

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Картавых А. В., Грипина С. П., Мильвидский М. Г., Рытова Н. С.,
Степанцова И. В., Юрова Е. С.

Методами сканирующего эффекта Фарадея, ИК поглощения, температурной зависимости эффекта Холла и «проекционного» химического травления исследована радиальная неоднородность нелегированных монокристаллов n -GaAs с концентрацией носителей заряда $n = 1 \cdot 10^{14} \div 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, диаметром ~ 60 мм. Показано, что основной причиной наблюдаемой электрической неоднородности является неравномерное распределение в объеме кристалла акцепторных центров N_A с энергетическим уровнем $E_A \sim 0.15$ эВ, расположенным в верхней половине запрещенной зоны. Установлена зависимость концентрации и характера распределения центров N_A от плотности и характера распределения «высокотемпературных» дислокаций (ВД), образовавшихся при $t \geq 1100$ °С. Предложен механизм формирования электрической неоднородности в нелегированных монокристаллах GaAs n -типа. Обсуждается вклад предложенного механизма в электрическую неоднородность нелегированного полуизолирующего GaAs.

В последние годы метод создания активных проводящих слоев в приборных структурах на основе GaAs путем прямой ионной имплантации в нелегированную полуизолирующую (ПИ) подложку получил широкое распространение [1, 2]. В связи с этим с особой остротой встала проблема получения однородных по электрофизическим параметрам монокристаллов ПИ GaAs. Исследованию механизма формирования неоднородности в таких кристаллах посвящен ряд работ [3-5]. Однако проблема еще далека от своего окончательного решения, что в значительной степени обусловлено трудностями электрофизических исследований ПИ материала. Возможным выходом из создавшегося положения может быть использование в качестве объекта изучения полученных в тех же условиях нелегированных монокристаллов, имеющих более высокую (по сравнению с ПИ) концентрацию носителей заряда.

В работе исследовались нелегированные монокристаллы GaAs n -типа с концентрацией носителей заряда $1 \cdot 10^{14} \div 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, выращенные методом Чохральского с герметизацией расплава $\text{В}_2\text{О}_3$ и имеющие диаметр ~ 60 мм. Изучалась радиальная неоднородность пластин, вырезанных из верхней и нижней частей слитков.

Для исследования распределения концентрации свободных электронов (n) применялся эффект Фарадея. Измерения проводили на ИК поляриметре УПИ-10 [6], в котором использован CO_2 -лазер с длиной волны 10.6 мкм. Проведенная нами методическая работа показала, что установка позволяет регистрировать распределение n вдоль направления сканирования в диапазоне $1 \cdot 10^{14} \div 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с разрешением ~ 200 мкм и суммарной относительной погрешностью не более 20 %.

Неоднородность распределения глубоких донорных центров, расположенных вблизи середины запрещенной зоны E_v , оценивалась по величине коэффициента оптического поглощения (α_1) ИК излучения с длиной волны 1 мкм. В работах [7, 8] показано, что $\alpha_1 \propto [EL2]$. Подробно методика измерений изложена в [9, 10]. В работе использовался спектрометр, оснащенный специаль-

ной приставкой, позволяющей регистрировать неоднородность α_1 по направлению сканирования с разрешением ~ 500 мкм.

Определение концентрации более мелких центров проводилось при исследовании температурной зависимости эффекта Холла ($77 \div 500$ К). Холловские образцы (обозначенные I—IV на рис. 1, а—в) имели размеры $2 \times 2 \times 7$ мм и вырезались из мест, расположенных непосредственно на дорожке сканирования оптическими методами. Отдельные образцы, кроме того, исследованы при температурах $4.2 \div 300$ К.

Выявление дислокационной структуры проводилось методом «проекционного» травления в травителе Абрахамса—Бьюоччи [11]. Метод позволяет оценить температурный интервал образования дислокаций по различиям в морфологии их следов травления [5]. Подсчет плотности дислокаций производился вдоль направления сканирования образца с шагом 1 мм методом «базовой линии» [12].

На рис. 1 приведены типичные результаты исследования пластин вдоль произвольно выбранных радиальных направлений. Пластина 1 представляет собой верхнюю часть одного монокристалла, а пластины 2 и 3 — верх и низ другого соответственно. Как видно из рис. 1, наблюдалась значительная неоднородность распределения n по диаметру, имевшая характерную W -образную форму и достигавшая по амплитуде 1 порядка величины. В то же время приближенная оценка неоднородности концентрации $EL2$, проведенная по α_1 , дала величины, не превышающие 15%. На температурных зависимостях n (I—IV) проявляется центр с энергией активации ~ 0.15 эВ (рис. 2). Центр с такой энергией ионизации достаточно хорошо изучен. В работе [13] автор наблюдал акцепторный уровень (N_A) с $E_A = 0.16$ эВ в материале фирмы Monsanto. Уровень проявлялся только при холловских исследованиях и методом ТСТ, в то время как оптические методы (ИК поглощение, спектральная фотопроводимость, электропоглощение) его не выявили. Это дало автору основание сделать вывод о необычной форме нахождения соответствующих центров в решетке, обуславливающей запрещение оптических переходов. Вероятно, это одна из причин, объясняющих редкое упоминание этого центра в литературе. В [14—16] проведено детальное исследование данного центра, названного N_2 , в отечественном материале. По результатам исследования температурной зависимости холловской подвижности была подтверждена акцепторная природа N_2 и определено его положение в верхней половине E_g : $E_c - 0.15$ эВ. Изучение образцов со специальными легированием и отклонениями от стехиометрии позволило предложить простейшую возможную модель центра как ассоциата $[Si_{Ga} - V]$, где V — собственный точечный дефект (СТД), связанный с избытком As. Это может быть вакансия Ga или межузельный As. В работах [17, 18] также исследовался центр N_A в материале, полученном методом Бриджмена, причем было показано, что при определенных концентрациях он может полностью определять все равновесные электрофизические свойства GaAs (как образец III на рис. 2 в нашем случае). В [18] подтверждена связь N_A с СТД. Таким образом, N_A является достаточно распространенным центром в GaAs, и практически единственным широко доступным методом его исследования является эффект Холла.

В нашей работе данные зависимости $n = f(1/T)$ были интерпретированы с использованием модели, предусматривающей существование мелких доноров и акцепторов (N_d и N_a) и центра N_A — глубокого акцептора в верхней половине E_g . Поскольку глубокий донорный центр, расположенный вблизи середины E_g ($EL2$), в нашем случае полностью нейтрален, при составлении уравнения нейтральности его наличие не учитывается. В этом случае исходное уравнение имеет вид

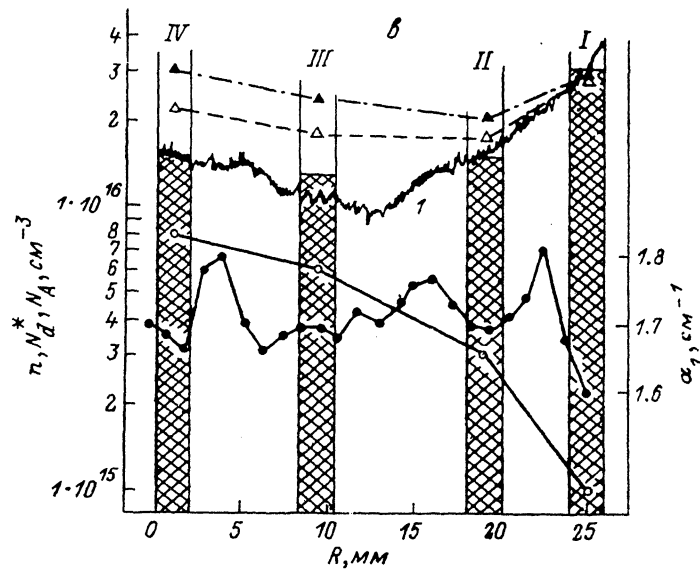
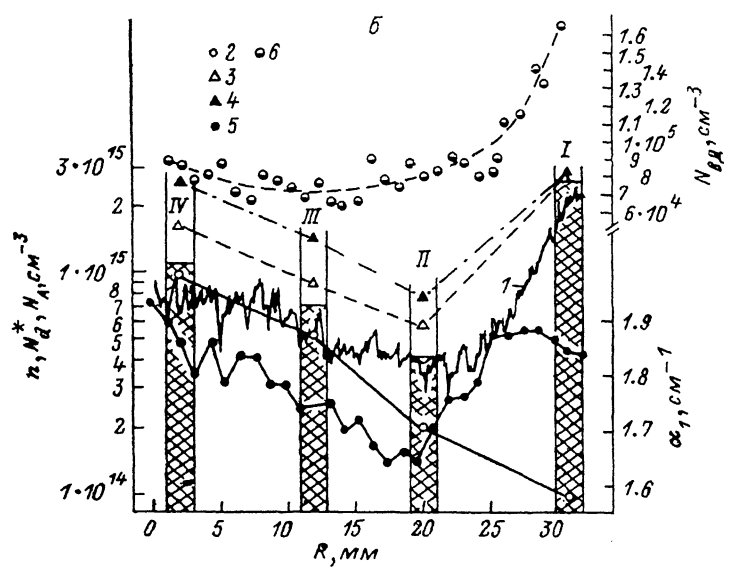
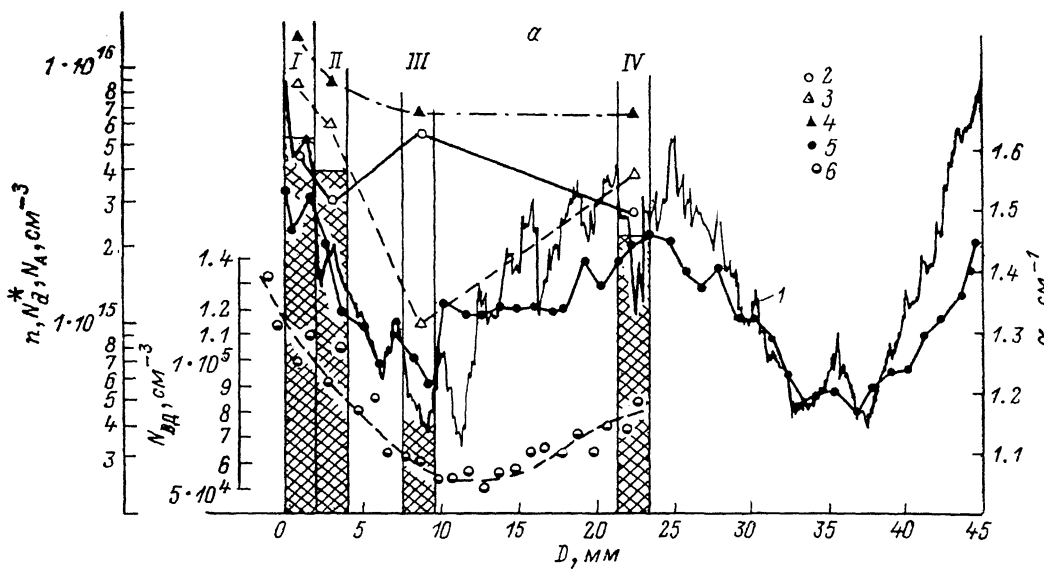
$$n + N_A^- + N_a = N_d,$$

или

$$n + \frac{N_A n}{n + n_1} - N_a^* = 0,$$

где n — концентрация свободных электронов; $N_d^* = N_d - N_a$; $n_1 = gN_c \exp(-E_A/kT)$, если принять здесь $g=2$. Окончательно имеем

$$n = \frac{1}{2} (N_d^* - N_A - n_1 + \sqrt{(N_d^* - N_A)^2 + 2n_1(N_A + N_d^*) + n_1^2}). \quad (1)$$



С использованием уравнения (1) холловские кривые были оптимизированы в диапазоне 150 ÷ 500 К по трем параметрам (N_d^* , N_A , E_A) с помощью ЭВМ методом градиентного спуска. Результаты для образцов, вырезанных из пластины 1, приведены на рис. 2. Оптимизация зависимостей для более чем 20 образцов из различных монокристаллов показала неизменное наличие центра N_A с $E_A = (0.15 \pm 0.02)$ эВ. Оказалось, что характер распределения N_d^* и N_A существенно различен (рис. 1). В дальнейшем мы сделали два достаточно обоснованных упрощающих предположения: I) концентрации мелких акцепторов мала ($N_d \approx N_d^*$), и распределение разностной концентрации $N_d - N_v$ определяется распределением N_d ; II) при отсутствии специального легирования основным мелким донором является Si_{Ga} .

Первое из этих предположений удовлетворительно подтверждается результатами низкотемпературных (4.2 ÷ 300 К) измерений эффекта Холла на образцах I, III, IV, вырезанных из пластины 3. Расчет по модели двухзонной проводимости (примесная зона и зона проводимости) показал, что профиль распределения N_a по сечению кристалла однороден ($N_a \sim 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ во всех трех образцах), в то время

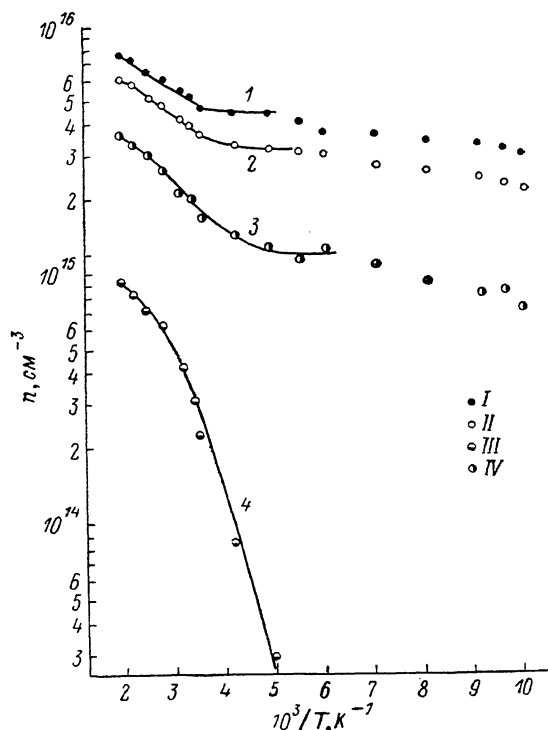


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации n для образцов, вырезанных из пластины 1.

Точки — эксперимент, 1—4 — расчет по уравнению (1). Данные для расчета получены оптимизацией (1) методом градиентного спуска. $N_d^* \cdot 10^{-15}$, см^{-3} : I — 8.9, II — 6.1, III — 1.0, IV — 3.9; $N_A \cdot 10^{-15}$, см^{-3} : I — 4.5, II — 3.0, III — 5.7, IV — 2.7; E_A , эВ: I — 0.158, II — 0.145, III — 0.133, IV — 0.164.

как значение N_d составляло $3 \cdot 10^{16}$, $1.7 \cdot 10^{16}$, $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Поскольку модель центра N_A [14—16] предусматривает наличие одного атома Si_{Ga} в ассоциате, общая концентрация Si_{Ga} для каждого образца составляет $N_{\text{Si}} = N_d^* + N_A$. Произведенное суммирование показало достаточно однородное распределение Si_{Ga} по диаметру во всех пластинах, имеющее близкую к плоской (рис. 1, а) или слабо выраженную W-образную (рис. 1, б, в) форму. По нашему мнению, форма кривых распределения Si_{Ga} отражает процесс вхождения Si в монокристалл в соответствии с его эффективным коэффициентом распределения при учете характера изменения формы фронта кристаллизации по длине выращиваемого кристалла.

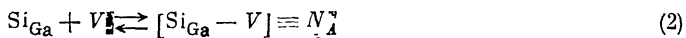
В работе [5] сообщается о существовании четко выраженной взаимосвязи между составом ансамбля СТД кристалла и плотностью «высокотемпературных» дислокаций (ВД), образовавшихся при $t \geq 1100$ °С ($N_{\text{ВД}}$). Исследования показали существование вокруг таких дислокаций областей обеднения по СТД, имеющих размеры до ~100 мкм. Аналогичные выводы сделаны зарубежными исследователями по картинам катодо- и фотолюминесценции [19, 20]. По-

Рис. 1. Результаты изучения неоднородности нелегированного GaAs.

Пластины: а — 1 (верх монокристалла, диаметр), б — 2 (верх монокристалла, радиус), в — 3 (низ монокристалла, радиус). 1 — регистрограммы распределения концентрации свободных электронов, полученные методом сканирующего эффекта Фарадея. Для сопоставления даны значения холловской концентрации n (верхняя граница штриховки в столбцах I—IV); 2 — N_A , 3 — N_d^* , 4 — $N_A + N_d^*$, 5 — а, 6 — $N_{\text{ВД}}$; I—IV — образцы Холла.

сколькo концентрации N_A непосредственно связана с концентрацией по крайней мере одного вида СТД [14-16], было бы логичным проверить ее зависимость от $N_{ВД}$. Из рис. 1, а, б следует, что такая зависимость действительно существует, качественно проявляясь как обратная.

Рассмотрим возможные причины возникновения такой зависимости, считая, что процесс



достигает равновесия. В этом случае справедливо выражение, связывающее химические потенциалы реагентов,

$$\mu_d + \mu_V - \mu_A = 0. \quad (3)$$

Для точечного дефекта V

$$\mu_V = g_V + kT \ln \frac{N_V}{N_L}, \quad (4)$$

где N_V/N_L — доля узлов в Ga-подрешетке, занятых дефектом V , если $V \equiv V_{\text{Ga}}$, или доля занятых междоузлий, если $V \equiv \text{As}_i$; N_L — число Ga-узлов или междоузлий в единице объема; g_V — свободная энергия образования дефекта V . Подставив (4) и аналогичные выражения для N_d и N_A в (3), имеем:

$$\frac{g_d + g_V - g_A}{kT} = \frac{Q_{св}}{kT} = \ln \frac{N_A^* N_L}{N_d N_V},$$

где $Q_{св}$ — энергия связи $\text{Si}_{\text{Ga}} - V$ в ассоциате N_A . С учетом пропорциональности $N_V \propto \exp(-Q_0/kT)$, где Q_0 — энергия образования СТД вида V , можем записать

$$\ln \frac{N_A}{N_d} \approx \frac{Q_{св} - Q_0}{kT}. \quad (5)$$

С другой стороны, экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, удовлетворительно описываются соотношением вида

$$\ln \frac{N_A}{N_d} = a - b N_{ВД} \quad (6)$$

при значениях коэффициентов $a=1.79$, $b=2.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$. Разброс точек может быть объяснен нестрогим выполнением допущения I, а также различиями в технологических режимах выращивания слитков или верхней и нижней частей одного слитка. Из (5) и (6) следует, что зависимость, изображенная на рис. 3, в свою очередь, может быть обусловлена тем, что

$$|Q_0 - Q_{св}| \propto N_{ВД}. \quad (7)$$

Выражение (7) указывает на принципиальную возможность существования двух эффектов, приводящих к неоднородному распределению N_A : а) концентрация одного из исходных компонентов комплексного центра N_A (наиболее вероятно, СТД) вблизи ВД и в областях с их повышенной плотностью существенно ниже, чем в основной матрице; б) энергия связи $\text{Si}_{\text{Ga}} - V$ вблизи дислокаций меньше, чем в матричном кристалле, т. е. вблизи ВД несколько изменяется структура центра N_A . На возможность такого факта косвенно указывают некоторые различия энергий ионизации центра в областях с различной $N_{ВД}$. С увеличением $N_{ВД}$ значение E_A несколько возрастает (рис. 3) в пределах 0.13–0.17 эВ.

Данные, которыми мы располагаем, не позволяют однозначно выяснить, какой из процессов реализуется в нашем случае. Нельзя исключить и возможность их совместного проявления.

Итак, по результатам проведенных исследований можно предполагать, что в формировании электрической неоднородности GaAs принимают участие следующие процессы.

1) Неконтролируемая примесь кремния в процессе кристаллизации переходит из расплава в кристалл, распределяясь преимущественно по узлам гал-

ливой подрешетки. При этом в случае, когда концентрация Si является определяющей для создания мелкого донорного фона, распределение последнего в поперечном сечении кристалла достаточно однородно и зависит от формы фронта кристаллизации.

2) В процессе охлаждения в кристалле под действием термических напряжений происходит образование ВД, располагающихся неравномерно в поперечном сечении слитка.

3) В некотором температурном диапазоне (вероятно, ниже $\sim 1100^\circ\text{C}$) происходит реакция (2) образования ассоциата $[\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}]$. Процесс (2) приводит к изменению электрической активности кремния, частично переходящего в состав глубокого центра акцепторной природы.

4) Концентрация образовавшихся центров N_A и соответственно остаточного кремния $N_d = N_{\text{Si}} - N_A$, а также характер их пространственного распределения связаны с плотностью и характером распределения ВД $N_{\text{ВД}}$, что и обуславливает особенности формирования электрической неоднородности исследованных нелегированных кристаллов GaAs.

Выяснение роли описанного механизма в формировании неоднородности нелегированного полуизолирующего GaAs затруднено из-за отсутствия надежных методов количественной оценки концентрации N_A . В ПИ GaAs уровень Ферми находится вблизи середины E_g и уровень N_A нейтрален. Следова-

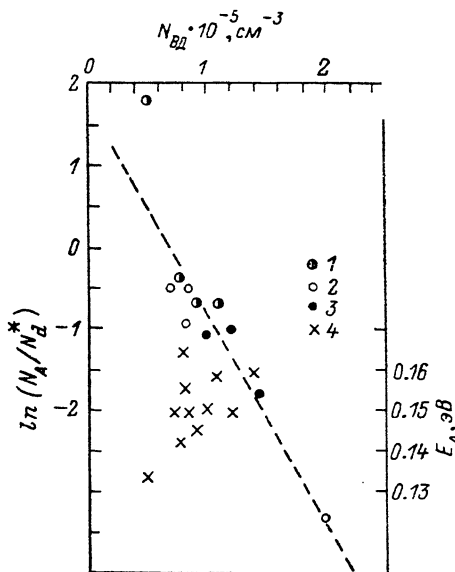


Рис. 3. Зависимость отношения N_A/N_d^* и значения энергии ионизации центра N_A от плотности «высокотемпературных» дислокаций $N_{\text{ВД}}$.

1-3 — пластины 1-3, 4 — E_A .

тельно, центры N_A непосредственно не могут участвовать в компенсации, а их вклад в рассеяние свободных носителей заряда, очевидно, незначителен. Нейтральность уровня N_A делает невозможным его выявление с помощью температурных измерений эффекта Холла, а оптические методы неприменимы, по-видимому, из-за фундаментальных причин, запрещающих переходы с участием N_A [13].

Тем не менее факт существования центра N_A в ПИ GaAs совсем недавно был подтвержден экспериментально при использовании нового метода исследования ПИ материалов — фотоэлектрической релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ФЭРСГУ или ОТС в английской транскрипции). Центр с энергией ионизации ~ 0.15 эВ был обнаружен в ПИ GaAs как зарубежными [21], так и советскими [22] исследователями. Первые попытки количественной оценки его концентрации по спектрам ФЭРСГУ, выполненные в работе [22], дали значения $N_A \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с результатами настоящей работы.

На сегодняшний день мы не располагаем информацией о характере распределения N_A в ПИ GaAs, однако ряд косвенных данных свидетельствует в пользу того, что рассмотренный выше механизм может играть существенную роль в формировании неоднородности распределения донорного фона и в ПИ GaAs. В ряде работ установлено W -образное распределение n по диаметру кристаллов ПИ GaAs с колебаниями в пределах 1 порядка величины (см., например, [23]). Такой вид неоднородности n может быть обусловлен распределением как уровня $EL2$, так и величины $(N_d - N_a)$. Измерения неоднородности $EL2$ в ПИ GaAs, выполненные нами для нескольких десятков образцов опти-

ческим методом, показали, что ее характер практически не меняется при переходе от низкоомного к ПИ материалу, и типичные картины, приведенные на рис. 1, остаются справедливыми. Проведенная количественная оценка дала значения этой неоднородности в пределах 10 %. Если при переходе к ПИ материалу сохраняется и вид распределения других центров, то основной причиной возникновения большой неоднородности электрофизических свойств ПИ GaAs, возможно, является характер распределения центра N_A .

Выяснение роли центров N_A в формировании электрофизической неоднородности ПИ GaAs требует дальнейшей экспериментальной работы, связанной с термообработкой образцов и исследованием монокристаллов GaAs, выращенных из расплавов с различными отклонениями от стехиометрического состава.

Л и т е р а т у р а

- [1] Полуизолирующие соединения $A^{III}B^V$ / Под ред. М. Г. Мильвидского. М., 1984. 256 с.
- [2] Martin G. M., Diseaux M., Maluenda J. — In: Inst. Phys. Conf. Ser. N 74, 1985, Chapt. 2, p. 13—21.
- [3] Holmes D. E., Chen R. T., Elliott K. R., Kirkpatrick C. G. — IEEE Trans. Electron. Dev., 1982, v. ED-29, N 7, p. 1045—1050.
- [4] Matsumura T., Obokata T., Fukuda T. — J. Appl. Phys., 1985, v. 57, N 4, p. 1182—1185.
- [5] Марков А. В., Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Шифрин С. С. — ФТП, 1984, т. 18, в. 3, с. 465—470.
- [6] Галанов Е. К., Потихонов Г. Н., Сорокин В. В., Шешин О. М. — Зав. лаб., 1976, т. 42, в. 10, с. 1194—1196.
- [7] Martin G. M., Jacob G., Poiblaud G., Goltzene A., Schwab C. — In: Inst. Phys. Conf. Ser. N 59, 1981, Chapt. 6, p. 281—286.
- [8] Gatos H. C., Skowronski M., Pawlowicz L., Lagowski J. — In: Inst. Phys. Conf. Ser. N 74, 1985, Chapt. 2, p. 41—46.
- [9] Brosel M. R., Grant I., Ware R. M., Stirland D. J. — Appl. Phys. Lett., 1983, v. 42, N 7, p. 610—612.
- [10] Юрова Е. С., Юрьева И. М., Рытова Н. С., Освенский В. Б., Гришина С. П., Биберян В. И. — Электрон. техн., Матер., 1985, № 4 (203), с. 34—38.
- [11] Blunt R. T., Clark S., Stirland D. J. — IEEE Trans. Electron. Dev., 1982, v. ED-29, N 7, p. 1039—1044.
- [12] Степанцова И. В., Шифрин С. С., Освенский В. Б. — В кн.: Тез. докл. VI конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1982, т. 2, с. 45—46.
- [13] Омеляновский Э. М. — В кн.: Науч. тр. Гиредмета. М., 1976, т. 77, с. 62—74.
- [14] Соловьева Е. В., Каратаев В. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г. — ФТТ, 1972, т. 14, в. 2, с. 528—532.
- [15] Соловьева Е. В., Каратаев В. В., Мильвидский М. Г., Немцова Г. А. — ФТП, 1973, т. 7, в. 11, с. 2126—2131.
- [16] Мильвидский М. Г., Соловьева Е. В. — ФТП, 1979, т. 13, в. 3, с. 553—557.
- [17] Look D. C. — Bull. Am. Phys. Soc., 1981, v. 26, N 2, p. 222—224.
- [18] Look D. C., Walters D. C., Meyer J. R. — Sol. St. Commun., 1982, v. 42, N 10, p. 745—748.
- [19] Kamejima T., Matsumoto Y., Watanabe H., Matsui J. — NEC Dev., 1984, N 72, p. 64—71.
- [20] Watanabe K., Nakanishi H., Yamada K., Hoshikawa K. — Appl. Phys. Lett., 1984, v. 45, N 6, p. 643—645.
- [21] Young L., Tang W. G., Dindo S., Lowe K. S. — J. Electrochem. Soc., 1986, v. 133, N 3, p. 609—619.
- [22] Омеляновский Э. М., Поляков А. Я., Рытова Н. С., Райхштейн В. И. — ФТП, 1986, т. 20, в. 8, с. 1428—1431.
- [23] Matsumura T., Emori H., Terashima K., Fukuda T. — Japan. J. Appl. Phys., 1983, v. 22, N 3, p. L154—L156.

Государственный
научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Получена 8.07.1987
Принята к печати 8.10.1987