

## Электротранспортные процессы в монокристаллах антимонида галлия с участием расплавленных включений GaSb–Sn

© А.М. Орлов<sup>¶</sup>, А.А. Скворцов<sup>¶¶</sup>, А.А. Саланов

Ульяновский государственный университет,  
432970 Ульяновск, Россия

(Получена 15 апреля 2003 г. Принята к печати 18 июня 2003 г.)

Исследована электромиграция расплавленных включений на основе олова в монокристаллическом ( $111$ )  $p$ -GaSb(Zn). Показано, что в температурном интервале  $T = 750\text{--}920$  К расплавленные включения вытесняются током ( $j = (1\text{--}4) \cdot 10^5$  А/м<sup>2</sup>) в направлении отрицательного электрода. Установлен механизм этого явления, связанный с концентрационными изменениями в объеме расплавленного включения. Отмечено, что транспорт включений спровоцирован двумя конкурирующими процессами: температурными изменениями на межфазных границах под воздействием теплоты Пельтье и силами электропереноса, приводящими к перераспределению компонентов с учетом их эффективных зарядов в расплаве. Установлена размерная зависимость скорости перемещения включений  $W$  в объеме монокристаллической матрицы:  $W$  возрастает с увеличением размера включений. Независимыми методами экспериментально определены численные значения термоэлектрических параметров всех контактирующих фаз. Это позволило по согласованию теории с экспериментом провести количественную оценку не только эффективного заряда полупроводника в расплаве  $Z^*$ , но и объяснить размерную зависимость величины активационного барьера, преодолеваемого дрейфующим включением.

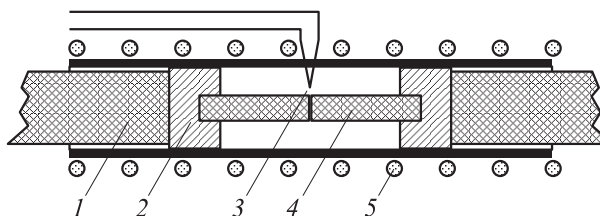
Основные проблемы, встречаемые на пути практического использования сильно легированных монокристаллов, связаны с включениями второй фазы, катастрофически влияющими на электрические, оптические, магнитные и другие свойства кристалла [1–6]. Особенно болезненно этот вопрос стоит в полупроводниковой электронике, где появление второй фазы, в том числе расплавленной, часто связывается с локальным контактным плавлением слоев металлизации при импульсных воздействиях тока повышенной плотности [7–9]. Поэтому неслучайно проблеме электромиграции расплавленных включений в полупроводниках уделяется столь пристальное внимание. Наиболее тщательно в теоретическом [1,2,6] и экспериментальном [5,7,8] плане этот вопрос изучен на примере элементарных полупроводников Si и Ge. Сложные полупроводники, за исключением нескольких работ по арсениду галлия [2,5], практически не исследованы. Вследствие этого нами предпринята попытка обнаружения и детального анализа процесса электротранспорта включений вторых фаз на основе олова в монокристаллах антимонида галлия.

В качестве исходного материала использовались выращенные методом Чохральского монокристаллы  $p$ -GaSb(Zn) с удельным сопротивлением  $0.138\text{--}0.073$  Ом·см и подвижностью основных носителей заряда  $\mu = 420\text{--}448$  см<sup>2</sup>/(В·с).

Из кристаллов вырезались бруски в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 15$  мм. Плотность ростовых дислокаций  $N_d$  в образцах не превышала  $4 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>.

Основным источником расплавленных включений служила пленка металлического олова ( $m \leq 0.3$  мг),

предварительно нанесенная электрохимическим методом [7] на состыкованную торцевую плоскость  $\{111\}$  одного из исследуемых образцов. Электроотжиг проводился в инертной атмосфере „кварцевой“ резистивной печи (рис. 1), размещенной в камере установки АЛА-ТОО типа ИМАШ-20-78. Пятимиллиметровые графитовые прокладки предотвращали взаимодействие образцов с жаростойкими электродами, изготовленными из нержавеющей стали.



**Рис. 1.** Схематическое изображение ячейки для электроотжига: 1 — стальные электроды; 2 — графитовые прокладки; 3 — термопара; 4 — образец с электролитически осажденной пленкой металла; 5 — нихромовая спираль на кварцевой основе.

Перед проведением опыта камера откачивалась до остаточного давления 10 Па, после чего заполнялась аргоном под небольшим избыточным давлением. Измерение температуры осуществлялось платиноплатинородиевой термопарой, размещенной в непосредственной близости от образца (см. рис. 1).

При температурах, превышающих эвтектическую,<sup>1</sup> происходит контактное плавление компонентов с образованием жидкой пленки, быстро диспергирующей на

<sup>1</sup> Диаграмма фазового состояния GaSb-Sn представляет собою вырожденную эвтектику [10,11].

<sup>¶</sup> E-mail: OrlovAM@ulsu.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: scvor@sv.uven.ru

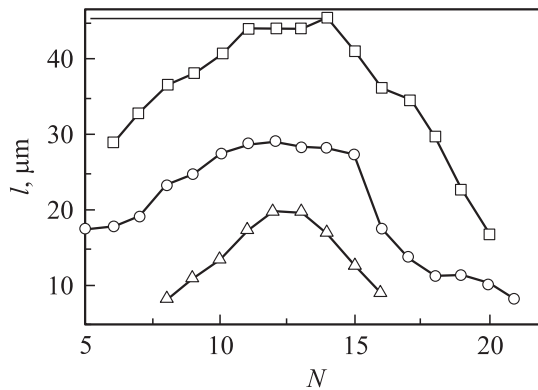


Рис. 2. Определение максимального размера включения  $l$  методом последовательного снятия  $N$  слоев.

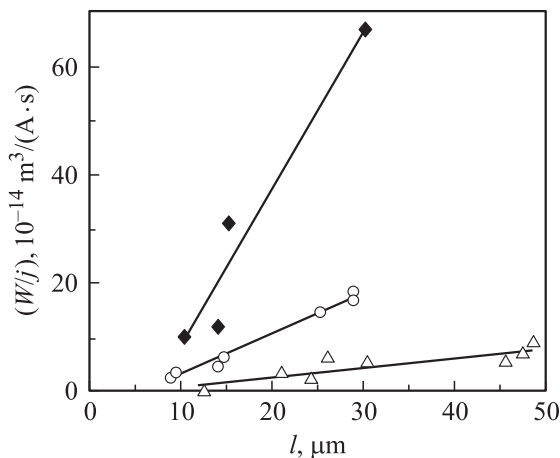


Рис. 3. Зависимости удельной скорости миграции включений от их размера.

отдельные капли при электромиграции. Включения всегда вытеснялись током ( $j = (1-4) \cdot 10^5$  А/м<sup>2</sup>) в направлении отрицательного электрода,<sup>2</sup> но скорость их перемещения зависела от их размера  $l$ .

Установлено, что формирование включений из жидкой пленки завершается проникновением расплава в объем монокристаллической матрицы на глубину 2–5 мкм. Незначительная толщина исходной пленки определяет ее неустойчивость и приводит к диспергированию на отдельные расплавленные зоны. Этому способствуют как отклонение вектора скорости от оси ориентации пленки, так и причины, носящие случайный характер. К числу последних прежде всего следует отнести дефекты смачивания и сплавления, структурные несовершенства кристалла, связанные с дислокациями и другими дефектами, а также искажение геометрии температурных и электрических полей. При этом время достижения стационарного состояния каждой сформировавшейся капли

<sup>2</sup> Скорость включений считается положительной, если они перемещаются вдоль силовых линий электрического поля.

определяется временем релаксации [1]

$$\tau = l^2/D \approx 0.1-2.5 \text{ с},$$

где  $l = 10-50$  мкм,  $D \approx 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с — коэффициент взаимной диффузии в расплаве, при общем времени электроотжига 2–4 ч.

Величина  $l$  и глубина проникновения включений в матрицу от стартовой позиции определялись методом последовательного снятия  $N$  слоев через каждые 5–7 мкм с последующей идентификацией включений при помощи микроскопа МИИ-4. Максимальный размер, измеряемый в направлении перемещения, определялся по экстремуму зависимости  $l = f(N)$ , построенной для каждой капли (рис. 2).

На рис. 3 приведены типичные результаты исследований, удовлетворяющие эмпирической зависимости

$$W/j = a + bl. \quad (1)$$

Здесь  $W/j$  — удельная скорость миграции. Численные значения постоянных  $a$  и  $b$  представлены в таблице.

Для выявления природы движущих сил, определяющих перемещение включений в электрическом поле, обратимся к уравнениям [6]

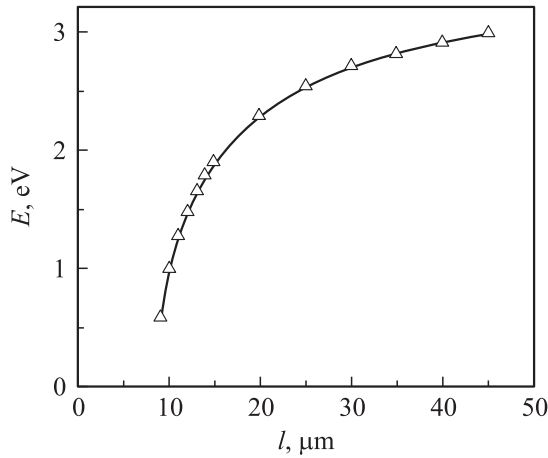
$$\frac{W}{j} = -\frac{V\beta\bar{C}}{N_A} \left( \frac{\delta\rho eZ^*}{kT} + \frac{VPL}{N_A 2\lambda kT^2} l \right), \quad (2)$$

$$\frac{W}{j} = -\frac{VD\bar{C}}{N_A} \left( \frac{\rho eZ^*}{kT} + \frac{VPL}{\delta N_A 2\lambda kT^2} l \right), \quad (3)$$

учитывающим вклад электропереноса ( $Z^*$  — эффективный заряд полупроводника в расплаве) и теплоты Пельтье ( $P$  — коэффициент Пельтье), выделяемой на фронтальной и тыльной сторонах каждого включения при прохождении постоянного электрического тока. Остальные символы здесь имеют следующий смысл:  $\beta$  — константа скорости плавления–кристаллизации;  $V$  — удельный объем расплава;  $\bar{C}$ ,  $D$  — равновесная концентрация и коэффициент диффузии молекул полупроводника в расплаве;  $N_A$  — число

Расчетные и экспериментальные данные по электромиграции включений расплава GaSb-Sn в объеме монокристалла GaSb

Параметр	Размерность	Температура $T$		
		853 К	873 К	913 К
$X_{\text{Sn}}$	at%	44	38	26
$\alpha_L$ , $10^{-6}$	В/К	–18	–23	–8
$\alpha_S$ , $10^{-6}$	В/К	–121	–109	–87
$a$ , $10^{-14}$	м <sup>3</sup> /(А·с)	–0.8	–4.2	–20.3
$b$ , $10^{-8}$	м <sup>2</sup> /(А·с)	0.18	0.76	2.89
$V$ , $10^{-5}$	м <sup>3</sup> /мол	2.5	2.6	2.8
$P$ , $10^{-3}$	В	–88	–75	–72
$\beta$ , $10^{-3}$	м/с	0.58	2.6	8.8
$Z^*$ , $10^{-3}$	–	48	49	58



**Рис. 4.** Размерная зависимость кажущейся энергии активации электротранспорта расплавленных зон GaSb-Sn в антимониде галлия.

Авогадро;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя у межфазной границы;  $\rho$  — удельное сопротивление расплава;  $e$  — элементарный заряд;  $k$  — постоянная Больцмана;  $L$  — теплота перехода единицы объема твердой фазы в расплав;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности расплава, оцениваемый по закону Видемана–Франца. Уравнение (2) оправдано для случая, когда перемещение включения контролируется процессами растворения–кристаллизации на межфазных границах; (3) — когда транспортные процессы в объеме включения становятся доминирующими. Рассмотрим это подробнее.

Соотношение (1) находится в полном согласии с теорией, если в (2) и (3) коэффициент Пельтье  $P$  положить отрицательным, а  $Z^*$  — положительным. Что касается контролирующей стадии, то она может быть оценена как по активационному барьеру  $E$ , преодолеваемому включением в процессе своего перемещения в монокристаллической матрице, так и по соотношению  $\beta\delta$  и величине  $D$  [6]. Мы рассчитали  $E$  по температурным зависимостям  $W = f(T)$ , построенным для всего диапазона  $l$ . Эти результаты представлены на рис. 4. Анализируя их, можно сделать вывод о смешанном диффузионно-кинетическом контроле при миграции расплавленных включений. Лишь для больших значений  $l > 70–100$  мкм наблюдается практически полная стабилизация активационного барьера, контролируемого лишь процессами плавления–кристаллизации активных областей матрицы, контактирующей с включениями. Это понятно, поскольку при больших значениях  $l$  в соотношениях (1)–(3) величина  $bl \gg a$  и  $W/j \approx bl$ , что предопределяет постоянство энергии активации  $E$  для подобных включений и доминирующую роль термоэлектрических явлений в их переносе.

С другой стороны, при  $bl \ll a$ , основной движущей силой компонент расплава является диффузионный электроперенос, так что  $W/j \approx a$  и активационный барьер  $E$  также должен быть постоянным. Отсутствие на

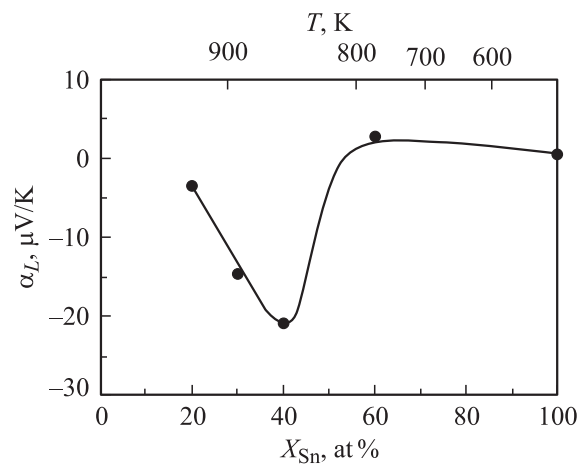
зависимости  $E = f(l)$  (рис. 4) соответствующего плато свидетельствует лишь о малой ее протяженности, хотя найденные здесь значения  $E$  являются типичными для диффузионного контроля ( $E_{\text{dif}} < 0.65$  эВ). Все это предполагает, что перемещение большинства анализируемых включений происходит в переходной диффузионно-кинетической области с сильно ослабленным диффузионным контролем.

Еще одной важной особенностью представленных здесь результатов является отчетливое проявление взаимно компенсирующих вкладов, связанных с величинами  $P$  и  $Z^*$ . Действительно, на фронтальной стороне каждого включения происходит выделение теплоты Пельтье (подплавление кристалла), в то время как на тыльной — поглощение (область наращивания кристалла по аналогии с методом жидкостной эпитаксии). Это побуждает включение перемещаться к отрицательному электроду. Однако электроперенос действует в противоположном направлении, поскольку со стороны катода расплав обогащается по GaSb ( $Z^* > 0$ ), а со стороны анода — обедняется. Именно поэтому очень мелкие включения ( $l \rightarrow 0$ ) в отличие от более крупных (см. рис. 3) вынуждены мигрировать в направлении положительного электрода.

Что касается количественной оценки величин  $\beta, P$  и  $Z^*$ , то она требует проведения определения термоэлектрических параметров всех контактирующих фаз. Коэффициент Пельтье в соотношениях (2) и (3) легко может быть оценен по соответствующим значениям коэффициента Зеебека  $\alpha$  для твердой фазы ( $S$ ) и расплава ( $L$ ):

$$P = P_S - P_L = (\alpha_S - \alpha_L)T. \quad (4)$$

Нами использовался контактный метод измерения термоэдс, детально рассмотренный в работах [12,13]. Измерения проводились в инертной атмосфере (Ar) относительно хромелевых (X) и (или) алумелевых (A) ветвей двух термопар при температурном градиенте



**Рис. 5.** Изменение коэффициента Зеебека  $\alpha_L$  для включений на основе Sn в GaSb с температурой расплавленных фаз ( $T$ ) и содержанием в них олова ( $X_{\text{Sn}}$ ).

между ними 5–10°C. Пересчет на абсолютные значения  $\alpha_L$  для анализируемых сплавов осуществлялся с учетом работы [14]. Исследуемый сплав находился в U-образной ячейке, который через тонкие графитовые колпачки контактировал с ХА-термопарами. На одном плече U-образной ячейки размещался дополнительный миниатюрный резистивный нагреватель с бифилярной намоткой. Термоэдс каждого сплава измерялась в интервале  $T = 300\text{--}1100\text{ К}$ . Из всего массива таких данных выбиралось единственное значение  $\alpha_L$ , согласованное с учетом фазовой диаграммы состояния GaSb-Sn [11] по составу и температуре с параметрами включения. Эти результаты, представленные на рис. 5, были использованы для оценки численного значения  $P$  по уравнению (4), где значение  $\alpha_S$  было взято из работы [12]. Найденные таким образом значения  $P$  легли в основу расчета  $\beta$  (по наклону прямых  $W/j = f(l)$ ) и эффективного заряда  $Z^*$  по отсекаемому на оси ординат отрезку. Эти данные приведены в таблице.

Таким образом, в температурном интервале 750–920 К изучено электростимулированное движение расплавленных включений на основе олова в  $p$ -GaSb. Установлены размерные зависимости скорости миграции  $W/j$ . Оценен вклад электропереноса и теплоты Пельтье в результирующую скорость вытеснения включений током. Показано, что по мере увеличения размера включений вклад теплоты Пельтье возрастает и при  $l > 70\text{ мкм}$  становится доминирующим. Найденны численные значения эффективного заряда полупроводника в расплаве и термоэлектрических параметров межфазной границы. Установлено, что электротранспорт включений в полупроводниковой матрице протекает под смешанным диффузионно-кинетическим контролем.

## Список литературы

- [1] Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. *Движение макроскопических включений в твердых телах* (М., Наука, 1985).
- [2] Д.К. Белашенко. *Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках* (М., Атомиздат, 1970).
- [3] J.P. Dekker, C.A. Volkert, E. Arzt, P. Gumbsch. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 35 901 (2001).
- [4] A. Bonapasta. *Phys. Rev. B*, **65**, 45 308 (2002).
- [5] Ho Mon-Shu, Hwang Ing-Shouh, Tsong Tien. *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 5792 (2000).
- [6] Д.К. Белашенко, А.М. Орлов, В.И. Пархоменко. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **10**, 1728 (1975).
- [7] А.М. Орлов, А.А. Скворцов, Б.М. Костишко. *Теплофизика высоких температур*, **3**, 404 (1997).
- [8] И.Н. Ларионов, Н.М. Ройзин, В.М. Ногин, Э.Т. Аврасин. *ФТП*, **9**, 1414 (1967).
- [9] А.М. Орлов, А.А. Скворцов, А.А. Саланов. *Письма ЖТФ*, **19**, 76 (2001).
- [10] *Физическая химия*, под ред. Б.П. Никольского (М., Химия, 1987).
- [11] Е.И. Ерошинова, А.М. Захаров, В.Г. Оленичева. *Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1982–1983 годах* (М., Металлургия, 1985).
- [12] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [13] В.М. Глазов, М. Вобст, В.И. Тимошенко. *Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников* (М., Металлургия, 1989).
- [14] R.R. Heikes. *Ure Thermoelectrodity* (N.Y., Interscience Publishers, 1961).

Редактор Т.А. Полянская

## Electrotransport processes in gallium antimonid monocrystals with participation of liquid GaSb-Sn inclusions

A.M. Orlov, A.A. Skvortsov, A.A. Salanov

Ulyanovsk State University,  
432970 Ulyanovsk, Russia