

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО GaAs ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Марков А. В., Степанцова И. В., Освенский В. Б., Гришина С. П.

Исследовано влияние термообработки в режиме постимплантационного отжига на объемные электрические параметры монокристаллов нелегированного и легированного индием полуизолирующего GaAs, выращенных методом Чохральского в различных условиях. Показано, что изменение условий выращивания меняет состав кристалла и соответственно характер влияния отжига на концентрацию носителей заряда. При избытке галлия в кристалле термообработка приводит к возрастанию концентрации носителей, при избытке мышьяка — к ее снижению. Установленные закономерности могут быть объяснены при условии смещения точки конгруэнтного плавления GaAs в сторону избытка мышьяка.

Введение. Необходимым условием использования полуизолирующего GaAs для создания СВЧ приборов и интегральных схем по технологии прямой ионной имплантации является термостабильность (объемная и поверхностная) свойств материала при «активирующем отжиге» с типичными параметрами: температурой 750—950 °С, временем 20—60 мин. Поверхностная термостабильность нелегированного материала обеспечивается созданием условий отжига, исключающих возможность изменения состава приповерхностных слоев кристалла в результате потерь мышьяка или загрязнения электрически активными примесями. В то же время объемная термостабильность при заданном режиме отжига целиком определяется свойствами используемых монокристаллов. В литературе отмечалось [1, 2], что при одной и той же термообработке электрические свойства нелегированных кристаллов GaAs могут изменяться по-разному.

В настоящей работе исследовано влияние термообработки в режимах, соответствующих активирующему отжигу, на объемные электрические параметры монокристаллов нелегированного и легированного индием GaAs, выращенных методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава в так называемых установках «низкого» давления. Результаты свидетельствуют о том, что изменения электрических свойств определяются составом кристаллов, зависящим от особенностей их получения.

1. Объекты исследования и экспериментальные методики

В качестве исходного материала для выращивания монокристаллов по методу Чохральского использовали моно- и поликристаллический GaAs, полученный в установках горизонтальной направленной кристаллизации, либо поликристаллический GaAs, синтезированный сплавлением компонентов в тиглях в установках высокого давления инертного газа. При этом был отобран синтезированный материал практически одинакового состава, близкого к стехиометрическому (с атомной долей As 0.500—0.503).

В работе исследованы три группы нелегированных монокристаллов: I) кристаллы диаметром 15—25 мм, выращенные из загрузок 100—250 г при давлении аргона ~1.7 атм; II) кристаллы диаметром 25—40 мм, выращенные из загрузок 1000—1200 г при давлении аргона ~1.7 атм; III) кристаллы диа-

метром 50—76 мм, выращенные из загрузок 2500—4000 г при давлении аргона до 4 атм.

Кроме того, в условиях, соответствующих II группе, были выращены кристаллы, легированные индием до концентраций $(0.4 \div 2) \cdot 10^{20}$ ат/см³. Индий вводили в расплав в форме соединения InAs.

Термообработку образцов в виде пластин проводили в потоке H₂ или в запаянных кварцевых ампулах при давлении паров мышьяка 0.5—1.0 атм. Предварительно было установлено, что снятие после отжига с поверхности слоя толщиной ~100 мкм исключает зависимость получаемых результатов от атмосферы отжига. Основной режим термообработки — выдержка при 850 °C в течение 1 ч и охлаждение со скоростью 3—5 град/мин. Вместе с тем установлено, что термообработка оказывает однонаправленное влияние на электрические свойства исследованных кристаллов при изменении температуры и времени отжига в диапазонах 750—950 °C и 0.3—5 ч соответственно.

Электрические параметры материала (удельное сопротивление ρ , концентрацию n и подвижность μ носителей заряда) определяли при комнатной температуре с помощью стандартных методик измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла. Для ряда кристаллов были выполнены также прецизионные измерения периода решетки a и плотности γ по методикам, детально изложенным в работе [3].

2. Результаты и обсуждение

Для каждой группы кристаллов была исследована объемная термостабильность нескольких десятков образцов. Некоторые типичные результаты, характеризующие особенности изменения электрических свойств в каждой группе, представлены в таблице. Для краткости в таблице приведены данные преимущественно для начальных частей слитков и рассмотрены только те случаи, когда материал до отжига имел полуизолирующие свойства ($\rho \geq 1 \cdot 10^7$ Ом·см).

Исследования нелегированных кристаллов показали, что отжиг приводит к возрастанию концентрации электронов в кристаллах I группы и к ее снижению в начальных частях слитков II и III групп. В конечных частях слитков этих двух групп в некоторых случаях наблюдали возрастание n (образцы III-2а и III-2б из начала и конца одного слитка). Добавка индия в расплав приводила к возрастанию n при отжиге кристаллов II группы. Следует отметить, что наблюдаемый эффект возрастания или снижения концентрации носителей для кристаллов определенной группы не зависит от исходных параметров материала и имеет место как в полуизолирующих кристаллах, так и в кристаллах с низким удельным сопротивлением ($\rho \sim 10^0—10^6$ Ом·см) n - и p -типа проводимости.

В соответствии с работой [4] концентрация электронов в полуизолирующем нелегированном GaAs может быть определена выражением

Электрические параметры образцов GaAs

№ образца	Концентрация легирующей примеси $\times 10^{19}$, см ⁻³	Исходные параметры			Параметры после термообработки		
		$n \cdot 10^{-6}$, см ⁻³	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·см	$\mu \cdot 10^{-3}$, см ² /В·с	$n \cdot 10^{-6}$, см ⁻³	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·см	$\mu \cdot 10^{-3}$, см ² /В·с
I-1	Нелегир.	3.2	5.3	3.8	13	0.83	5.6
I-2		5.0	5.8	2.2	8.5	1.4	5.4
I-3		36	0.61	2.9	$1.8 \cdot 10^8$	$6.1 \cdot 10^{-8}$	5.7
II-1		17	0.78	4.6	7.5	1.7	4.9
II-2		14	0.90	5.1	11	1.2	4.8
II-3		15	0.76	5.6	9.4	1.2	5.4
II-4	In, 4	14	1.0	4.3	18	0.8	4.1
II-5	In, 8	3.8	5.2	3.1	12	1.3	4.0
II-6	In, 12	14	0.71	6.1	21	0.46	6.6
III-1	Нелегир.	7.0	1.7	5.1	3.6	4.4	4.0
III-2а		9.3	1.3	5.3	6.4	2.1	4.6
III-2б		6.0	2.2	4.7	7.9	2.3	3.5

$$n = n_0 \frac{N_{EL2}^0}{N_a - N_d},$$

где n_0 — константа, величина которой при комнатной температуре составляет $1.4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; N_{EL2}^0 — концентрация неионизованных глубоких донорных центров $EL2$; N_a и N_d — суммарные концентрации других акцепторных и донорных центров, связанных с остаточными примесями и собственными точечными дефектами структуры (СТД). Согласно приведенному выражению, изменение концентрации электронов может быть вызвано изменением при термообработке как концентрации центров $EL2$, так и разностной концентрации акцепторов и доноров $N_a - N_d$. Известно, однако [5], что для нелегированных кристаллов GaAs, выращенных из расплавов с составом, близким к стехиометрическому, изменение N_{EL2}^0 при отжиге, аналогичном использованному

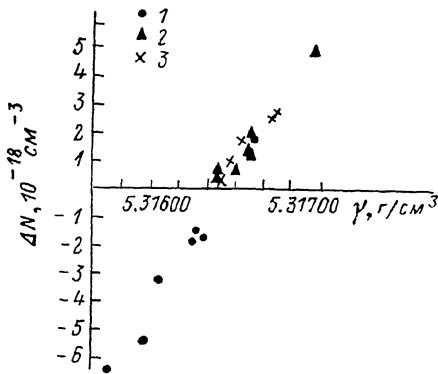


Рис. 1. Соотношение между разностной концентрацией СТД и плотностью для нелегированных кристаллов трех групп.

Группы: 1 — I, 2 — II, 3 — III.

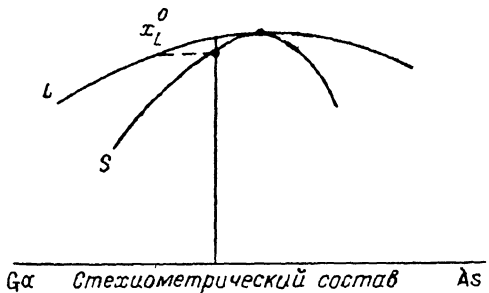


Рис. 2. Схематическое изображение относительного положения кривых ликвидуса L и солидуса S для нелегированного GaAs вблизи точки конгруэнтного плавления.

x_L^0 — состав расплава, соответствующий стехиометрическому составу кристалла.

в настоящей работе, не превосходит 15—20%. Наблюдаемые же изменения n достигают 2—3 раз (образцы I-1, II-1, III-1). Это позволяет заключить, что изменения n обусловлены главным образом изменениями величины $N_a - N_d$. Такая же ситуация наблюдается и в кристаллах, сильно легированных индием, хотя в них N_{EL2}^0 меняется при отжиге сильнее. Так, в образце II-5 значения N_{EL2}^0 до и после термообработки составляли, по данным ИК поглощения на длине волны 1 мкм, $1.4 \cdot 10^{16}$ и $2.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Расчет по приведенному выше выражению показывает, что в результате отжига произошло уменьшение разностной концентрации $N_a - N_d$ на величину $2.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (или в 2.2 раза). Отметим также, что наблюдаемая в кристаллах I группы потеря полупроводящих свойств в результате отжига (образец I-3) возможна только при изменении знака величины $N_a - N_d$.

Использованный нами отжиг не меняет содержания электрически активных примесей в объеме материала. Следовательно, изменения $N_a - N_d$ вызваны изменениями концентраций центров, связанных с СТД. Различный характер изменения $N_a - N_d$ в нелегированных кристаллах, относящихся к разным группам, естественно связать с возможным различием составов таких кристаллов. Для проверки этого предположения были выполнены прецизионные измерения периода решеток и плотности ряда кристаллов и на их основе рассчитаны значения разностной концентрации СТД междоузельного и вакансионного типов (ΔN) [6]. Полученные результаты представлены на рис. 1 в координатах $\gamma - \Delta N$. Практически линейная зависимость является следствием слабого изменения a ($\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$) в пределах исследованного массива образцов. Из рис. 1 видно, что плотность кристаллов II и III групп, как правило, выше, чем плотность кристаллов I группы, что, согласно [3], свидетельствует

о более высоком содержании мышьяка в кристаллах большего диаметра, полученных из большего объема расплава. Более того, в кристаллах I группы преобладающими СТД обычно являются вакансии ($\Delta N < 0$), а в кристаллах II и III группы — междоузельные атомы ($\Delta N > 0$). Таким образом, изменение условий выращивания на установках низкого давления приводит к изменению содержания мышьяка в материале, причем состав кристалла проходит через критическую точку, характеризующуюся изменением типа преобладающих СТД и характера поведения концентрации носителей при термообработке.

В настоящее время принято считать, что в монокристаллах нелегированного GaAs доминирует разупорядочение в анионной подрешетке [3]. В таком случае точка смены знака ΔN соответствует стехиометрическому составу кристалла. Поскольку точность абсолютного определения ΔN для GaAs составляет $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [6], плотность, соответствующая стехиометрическому составу, согласно рис. 1, лежит в интервале $5.31640\text{--}5.31660 \text{ г/см}^3$. Соответственно нелегированные кристаллы I группы, как правило, обогащены галлием, а кристаллы II и III группы — мышьяком. Хотя исходный материал имел практически стехиометрический состав, неизбежные потери As во время расплавления загрузки приводят к тому, что к моменту начала кристаллизации расплав обогащается обогащенным галлием. Так, например, для кристаллов II группы изменение состава загрузки в результате испарения As составляет $\sim 0.005\text{--}0.01$ ат. доли. В такой ситуации получение кристаллов, обогащенных As, возможно только в том случае, если точка конгруэнтного плавления нелегированного GaAs смещена в сторону избытка мышьяка (рис. 2). Основной причиной различий состава кристаллов I—III групп представляется различие в уровне удельных потерь мышьяка на стадиях плавления загрузки и выдержки расплава перед началом выращивания. Большие удельные потери As для кристаллов I группы, по-видимому, обусловлены относительно большей величиной отношения поверхности и объема загрузки как в твердом, так и в жидком состояниях. Разброс составов в пределах одной группы обусловлен невоспроизводимостью процесса плавления загрузки. Важность контроля потерь мышьяка иллюстрируется также случаем выращивания кристалла II группы из расплава, состав которого на момент начала вытягивания составлял 0.502 As. Плотность такого кристалла (5.31719 г/см^3) значительно превосходит плотность других кристаллов, выращенных в аналогичных условиях (рис. 1).

Полученные результаты показывают, что при указанных режимах термообработки в нелегированных кристаллах, обогащенных галлием, происходят отжиг акцепторов и (или) генерация доноров, более мелких, чем $EL2$. В кристаллах, обогащенных мышьяком, наблюдается обратная картина. Процессы изменения концентраций центров, связанных с СТД, в принципе не должны зависеть от метода получения кристалла. Это подтверждается совпадением обнаруженных закономерностей с характером изменения n при отжиге кристаллов, полученных методом Бриджмена из расплавов, обогащенных галлием и мышьяком [7]. Интересно отметить, что уменьшению $N_a - N_d$ при термообработке кристаллов, обогащенных галлием, сопутствует увеличение N_{EL2} [5], а в кристаллах, обогащенных мышьяком, происходит одновременно увеличение $N_a - N_d$ и снижение N_{EL2} . Зависимость поведения n при отжиге от состава кристалла позволяет использовать отношение концентраций носителей до и после термообработки для качественной оценки состава нелегированного GaAs: $n_t/n_0 > 1$ для кристаллов, обогащенных галлием, и $n_t/n_0 < 1$ для кристаллов, обогащенных мышьяком. Введение в кристалл большой концентрации индия оказывается эквивалентным сдвигу состава в сторону избытка Ga, несмотря на то что легирование осуществляется в форме InAs. Аналогично можно оценить влияние введения In на концентрацию $EL2$ в выращенных кристаллах [8].

Сделанные выводы позволяют провести анализ термостабильности электрических параметров нелегированного GaAs при активирующих отжигах. Подробно такой анализ будет приведен в другой работе. Здесь же отметим лишь несколько важных моментов. Величина $N_a - N_d$ может быть представлена в виде суммы $(N_a - N_d)_i + (N_a - N_d)_n$, где индексами i и n обозначены разности концентрации центров, связанных с остаточными примесями и СТД. При $(N_a - N_d)_i \gg (N_a - N_d)_n$ значительные изменения параметров в результате

отжига могут происходить только в случае сильной исходной компенсации материала [$N_{EL2} \approx (N_a - N_d)$], т. е. полуизолирующий материал с высоким содержанием остаточных примесей (прежде всего углерода и кремния), как правило, должен демонстрировать высокую термостабильность параметров. В случае «чистого» материала ($|(N_a - N_d)_i| \ll |(N_a - N_d)_n|$) нестабильность свойств материала при отжиге должна быть велика, а сами свойства будут определяться зависимостью величины $(N_a - N_d)_n$ от состава кристалла. По имеющимся данным, $(N_a - N_d)_n > 0$ при избытке галлия (за счет присутствия акцептора с энергией ионизации 0.078 мэВ [9]) и убывает при увеличении содержания мышьяка. Это позволяет предположить, что использование расплавов, обогащенных галлием, более перспективно для получения чистого полуизолирующего материала, чем расплавов с избытком мышьяка. Влияние термообработки на распределение параметров по длине и в поперечном сечении слитков определяется особенностями диаграммы состояния (рис. 2) и связью неоднородности состава кристалла с распределением дислокаций [10]. Существенным моментом здесь является возможность замены преобладающего компонента (мышьяка на галлий) по мере роста кристалла с соответствующим изменением влияния отжига на концентрацию носителей (образцы III-2а и III-2б).

Авторы выражают благодарность О. Г. Столярову за измерения плотности образцов, В. Т. Бублику за измерения периода решетки и А. В. Картавых за измерения концентрации центров $EL2$.

Список литературы

- [1] Марков А. В., Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Шифрин С. С. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 465—470.
- [2] Asom M. T., Parsey I. M., Kimerling L. C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 18. P. 1472—1474.
- [3] Бублик В. Т., Каратаев В. В., Кулагин Р. С. и др. // Кристаллография. 1973. Т. 18. В. 2. С. 353—356.
- [4] Martin G. M., Farges J. P., Jacob G. et al. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 5. P. 2840—2852.
- [5] Картавых А. В., Юрова Е. С., Мильвидский М. Г. и др. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 2035—2038.
- [6] Morozov A. N., Bublik V. T. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. N 3. P. 491—496.
- [7] Terashima K., Nishio J., Okada A. et al. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. N 1-3. P. 463—468.
- [8] Katsumata T., Okada H., Obokata T., Fukuda T. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 4. P. 1469—1474.
- [9] Thomas R. N., Hobgood H. M., Eldrige G. W. et al. // Semicond. a. Semimet. 1984. V. 20. P. 1—84.
- [10] Ковальчук И. А., Марков А. В., Меженный М. В. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 2. С. 106—110.

Государственный научно-исследовательский
и пресектный институт редкометаллической промышленности
Москва

Получена 22.05.1989
Принята к печати 23.05.1989