (\Delta\theta)^{-3}$. Вектор Бюргерса дислокационных петель, наблюдаемых в монокристаллах GaAs : Si, равен $b=a/2 \langle 110 \rangle$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мильвидский М. Г., Калинин А. А., Марков А. В., Шершаков А. Н. Физика кристаллизации. Калинин: Изд-во КГУ, 1986. С. 3—11.
- [2] Chen R. T., Spitzer W. G. // J. Electron. Mater. 1981. V. 10. N 6. P. 1085—1129.
- [3] Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.
- [4] Fornari R., Franzosi C., Salviati G., Ferrari C., Ghezzi C. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 72. N 3. P. 717—725.
- [5] Dederichs P. H. // Phys. Rev. 1971. V. B4. N 4. P. 1041—1050.
- [6] Dederichs P. H. // J. Phys. 1973. V. F3. N 2. P. 471—496.
- [7] Larson B. C., Yong F. W. Jr. // Z. Naturforsch. 1973. V. 28a. P. 626—632.
- [8] Бублик В. Т., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. // Изв. вузов, физика. 1981. № 1. С. 7—22.

Московский
институт стали и сплавов
Москва

Поступило в Редакцию
20 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
5 декабря 1988 г.