

05; 06

## ФОРМИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ДИСЛОКАЦИЯМИ

*И. А. Ковальчук, А. В. Марков, М. В. Меженный, М. Г. Мильвидский,  
В. Б. Освенский*

Исследован характер корреляций между радиальными распределениями удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента интенсивности и напряжений  $k_{1c}$ , с одной стороны, и плотности дислокаций  $N_d$ , с другой, в монокристаллах нелегированного арсенида галлия. Показано, что экстремальный характер зависимостей  $\rho$  и  $k_{1c}$  от состава кристалла обуславливает смену характера корреляции с распределением  $N_d$  при увеличении содержания мышьяка. Полученные данные свидетельствуют в пользу вывода об обогащении мышьяком областей с повышенной  $N_d$ . Рассмотрен механизм формирования неоднородности состава кристалла, коррелирующей с распределением дислокаций.

Однородность распределения физических параметров по поперечному сечению является одним из важнейших факторов, определяющих качество монокристаллов, используемых для изготовления интегральных схем. Исследования последних лет показали, что для монокристаллов нелегированного полупроводящего арсенида галлия, используемых для этой цели, характерно наличие

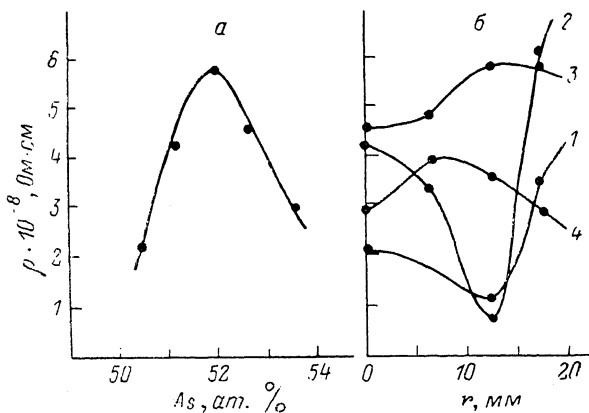


Рис 1. Зависимость удельного сопротивления кристаллов от состава расплава при выращивании (а) и радиальные распределения  $\rho$  в образцах, выращенных из расплавов, содержащих 50.4 (1), 51.3 (2), 52.6 (3), 53.6 (4) ат. % As (б).

выраженной микро- и макроскопической неоднородности распределения основных параметров, коррелирующей с распределением дислокаций [1, 2]. В работе [3] нами было высказано предположение, что причиной такой неоднородности может служить неоднородное распределение состава кристалла, возникающее при высоких температурах вследствие неравенства диффузионных подвижностей собственных точечных дефектов, стекающих к дислокациям. Результаты исследований макроскопической неоднородности распределения разностной концентрации точечных дефектов объясняются в [3], исходя из

предположения о том, что области с более высокой плотностью дислокаций  $N_d$  обогащены мышьяком по отношению к областям с пониженной  $N_d$ . Иными словами, разность концентраций мышьяка и галлия изменяется в объеме кристалла «в фазе» с распределением  $N_d$ . В настоящей работе приведены результаты исследований распределения удельного сопротивления и коэффициента интенсивности напряжений в поперечном сечении нелегированных кристаллов арсенида галлия, свидетельствующие в пользу такого предположения.

Исследования выполнены на серии монокристаллов диаметром 40 мм, полученных в совмещенном процессе синтеза и выращивания методом Чохральского из расплавов различного состава. Кристаллы были выращены в направлении  $\langle 001 \rangle$  из кварцевых тиглей при давлении инертного газа в камере  $\sim 60$  атм. Распределение плотности дислокаций по диаметру, выявляемое избирательным химическим травлением, во всех кристаллах имело W-образный характер.

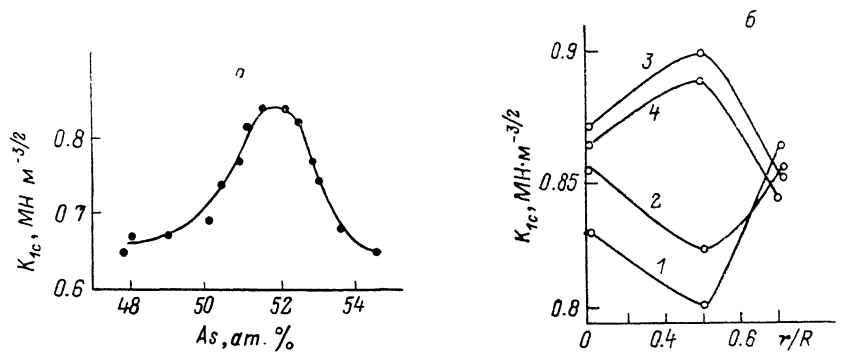


Рис. 2. Зависимость  $k_{1c}$  монокристаллов GaAs от содержания мышьяка в расплаве (а) и радиальные распределения  $k_{1c}$  в образцах, выращенных из расплавов, содержащих As (б).  $r/R$  — отношение расстояния от центра пластины к ее радиусу.

На рис. 1, а приведена зависимость удельного сопротивления от состава расплава, из которого вытягивался монокристалл. Результаты получены на холловских образцах, вырезанных из центральных областей начальных частей слитков. Выявленная зависимость  $\rho$  от состава в виде кривой с максимумом является характерной для нелегированных монокристаллов арсенида галлия [4]. При этом положение максимума определяется условиями выращивания, прежде всего чистотой материала.

Радиальные распределения удельного сопротивления для кристаллов выращенных из расплавов с большим или меньшим содержанием мышьяка, соответствующего экстремуму, представлены на рис. 1, б. Как видно, увеличение содержания мышьяка в расплаве (и соответственно в кристалле) приводит к смене характера распределения  $\rho$  с W-образного на M-образный. Учитывая данные рис. 1, а, нетрудно заметить, что смена характера распределения  $\rho$  естественным образом вытекает из предположения об обогащении мышьяком областей с более высокой плотностью дислокаций.

Аналогичный результат получен при исследовании трещиностойкости монокристаллов, оцениваемой с помощью такой характеристики хрупкого разрушения, как коэффициент интенсивности напряжений  $k_{1c}$  [5]. Этот параметр определяли по методике, описанной в работе [6], на химически полированных пластинах, вырезанных на расстоянии 10 мм от затравки. Погрешность определения  $k_{1c}$  не превышала 3 %.

Установленная зависимость  $k_{1c}$  от содержания мышьяка в расплаве имеет вид кривой с максимумом (рис. 2, а). Наибольшие значения  $k_{1c}$  и, следовательно, наибольшую прочность в случае выращивания в одинаковых тепловых условиях имеют кристаллы, выращенные из расплава, содержащего  $\sim 51.5$ — $52.5$  ат. % мышьяка. Для проверки влияния неоднородного распределения плотности дислокаций на  $k_{1c}$  были проведены измерения этого коэффициента вдоль радиуса четырех пластин, которым соответствовали составы расплава: 50.9 (1), 51.1 (2), 52.6 (3) и 52.8 ат. % мышьяка (4). Измерения проводили вдоль

направления  $\langle 110 \rangle$  в трех точках с координатами 0 (центр пластины), 0.6R и 0.9R, выбранных в соответствии с W-образным характером распределения  $N_d$ . Для кристаллов, полученных из расплава с содержанием мышьяка 50.9 и 51.1 ат.%, характерно увеличение  $k_{1c}$  с ростом плотности дислокаций (рис. 2, б), т. е. W-образное распределение по диаметру. На двух других образцах W-образному распределению  $N_d$  соответствует M-образное распределение  $k_{1c}$ . Как и в случае удельного сопротивления, смена характера зависимости  $k_{1c}$  от  $N_d$  может быть объяснена, исходя из зависимости  $k_{1c}$  от состава расплава и предположения об обогащении мышьяком областей с высокой  $N_d$ .

Приводимые в литературе данные о распределении различных свойств в монокристаллах арсенида галлия также свидетельствуют в пользу вывода о перераспределении состава вокруг дислокаций и между областями с различной  $N_d$ . В работе [7] была предпринята попытка определить нестехиометричность монокристаллов арсенида галлия по результатам измерений интенсивности квазизапрещенных отражений методом рентгеновской дифрактометрии. Распределение нестехиометричности по диаметру пластин, определяемой как разность концентраций мышьяка и галлия, имело W-образный характер, соответствующий распределению  $N_d$ .

Распределение концентрации центров EL2 имеет W-образный характер распределения по диаметру [1]. Известно также, что концентрация этих центров растет при увеличении содержания мышьяка в кристалле [4] и имеет максимум вблизи дислокаций [2]. Таким же образом распределены вблизи дислокаций центры люминесценции с энергией 0.68 эВ [8]. Распределение этих центров по диаметру имеет W-образный характер [9]. W-образное распределение и возрастание при увеличении содержания мышьяка характерны и для интенсивности малоуглового рассеяния ИК излучения монокристаллами полужолирующего арсенида галлия [10].

Перечисленные примеры далеко не исчерпывают известные данные по распределению различных свойств вблизи отдельных дислокаций, дислокационных скоплений и по поперечному сечению кристаллов арсенида галлия. При этом во всех случаях независимо от состава расплава и тепловых условий выращивания, определяющих форму фронта кристаллизации, особенности распределения удовлетворяют предположению об обогащении мышьяком областей вокруг отдельных дислокаций и интегрально областей с повышенной  $N_d$ . Это же предположение объясняет и особенности распределения микродефектов вокруг дислокаций в сильно легированных кристаллах [11]. Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует о том, что при выращивании монокристаллов арсенида галлия из расплава под влиянием дислокаций действительно формируется микро- и макроскопическая неоднородность состава.

Рассмотрим условия, при которых модель, предложенная в [3], удовлетворяет экспериментальным результатам. Согласно модели, перераспределение состава вокруг отдельной дислокации возникает в результате стока и ускоренной рекомбинации вблизи нее собственных точечных дефектов. Формирующееся распределение состава, который может быть охарактеризован величиной отклонения от стехиометрического  $\delta$  [12], определяется суперпозицией диффузионных профилей отдельных точечных дефектов. Экспериментальные данные показывают, что независимо от природы и концентрации легирующей примеси вокруг дислокации имеются две концентрические области с измененными свойствами, размеры которых сопоставимы для различных кристаллов [8, 11]. Свойства кристаллов в этих областях изменяются противоположным образом по отношению к их величине в матрице вдали от дислокации. Очевидно, что стабильное распределение  $\delta$  такого простого вида может быть получено комбинацией не более чем двух диффузионных профилей для собственных точечных дефектов. Поскольку речь идет о рекомбинации, то следует рассматривать только две пары дефектов:  $As_i - V_{As}$  и  $Ga_i - V_{Ga}$ , где буквы  $i$  и  $V$  обозначают междоузельные атомы и вакансии.

Экспериментальные данные показывают, что зона, прилегающая к дислокации, обогащается мышьяком. Согласие с экспериментом может быть достигнуто как для одной, так и для другой пары дефектов при соблюдении соотношений коэффициентов диффузии  $D_i > D_V$  и  $D_V > D_i$  соответственно. Обычно

полагают, что подвижность междуузельных атомов в полупроводниковых кристаллах превосходит подвижность вакансий, поэтому профиль распределения состава, по-видимому, формируется парой  $As_i - V_{As}$ , т. е.  $\delta = [As_i] - [V_{As}]$ .

На рис. 3 схематически показан эффект перераспределения состава вокруг дислокации в кристалле, выражаемому с избытком мышьяка ( $\delta_0 > 0$ ): область, прилегающая к дислокации, обогащается мышьяком, а окружающая ее область обедняется этим компонентом по отношению к исходному составу. Очевидно, что эффект перераспределения состава определяется только соотношением подвижностей дефектов и не зависит от знака  $\delta_0$ . Отметим также, что вывод об определяющей роли дефектов анионной подрешетки в формировании структуры твердых растворов собственных компонентов в арсениде галлия был сделан ранее на основе анализа результатов прецизионных измерений периода решетки и плотности [13].

Приближенно решение уравнения диффузии в случае линейного стока может быть записано в виде

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\lg \frac{r}{a}}{\lg \frac{\sqrt{Dt}}{a}},$$

где  $c_0$  — исходная концентрация дефектов в матрице;  $r$  — расстояние от дислокации;  $a$  — размер области, в которой ускорена рекомбинация;  $t$  — время.

Принимая для  $a$  значение  $\sim 10^{-7}$  см, получаем из экспериментальных данных оценку интегрального коэффициента диффузии междуузельных атомов  $D_i \sim 10^{-5} - 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Естественно, что значение  $D_i$  при температуре плавления  $T_{п.}$  должно быть близко к верхней границе этого диапазона. Для сравнения отметим, что по оценке [14] коэффициент диффузии междуузельных атомов в кремнии вблизи  $T_{п.}$  составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Вследствие малого градиента, определяемого приведенной выше зависимостью, концентрация дефектов в области, удаленной от дислокации на расстояние от 1 до 100 мкм, меняется не более чем на несколько десятков процентов. Соответствующие существенные изменения величины  $\delta$ , сопоставимые с шириной области гомогенности, возможны только в том случае, если концентрации дефектов при температурах, близких к  $T_{п.}$ , превышают  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Именно такие значения для концентраций  $As_i$  и  $V_{As}$  дают расчеты, выполненные в работе [12].

Затянутость концентрационных профилей, описываемых приведенным выражением, позволяет объяснить происхождение и макроскопической неоднородности состава. При  $D_i > 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с возможно перераспределение дефектов на макроскопические расстояния между областями с различной плотностью рекомбинационных стоков ( $N_d$ ). Абсолютные значения возмущений, вносимых отдельными дислокациями на расстояниях в несколько миллиметров, малы, но разница плотностей стоков между соседними объемами кристалла может превышать  $10^4$  см/см<sup>3</sup>, вследствие чего суммарный эффект должен быть значительным. При этом области с более высокой  $N_d$  должны обогащаться мышьяком, а области с низкой  $N_d$  обедняться этим компонентом, т. е. величины  $\delta$  и  $N_d$  должны изменяться «в фазе».

Таким образом, модель перераспределения состава с единых позиций описывает формирование микро- и макронеоднородности кристаллов, обусловленных дислокациями, не вступая в противоречие с известными данными о собственных точечных дефектах в арсениде галлия. Важно отметить, что описанный механизм формирования неоднородности кристалла в той или иной степени должен иметь место во всех полупроводниках. В кристаллах соединений он

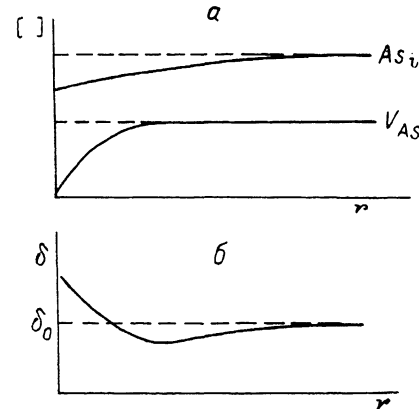


Рис. 3. Схема перераспределения концентраций собственных точечных дефектов (а) и величины отклонения состава от стехиометрического (б) вблизи дислокации.

приводит к формированию неоднородного распределения состава (в пределах области гомогенности), в элементарных полупроводниках — к неоднородному распределению плотности вещества.

### Литература

- [1] *Holmes D. E., Chen R. T., Elliott K. R., Kirkpatrick C. G.* // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43. N 3. P. 305—307.
- [2] *Brozel M. R., Grant I., Ware R. M.* et al. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. N 4. P. 1109—1118.
- [3] *Марков А. В., Морозов А. Н.* // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 1. С. 154—157.
- [4] *Holmes D. E., Chen R. T., Elliott K. R., Kirkpatrick C. G.* // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 40. N 1. P. 46—48.
- [5] *Нотт Дж. Ф.* Основы механики разрушения. М., 1978. 256 с.
- [6] *Evans A. G., Wilshaw T. R.* // Acta Metall. 1976. Vol. 24. N 10. P. 939—956.
- [7] *Fujimoto I.* // Jap. J. Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 23. N 5. P. 287—289.
- [8] *Warwick C. A., Brown G. T.* // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 46. N 6. P. 574—576.
- [9] *Tajima M.* // Jap. J. Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 21. N 4. P. 227—229.
- [10] *Калинушкин В. П., Каратаев В. В., Ковальчук И. А.* и др. // Тез. докл. X Всес. конф. по физике полупроводников. Ч. 2. Минск, 1985. С. 168—169.
- [11] *Мильвидский М. Г., Калинин А. А., Марков А. В., Шершаков А. Н.* // Физика кристаллизации. Калинин, 1986. С. 3—11.
- [12] *Бублик В. Т., Морозов А. Н., Освенский В. Б.* и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1230—1236.
- [13] *Бублик В. Т., Каратаев В. В., Кулагин Р. С.* и др. // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 2. С. 353—356.
- [14] *Voronkov V. V.* // J. Crystal. Growth. 1982. Vol. 59. N 3. P. 625—643.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт  
редкометаллической промышленности  
Москва

Поступило в Редакцию  
5 мая 1988 г.