

# Исследование влияния процесса геттерирования арсенида галлия на атомную структуру

© А.А. Вайполин, А.Т. Гореленок, В.Н. Мдивани, Э.А. Ильичев\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: algor@mail.loffe.ru

\* Федеральное государственное унитарное предприятие

Научно-исследовательский институт физических проблем им. А.Ф. Лукина,  
124460 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 25 мая 2006 г.)

В ходе исследования атомной структуры кристаллов арсенида галлия, геттерированных иттрием, не обнаружено изменений параметра элементарной ячейки и стандартных параметров, характеризующих статистические смещения атомов из идеальной позиции при комнатной температуре. Тем не менее исчезает эффект, наблюдаемый у обычных, не геттерированных кристаллов, вызываемый влиянием на фоновый спектр точечных дефектов.

PACS: 61.10.-i, 61.72.-y, 61.72.Ji

Ранее [1] были найдены тонкие специфические различия структурных параметров GaAs, полученного методом Чохральского (обычные кристаллы) и эпитаксиальным методом (газофазная эпитаксия). В настоящей работе исследованы кристаллы, полученные методом Чохральского, но геттерированные иттрием [2,3]. Геттерирование иттрием осуществлялось путем магнетронно-плазменного нанесения на одну или обе поверхности пластины GaAs тонких ( $\approx 1000 \text{ \AA}$ ) пленок Y, затем следовала термообработка таких структур при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение, как правило, 3 часов [2]. Эффект геттерирования носит объемный характер [3,4], который заключается в пространственном разделении собственных дефектов, в основном Ga<sub>As</sub> и As<sub>Ga</sub> [3], а также геттерировании элементов VI группы, в основном кислорода, с образованием окислов и халькогенидов. Масс-спектрометрические исследования геттерированного материала показали, что в твердой фазе иттрий, если и присутствует, то в концентрациях менее  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [4]. Что касается концентрации собственных дефектов, то как в материале, полученном методом Чохральского, так и в эпитаксиальном концентрации антисайт-дефектов, в основном Ga<sub>As</sub>, с двойным донорным уровнем 0.78 eV в запрещенной зоне (уровень EL2) составляет  $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . В геттерированном материале уровень EL2 исчезает, и вместо него появляется донорный уровень с энергией 0.2 eV с концентрацией на уровне  $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Это иллюстрирует табл. 1.

Для определения параметров структуры проведены рентгеновские дифрактометрические измерения на трех образцах геттерированных кристаллов, аналогичные проведенным в [1]. Величина параметра элементарной ячейки, как оказалось, совпадает с хорошо известными, публиковавшимися данными точных измерений, укладываясь у всех образцов в интервал  $5.6529 - 5.6531 \text{ \AA}$ . Для определения точных значений других параметров проведены дифрактометрические из-

мерения интенсивностей рентгеновских отражений в области значений  $\lambda^{-1} \sin \theta = 1.10 - 1.37 \text{ \AA}^{-1}$ , излучение MoK<sub>α1</sub>,  $H^2 = h^2 + k^2 + l^2 = 155 - 236$ . Для каждого из трех образцов получены одинаковые массивы экспериментальных структурных факторов  $F^2$  объемом по 77 независимых величин, где структурные факторы симметрично эквивалентных отражений усреднялись. Отражения разного знака ( $hkl, \bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ) считались неэквивалентными только при нечетных  $hkl$ . Переход от интегральных интенсивностей к структурным факторам проводился по известным формулам кинематической теории рассеяния. Вводились поправки на экстинкцию соответственно [6], хотя в указанной области отражений они невелики, а также на общий уровень величин  $|F|_{\text{exp}}$  посредством умножения их на нормирующий множитель  $MN$ . Последнее связано с конечной точностью привязки к абсолютной шкале и возможным захватом при измерении интегральной интенсивности рефлексов части теплового диффузного рассеяния.

На первом этапе принята стандартная модель структуры типа сфалерита: симметрия  $F\bar{4}3m$ , атомы в позициях 4: (a) 000 (Ga) и 4: (c) 1/4 1/4 1/4 (As); определяемые

**Таблица 1.** Данные релаксационной электронной спектроскопии глубоких уровней [5]

Параметр	До геттерирования	После геттерирования
$E_L, \text{eV}$	0.78	0.2
$N_t, \text{cm}^{-3}$	$(1-5)10^{14}$	$(1-3)10^{12}$
$S_t, \text{cm}^2$	$10^{-13} - 10^{-14}$	$10^{-16}$
$\tau, \mu\text{s}$	300	10–25

Примечание.  $E_L$  — энергия ионизации глубоких уровней;  $N_t$  — концентрация глубоких уровней;  $S_t$  — сечение захвата носителей на глубокий уровень;  $\tau$  — время жизни носителя на центре, создающем глубокий уровень  $E_t$  в запрещенной зоне. Степень заполнения глубоких уровней порядка 0.5–0.7. Точность определения энергии 0.05 eV.

Таблица 2. Параметры структуры разных групп образцов арсенида галлия

Гармоническая модель				Статистическая модель				
<i>MN</i>	$\beta_{Ga}$	$\beta_{As}$	<i>R</i> , %	<i>MN</i>	$\beta_{Ga}$	$\beta_{As}$	<i>R</i> , %	
1-й цикл расчетов								
<i>A</i>	0.983	0.005599	0.004716	0.621	0.983	0.004942	0.004710	0.489
<i>B</i>	0.995	0.005574	0.004717	0.780	0.995	0.004921	0.004713	0.619
<i>C</i>	0.994	0.005532	0.004676	0.725	0.994	0.004881	0.004676	0.505
2-й цикл расчетов								
<i>A</i>	1.0132	$\beta = 0.004649 \pm 0.000044$			1.0093	$\beta = 0.004667 \pm 0.000029$		
		0.005530	0.004648	0.619		0.004898	0.004666	0.478
<i>B</i>	1.0074	$\beta = 0.004678 \pm 0.000057$			1.0095	$\beta = 0.004696 \pm 0.000041$		
		0.005532	0.004678	0.782		0.004905	0.004696	0.611
<i>C</i>	1.0008	$\beta = 0.004672 \pm 0.000052$			0.9992	$\beta = 0.004681 \pm 0.000040$		
		0.005528	0.004672	0.723		0.004881	0.004681	0.595

*A* — геттерированные кристаллы, *B* — эпитаксиальные слои, *C* — обычные кристаллы. В 1-м цикле *MN* — средние по образцам данной группы.

структурные параметры — константы  $\beta$  температурного фактора  $\exp(-\beta H^2)$  атомов Ga и As. Последние ранее определялись, поэтому требуется только уточнение, которое и производилось методом наименьших квадратов (МНК). Неизвестные значения параметра, определяющего поправку на экстинкцию, и *MN* определялись путем варьирования. В качестве окончательных значений определяемых параметров принимались соответствующие минимальному значению фактора расхо-  
дмости

$$R = \sum \| |F|_{\text{exp}} - |F|_{\text{calc}} / \sum |F|_{\text{exp}}.$$

Различие полученных таким путем для разных образцов параметров оказалось небольшим: значения  $\beta_{Ga}$  лежат в пределах 0.00565–0.00569,  $\beta_{As}$  — 0.00479–0.00483; величина *MN* близка к 1 (0.995, 0.985, 0.971); значения *R*-фактора близки к 1%. Если сравнить это с данными, полученными на основе аналогичных измерений на обычных кристаллах (пять образцов) и эпитаксиальных слоях (четыре образца), то явных характерных различий не обнаруживается.

Следующим этапом было усреднение экспериментально полученных величин — структурных факторов, исправленных на экстинкцию, и нормированных — для получения единых массивов  $F_{\text{exp}}^2$  для каждой из трех групп образцов. Результаты расчетов с такими массивами представлены в табл. 2.

Далее следует сравнить конфигурацию связей. Ее температурное изменение приводит к смещению позиций атомов металла, в нашем случае галлия, из 4(*a*) 000 в 16:(*e*) *x**x**x*, где они размещаются, заполняя позиции на 1/4 [7]. Вследствие малой величины смещения (*x*) и статистического характера структуры возникающий эффект эквивалентен влиянию ангармонизма тепловых колебаний (см., например, [8]), описываемому введением в температурный фактор члена 3-го порядка. Реально определяемый параметр — разность средних произведений, составляющих смещения атомов галлия и мы-

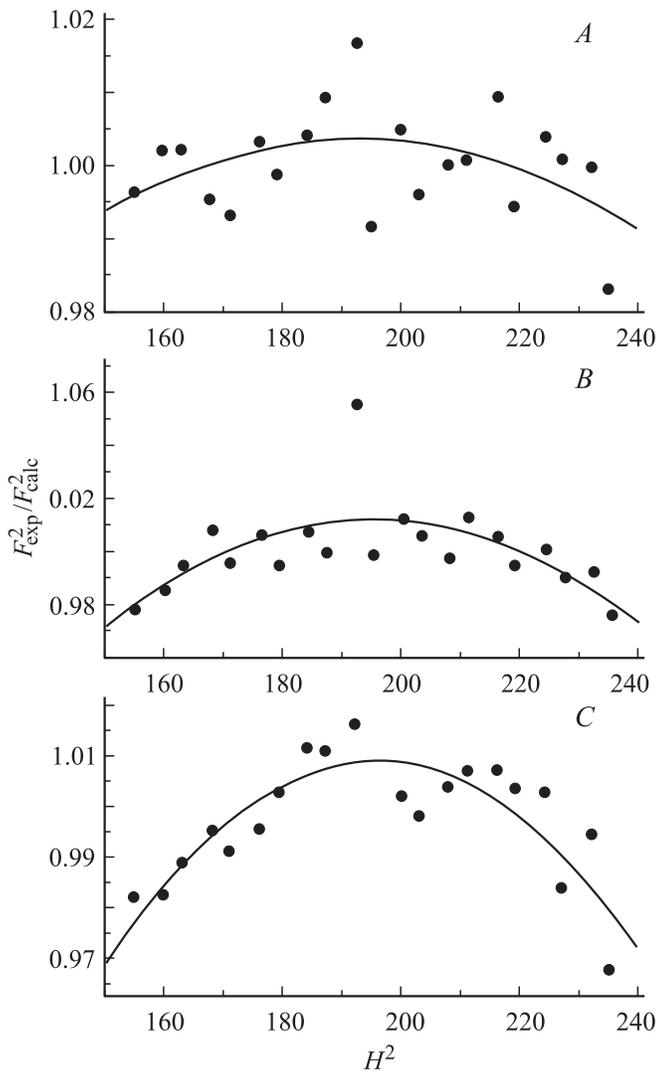
шьяка. В нашей модели эта величина принимается равной  $x^3$ . Наиболее сильно эффект сказывается на структурных факторах отражений с нечетными индексами. Из соотношения этих величин и определяется значение искомого параметра. Расчет, аналогичный описанному в [9], дает следующие значения:  $-(1.74 \pm 0.30)10^{-7}$ ,  $-(1.87 \pm 0.28)10^{-7}$ ,  $-(1.97 \pm 0.45)10^{-7}$  соответственно для геттерированных кристаллов, эпитаксиальных слоев и обычных кристаллов. Величины в пределах точности их определения совпадают, и это дает основание, объединив данные, найти общее значение параметра, которое получается равным  $-(1.81 \pm 0.18)10^{-7}$ . Ему соответствует позиционный параметр атомов Ga  $x = -0.0057 \pm 0.0002$ . Результаты расчета для статистической модели структуры с данным значением параметра также приведены в табл. 2.

Для подтверждения надежности полученного результата проведен дополнительный расчет по следующей схеме. Значения  $|F|_{\text{calc}}$  рассчитываются с параметрами:  $\beta_{Ga}^* = \beta_{Ga} - \beta_{As}$  и  $\beta_{As}^* = 0$ . По ходу зависимости  $\ln(|F|_{\text{calc}}/|F|_{\text{exp}})$  от  $H^2$  определяется величина

$$\beta = \sum_{ik} [\ln(|F|_{\text{calc}} / |F|_{\text{exp}})_i - \ln(|F|_{\text{calc}} / |F|_{\text{exp}})_k] / \sum_{ik} (H_i^2 - H_k^2).$$

Затем следует расчет  $|F|$  с параметрами  $\beta + \beta_{Ga} - \beta_{As}$  для Ga и  $\beta$  для As. Наконец, с перенормированными  $|F|_{\text{exp}}$  еще раз по МНК уточняются температурные параметры. Результаты представлены в нижней части табл. 2.

Второй цикл расчетов не дал существенного уточнения температурных параметров и соотношения их различий. В конечном результате получаем, что различие параметров структур разных групп образцов лежит за пределами точности их определения. Дальше необходимо



*A* — геттерированные кристаллы, *B* — эпитаксиальные слои, *C* — обычные кристаллы.

выйти за пределы принимавшегося приближения в учете влияния статистических смещений атомов из идеальной позиции. До сих пор при расчете структурных факторов постулировалась линейная зависимость логарифма температурного фактора от  $H^2$ :  $\ln T = -\beta H^2$  (см. выше). Наиболее простой способ обнаружить здесь отклонение — проследить ход отношения  $F_{\text{calc}}^2 / F_{\text{exp}}^2$ . Явное отклонение от прямой с максимумом вблизи  $H^2 = 200$  заметно у негеттерированных кристаллов (см. рисунок). Аналогичное, но слабее выраженное отклонение прослеживается у эпитаксиальных слоев и незаметно у геттерированных кристаллов. Эффект был обнаружен ранее при сравнении данных измерений эпитаксиальных слоев и кристаллов [1] и связывается с влиянием точечных дефектов на фононный спектр. У кристаллов концентрация дефектов порядка  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , у слоев не выше  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , у геттерированных кристаллов не выше  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (см. выше). К сожалению, пока не ясен в деталях механизм, нет теории явления.

## Список литературы

- [1] А.А. Вайполин. ФТТ **32**, 3637 (1990).
- [2] А.С. Власенко, А.Т. Гореленок, В.В. Емцов, А.В. Каманин, Д.С. Полоскин, Н.Н. Шмидт. ФТП **35**, 184 (2001).
- [3] A.T. Gorelenok, V.F. Andrievskii, A.V. Kamanin, S.I. Kokhonorovskii, M.M. Mezdrogina, N.M. Shmidt, V.I. Vasil'ev. Phys. Condens. Matter. **14**, 13 105 (2002).
- [4] А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, Н.Н. Шмидт. ФТП **37**, 928 (2003).
- [5] Э.А. Ильичев. ЖТФ **68**, 141 (1998).
- [6] W.H. Zachariasen. Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- [7] А.А. Вайполин. ФТТ **27**, 3620 (1985).
- [8] M.W. Sakata, S. Hoshino, J. Harada. Acta Cryst. A **30**, 655 (1974).
- [9] А.А. Вайполин, М.А. Сеницын, А.А. Яковенко. ФТТ **43**, 594 (2001).