



УДК 621.315.592

МЕТОД ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАКАНСИОННОГО СОСТАВА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ПИН GaAs

Лебедь О.Н.

Херсонская государственная морская академия

В данной работе исследовались диффузионные профили элементов 6 группы периодической таблицы Менделеева в монокристаллах полуизолирующего нелегированного GaAs. Рассмотрен механизм формирования и распределения легирующей примеси и проанализировано формирование вакансионного состава монокристаллов при термообработке с учетом отклонения состава от стехиометрического и дислокационной структуры. Показаны возможности управления структурными и электрофизическими параметрами монокристаллов GaAs.

Ключевые слова: арсенид галлия, сера, селен, диффузия, электрофизические параметры, структурные параметры, стехиометрия, вакансионный состав, дислокации.

Введение. Развитие интегральной и силовой электроники на основе арсенида галлия предъявляет все возрастающие требования к структурным и электрофизическим параметрам подложек для интегральных схем, СВЧ приборов. Промышленное использование GaAs требует улучшения его структуры и воспроизводимости свойств при технологических процессах.

Как известно, серийно выпускаемые пластины арсенида галлия, не всегда отвечают требованиям для новых разработок полупроводниковых приборов. Выращенные монокристаллы GaAs имеют характерные W- и V-образные распределения плотности дислокаций, механических напряжений, собственных точечных дефектов по диаметру, и, как следствие, неоднородное распределение удельного сопротивления, люминесцентных и других электрофизических характеристик. Причины, вызывающие неоднородное распределение структурных и электрофизических параметров по диаметру монокристалла определяются, главным образом, процессами посткристаллизационного охлаждения, в результате возникновения осевого и радиального градиентов температур [1]. В виду этого, представляется достаточно сложно управлять структурой кристалла и давать воспроизводимые результаты для создания дискретных и интегральных полупроводниковых приборов.

Актуальность. Одним из известных методов управления и повышения однородности распределения параметров монокристаллов GaAs, является поиск режимов термообработки (ТО) уже изготовленных подложек. Нужно отметить, что ТО также является необходимым технологическим этапом при изготовлении полупроводниковых приборов [2, 3]. При этом процессы ТО способны изменить физические свойства монокристаллов полупроводников, в частности и ПИН GaAs. Формирование электрофизических параметров монокристаллов нелегированного GaAs – очень сильно зависят от СТД [1]. Подвижность СТД в GaAs и, соответственно, процессы их взаимодействия протекают с достаточно высокой скоростью уже при сравнительно невысоких температурах – (300-400) °С. Это приводит к существенному изменению концентрации этих дефектов и создает трудности в фиксации и идентификации заданного высокотемпературного состояния монокристалла.

Для разработки технологических методов управления структурой монокристаллов арсенида галлия нужно рассмотреть механизмы ответственные за изменения параметров материала при ТО. Одним из основных механизмов ответственных за изменение структурных и электрофизических параметров монокристаллов является изменение их вакансионного состава при ТО, который в свою очередь зависит от исходной структуры полупроводника [1-3].

Целью данной работы является определение изменения вакансионного состава монокристаллов ПИН GaAs при ТО с учетом дислокационной структуры и отклонения состава от стехиометрического, для разработок технологических методов управления



и воспроизведения структурных и электрофизических параметров, основанной на диффузии элементов 6 группы.

Методика исследований. Мы предлагаем для идентификации вакансионного состава монокристаллов арсенида галлия при ТО проводить диффузию примесей и по изменению диффузионных профилей от теоретических судить о преимущественной генерации вакансий в той либо другой подрешетке.

В виду того, что основными СТД в GaAs являются дефекты подрешетки мышьяка, то ТО монокристаллов проводилась при одновременной диффузии элементов 6 группы (сера, селен), которые преимущественно замещают атомы в анионной подрешетке.

Для ТО использовались монокристаллы ПИН GaAs, выращенные методом Чохральского из-под слоя флюса в направлении (100). Диффузия проводилась при температуре 850 °С в течение шести часов в образцы с удельным сопротивлением $\rho = (6 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6)$ Ом·м и плотностью дислокаций $N_d = (1 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^{10}) \text{ м}^{-2}$. При исследовании процессов диффузии серы, в откачанную ампулу помещалась навеска серы массой $2 \cdot 10^{-5}$ кг. В процессах, связанных с диффузией селена, диффузия проводилась из термически напыленного на поверхность образца слоя Se толщиной 10^{-6} м, что обеспечивало условия диффузии из постоянного источника примеси. Образовавшиеся поверхностные слои Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 после диффузии S и Se удаляли в полирующем травителе состава $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (3:1:1)$.

Распределение примеси у поверхности образцов при диффузии исследовали послойным травлением по методу анодного окисления с дополнительным освещением, по методике описанной в [4].

Были подобраны монокристаллы с различным исходным соотношением концентраций вакансий галлия $N_{V_{Ga}}$ и вакансий мышьяка $N_{V_{As}}$.

Критерием стехиометричности структуры монокристаллов принято считать отношение концентраций вакансий мышьяка и вакансий галлия:

$$z = (N_{V_{As}}/N_{V_{Ga}}). \quad (1)$$

Под стехиометрическим составом структуры кристаллов в работе [5] является равенство концентраций вакансий в подрешетках галлия и мышьяка ($[N_{V_{As}}] = [N_{V_{Ga}}]$). В [6] принято условие $[N_{V_{As}}] + [N_{V_{Ga}}] \cong [N_{AsI}] + [N_{GaI}]$ (при этом $z \approx 10$).

В настоящей работе под стехиометрическим составом монокристаллов будем считать состав с $z = (N_{V_{As}}/N_{V_{Ga}}) = 10$.

По отношению к стехиометрическому составу выделены две группы монокристаллов: 1 группа – монокристаллы с избытком галлия ($z > 10$) и 2 группа – монокристаллы с избытком мышьяка ($z < 10$).

Результаты исследований. В соединениях АЗВ5 диффузия является более сложным процессом, чем в элементарных полупроводниках: германия и кремния. Сложности в основном вызываются тем, что при нагреве происходит диссоциация соединений и при температурах диффузии более летучий компонент (с большим парциальным давлением паров) испаряется, а также тем, что элементы 3 и 5 групп являются химически более активными по отношению к диффундирующим примесям, чем элементарные полупроводники 4 группы.

Диффузия в полупроводниках, в частности в GaAs, является нестационарным процессом, и концентрация примеси зависит от времени прохождения процесса диффузии, и от положения атомов примеси в кристалле.

Нестационарный процесс диффузии примеси в полупроводниках описывается 1 законом Фика, определяющим плотность потока компонента [7]. В одномерном случае:

$$j = - \frac{D \partial N(x,t)}{\partial x}, \quad (2)$$

где j – плотность потока компонента, D – коэффициент диффузии, N – концентрация



примеси, x – расстояние от поверхности образца.

А также 2-ым законом Фика, определяющим концентрацию легирующей примеси:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где t – время текущего процесса диффузии.

Как видно, в обоих выражениях присутствует коэффициент диффузии, описывающий следующей температурной зависимостью [8]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (4)$$

где R – постоянная Больцмана, T – температура процесса, выраженная в градусах кельвина, D_0 – предэкспоненциальный (частотный) множитель, связанный с частотой смены позиций атомами и с изменением энтропии в системе, ΔE – энергия активации процесса диффузии, в величину которой входит энергия перехода атома в активированное состояние и энергия образования структурных дефектов, участвующих в процессе диффузии. Решая уравнения (3), согласно [7, 9], получим закон распределения примеси в монокристалле:

$$N(x) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (5)$$

где $N(x)$ – концентрация примеси на расстоянии x от поверхности образца, N_0 – концентрация примеси на поверхности образца, $\operatorname{erf} u$ – функция ошибок Гаусса.

На основе экспериментальных данных нами получены диффузионные профили селена и серы в приповерхностной области образцов с разным соотношением концентраций вакансий галлия и мышьяка. У образцов с избытком мышьяка можно выделить 2 участка концентрационных кривых (рис. 1). Участок 2 – описывается erf -функцией, согласно выражению 1, а участок 1 – имеет существенные отклонения от нее.

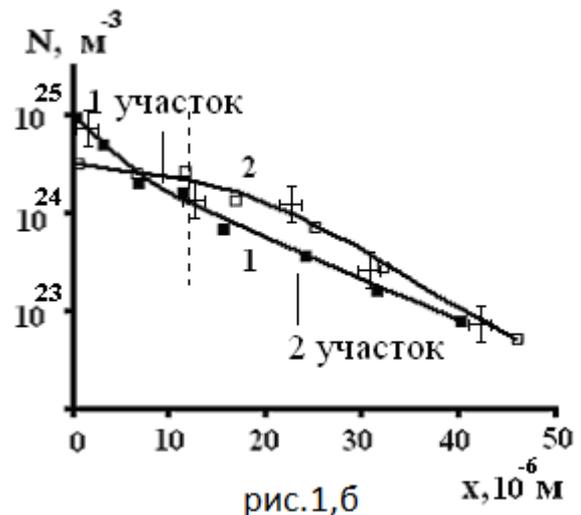
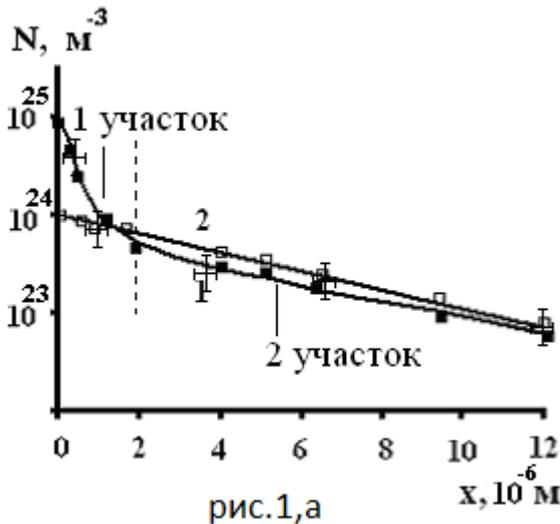


Рисунок 1 – Распределение концентрации примеси N в диффузионной зоне образцов с различной стехиометрией, $N_d = 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; а – Se, б – S: 1 – монокристаллы с избытком мышьяка, $z = 1,2$; 2 – монокристаллы с избытком галлия, $z = 25$

Коэффициент диффузии можно найти по наклону прямых, построенных в координатах $\lg N(x^2)$ (рис. 2), согласно [5]:



$$D = \frac{0,108x^2}{t \lg N} \quad (6)$$

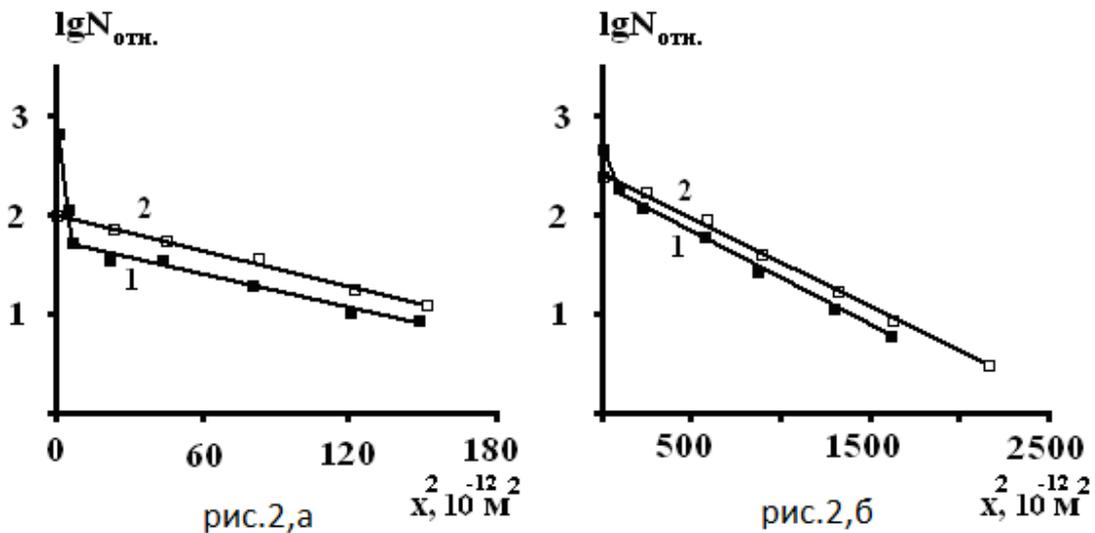


Рисунок 2 – Зависимости $\lg N$ от x^2 ; а – Se, б – S: 1 – монокристаллы с избытком мышьяка, $z = 1,2$; 2 – монокристаллы с избытком галлия, $z = 25$

Рассчитанные нами коэффициенты диффузии D_1 (участок 1) и D_2 (участок 2) для разных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения коэффициентов диффузии

Примесь	Образцы с избытком галлия $D \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	Образцы с избытком мышьяка $D_1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}, D_2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	
Селен	0,12-0,41	0,61-3,12	0,34-0,46
Сера	5,8-6,2	0,92-2,68	6,1-6,4

У образцов с избытком галлия (рис.1), профиль распределения примеси N близок к *erf*-функции. Найденные на основании графиков $\lg N(x^2)$ (рис. 2) значения коэффициентов диффузии атомов серы и селена по порядку величины совпадают с данными, известными из литературы [1, 5, 7, 9] (табл. 1).

Как видно, в монокристаллах с избытком мышьяка существуют два участка, где наблюдаются различные коэффициенты диффузии, в отличие от образцов с избытком галлия.

Исследования зависимости коэффициента диффузии от вакансионного состава z и плотности дислокаций N_d (рис. 3) демонстрируют его изменения только для кристаллов с избытком мышьяка, причем только на первом участке.

Значения D_1 в образцах с одинаковым исходным вакансионным составом ($z = 12$) для обоих элементов увеличивались с ростом плотности дислокаций (рис. 3а). При изменении N_d от 10^8 м^{-2} до 10^{10} м^{-2} D_1S и D_1Se увеличивались в 2 раза.

На рис. 3б представлена зависимость относительного изменения коэффициента диффузии D/D_0 , для образцов с близкими значениями плотности дислокаций, от соотношения концентраций вакансий галлия и мышьяка. В качестве D_0 – выбрано наименьшее из значений коэффициента диффузии на участке 1 при $z = 10$ для данных монокристаллов.

Участок 1 на рис. 1 обусловлен более медленной диффузией, чем на участке 2. Мы полагаем, что отклонение диффузионных профилей селена и серы от *erf*-функции, в образцах с избытком мышьяка в отличие от образцов с избытком галлия, где такое отклонение не наблюдается, свидетельствует о влиянии на диффузию вакансионного состава монокристаллов. Кроме того, зависимость коэффициента D_1 от N_d (рис. 3а)



свидетельствует об участии в диффузионном процессе дислокаций.

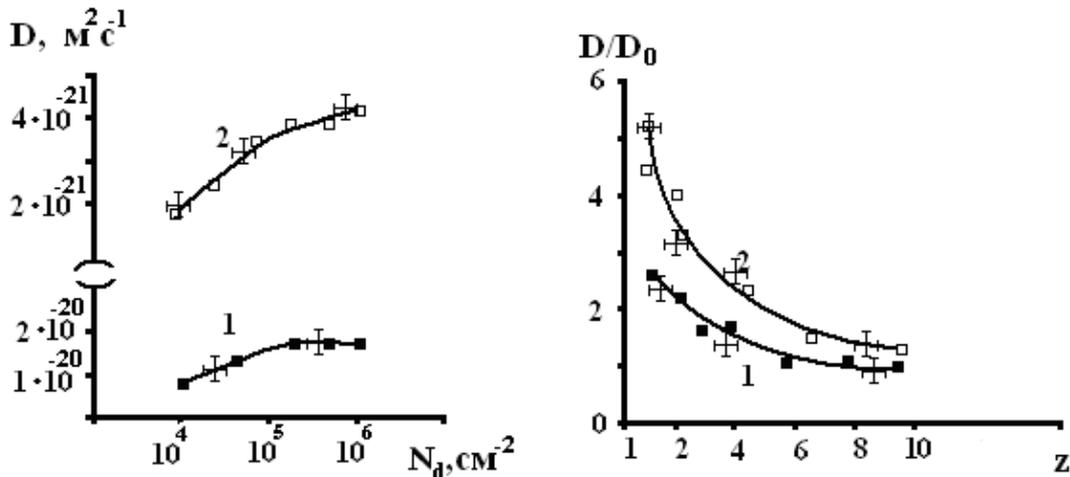


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента диффузии D от плотности дислокаций при $z = 12$ (а) и относительного изменения коэффициента диффузии D/D_0 от вакансионного состава при $N_d = (4,3 \pm 0,5) \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$ (б): 1 – S, 2 – Se

Следует предположить, что в кристаллах с избытком мышьяка, когда сток мышьяка на поверхность ограничен слоем Ga_2Se_3 или Ga_2S_3 , наряду с поверхностью существенную роль начинают играть дислокации. В результате имеет место вторичная диффузия примеси от поверхности по вакансиям, источником которых являются дислокации.

Причина, по которой сток As на дислокации оказывает влияние на диффузию атомов S и Se в кристаллах с исходным избытком мышьяка и не влияет на нее в образцах с избытком галлия, может быть, по нашим наблюдениям, обусловлена следующим. В околослокационных атмосферах (атмосферы Котрела [10]) в неотожженных монокристаллах с избытком мышьяка – преобладают вакансии галлия, а в монокристаллах с избытком галлия – вакансии мышьяка. Известно [5], что при высоких температурах – V_{Ga} имеют отрицательный электрический заряд, а V_{As} и атомы междоузельного мышьяка (As_i) – положительный. Градиентное электрическое поле способствует движению As_i (As_i является доминирующим точечным дефектом в кристаллах, где $N_{V_{\text{Ga}}} > N_{V_{\text{As}}}$) к дислокациям, если в составе их атмосфер преобладают V_{Ga} , и препятствует ему, если преобладают V_{As} . Следовательно, захват мышьяка дислокациями зависит от вакансионного состава монокристалла.

Выводы. На основе диффузии элементов 6 группы периодической таблицы Менделеева показана зависимость формирования вакансионного состава монокристаллов ПИН GaAs при ТО в зависимости от дислокационной структуры и отклонения состава от стехиометрического.

В монокристаллах с избытком мышьяка, в результате действия дислокационных стоков, происходит более существенная генерация вакансий мышьяка связанная с зарядовым состоянием STD при высоких температурах.

Диффузионные профили показанные в работе и зависимость коэффициентов диффузии от стехиометрии и плотности дислокаций могут быть использованы для разработок технологических методов управления и определения структурными и электрофизическими параметрами ПИН GaAs.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М. Г. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений / М. Г. Мильвидский, О. В. Пелевин, Б. А. Сахаров. – М. : Металлургия, 1974. – 392 с.



2. Chen N. F. Stoichiometric defects in semi-insulating GaAs / N. F. Chen, H. He, Y. Wang, L. Lin // J. Crystal Growth.– 1997. – V. 173. – P. 325-329.
3. Бублик В. Т. Изучение влияния различных режимов термического отжига на образование микродефектов в монокристаллах нелегированного GaAs, выращенного по методу Чохральского / В. Т. Бублик, М. И. Воронова, А. В. Марков, К. Д. Щербачёв // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 5. – С. 893-898.
4. Сорокин И. Н. Зарубежная электронная техника / И. Н. Сорокин, В. З. Петрова, Ю. Д. Чистяков. – 1979. – № 14. – 64 с.
5. Шишияну Ф. С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах / Ф. С. Шишияну. – Кишинёв : Штиинца, 1978. – 230 с.
6. Коваленко В. Ф. Определение вакансионного состава монокристаллов полуизолирующего нелегированного арсенида галлия / В. Ф. Коваленко, М. Б. Литвинова, В. А. Краснов // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2002. – Вып. 37. – С. 198-204.
7. Крапухин В. В. Физико-технические технологии полупроводниковых материалов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. – М. : Металлургия, 1982. – 352 с.
8. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках / Б. И. Болтакс. – Л. : Наука, 1972. – 451 с.
9. Соколов И. А. Расчеты процессов полупроводниковой технологии / И. А. Соколов. – М. : Металлургия, 1994. – 176 с.
10. Коттрел А. Х. Теория дислокаций / А. Х. Коттрел ; пер. с англ. – М. : Мир, 1969. – 67 с.

Лебедь О.М. МЕТОД ДИФУЗИЇ ДОМІШОК ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАКАНСІЙНОГО СКЛАДУ В МОНОКРИСТАЛАХ NIN GaAs

У даній роботі досліджувались дифузійні профілі елементів 6 групи періодичної таблиці Менделєєва в монокристалах напівізолюючого нелегованого GaAs. Розглянутий механізм формування і розподілу легуючої домішки та проаналізовано формування вакансійного складу монокристалів при термообробці з урахуванням відхилення складу від стехіометричного і дислокаційної структури. Показані можливості управління структурними та електрофізичними параметрами монокристалів GaAs.

Ключові слова: арсенід галію, сірка, селен, дифузія, електрофізичні параметри, структурні параметри, стехіометрія, ваансійний склад, дислокації.

Lebed' O.N. METHOD OF DIFFUSION OF IMPURITY FOR DEFINITION OF VAKANSIONNY STRUCTURE IN MONOCRYSTALS SIN GaAs

In this work diffusive profiles of elements 6 of group of periodic table of Mendeleev in monocrystals of semi-insulating not alloyed GaAs were investigated. The mechanism of formation and distribution of alloying impurity is considered and formation of vacancy structure of monocrystals at heat treatment taking into account a structure deviation from stoichiometry and dislocation structure is analysed. Possibilities of management are shown by structural and electrophysical parameters of monocrystals of GaAs.

Keywords: gallium arsenide, sulfur, selenium, diffusion, electrophysical parameters, structural parameters, stoichiometry, vacancy structure, dislocations.

Статтю прийнято
до редакції 27.06.2013