

## МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО GaAs ДИАМЕТРОМ 100 ММ

ОКСАНИЧ А.П., КОГДАСЬ М.Г.,  
АНДРОСЮК М.С.

Экспериментально исследуется дислокационная структура монокристаллов GaAs (диаметром до 100 мм), выращенных методом Чохральского. Доказывается, что высокотемпературный отжиг приводит к снижению плотности дислокаций в 1,2-1,3 раза.

### 1. Введение

Арсенид галлия широко применяется в качестве оптического материала для линз и входных фильтров тепловизионных систем инфракрасной (ИК) техники. Функции этих систем включают регистрацию и обнаружение объектов, сбор информации, аэро- и космическую навигацию, теплопеленгацию и т.д. Преимуществом систем тепловидения по сравнению с другими пассивными электронно-оптическими системами является их способность работать в любое время суток в неблагоприятных погодных условиях. Для эффективного применения приборов тепловидения требуются оптически совершенные образцы с минимальными световыми потерями, минимальным рассеянием ИК излучения и максимальной оптической однородностью, работающие в диапазоне длин волн 1,5-12 мкм.

Применение арсенида галлия для изготовления оптических элементов инфракрасной техники обуславливает необходимость детального изучения влияния на оптические свойства, в частности, на рассеяние, дефектов кристаллической решетки материала (прежде всего дислокаций и малоугловых границ), а также внутренних напряжений в кристаллах. Рассеяние ИК излучения в арсениде галлия является причиной уменьшения контраста изображения и может приводить к существенному ослаблению светового потока. Кроме того, для высококачественных монокристаллов арсенида галлия величина рассеяния в области прозрачности сопоставима с поглощением, а для коротковолновых участков диапазонов прозрачности – вблизи краев фундаментального поглощения – даже может превосходить поглощение.

### 2. Постановка задачи

Изучением дефектов, в частности дислокаций, в полупроводниках занимались интенсивно и плодотворно в 60-80 годах прошедшего столетия, опубликовано значительное число работ. На этом этапе были установлены основные свойства “чистых” дислокаций (т.е. дислокаций, почти не содержащих атомов примесей). Научились получать бездислокационный кремний и избегать генерации дислокаций в процес-

се. Новая волна интереса к дислокациям определяется несколькими причинами, основные из них: в ряде случаев дислокации в кристаллах необходимы; материал с наличием дефектов (в том числе и дислокациями) может быть существенно более дешевым в производстве, обладая относительно высокими техническими параметрами (свойствами).

Ранее проведенные теоретические разработки не смогли достаточным образом описать реальную дислокационную структуру монокристаллов: нет однозначной количественной связи напряжений и плотности дислокаций, не достаточно определена взаимосвязь влияния осевого и радиального температурных градиентов на дислокационную структуру, почти не рассмотрено влияние температурной обработки на дислокации и дислокационные дефекты. Создание новых технологий и совершенствование известных привело к существенному повышению структурного качества кристаллов, увеличению размеров выращиваемых кристаллов. Возникают новые применения материала с новыми свойствами. Все в целом ставит проблему изучения дислокаций и дислокационной структуры, их влияния на свойства арсенида галлия на новый уровень.

*Целью* данной работы является исследование условий возникновения дислокаций и дислокационных дефектов в монокристаллах арсенида галлия. В связи с этим были поставлены следующие основные задачи:

- исследование дислокационной структуры монокристаллов полуизолирующего арсенида галлия, применяемых в ИК оптике;
- исследование влияния высокотемпературного отжига на дислокационную структуру монокристаллов полуизолирующего арсенида галлия;

### 3. Исследование распределения плотности дислокаций в пластине GaAs диаметром 100 мм

Все дефекты, присутствующие в полупроводниках, можно разделить на несколько категорий по их размерам и форме: нульмерные, одномерные, плоские и объемные. Существует несколько типов точечных или нульмерных дефектов: вакансии и собственные межузельные атомы, примесные атомы в позициях замещения и в межузлиях (соответственно замещения и внедрения). Собственные точечные дефекты являются равновесными дефектами и становятся неравновесными, если вводятся облучением или закалкой. Собственные точечные дефекты имеют наименьшие по сравнению с другими дефектами размеры (порядка атомных размеров) и вызывают незначительные искажения в решетке. Поэтому эти дефекты очень трудно наблюдать непосредственно. Однако их присутствие может заметно влиять на атомные процессы диффузии, а следовательно и на процессы, зависящие от времени, например на преципитацию примесей. Преципитаты, в свою очередь, могут существенно изменить электрические свойства материала, а создаваемые ими локальные поля деформации – механические свойства материала [1].

Дислокации – одномерный дефект кристаллической решетки. Дислокационная линия не прерывается в кристалле, а всегда заканчивается на поверхностях раздела, которыми могут служить включения, границы зерен или поверхность кристалла. Таким образом, размеры дислокаций в одном измерении могут достигать размеров кристалла, а в другом – перпендикулярном к линии дислокации – находятся на атомном уровне. Дислокации играют значительную роль в процессах пластичности. Велико их влияние и на электрические свойства полупроводниковых материалов и структур. Взаимодействуя с собственными точечными дефектами и примесями, дислокации локально изменяют концентрацию последних. В свою очередь, это взаимодействие отражается на скорости перемещения дислокаций в процессе пластической деформации.

Выбор определенного метода для наблюдения того или иного дефекта определяется соотношением размеров дефектов и разрешающей способности метода и механизмом формирования контраста на дефектах, знание которого позволяет правильно интерпретировать результаты наблюдений и, следовательно, получать наиболее полную информацию о дефектах.

Методы визуализации дислокаций в полупроводниках могут быть классифицированы следующим образом:

- 1) выявление мест выхода дислокаций на поверхность кристалла с помощью избирательного травления и наблюдения в оптическом микроскопе;
- 2) наблюдение дислокаций в объеме кристалла:
  - в инфракрасной области спектра,
  - с помощью рентгеновских лучей,
  - электронно-микроскопически на просвет,
  - с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме наведенного тока.

Среди различных методов наблюдения дислокаций метод селективного травления и световой микроскопии нашел широкое применение вследствие своей простоты и доступности. Разрешение этого метода достигает ~0,5 мкм, что является вполне достаточным для наблюдения фигур травления на таких дефектах, как дислокации, дефекты упаковки, скопления кластеров точечных дефектов. Контраст на дефектах в световой микроскопии связан с изменением интенсивности отраженного света от деталей поверхности, имеющих разный наклон в области фигур травления на дефектах, выявленных химическим избирательным травлением.

Метод оптической микроскопии позволяет надежно обнаружить дислокации, возникающие как при росте монокристаллов полупроводниковых материалов, так и при их обработке в процессе изготовления приборов. Установление однозначного соответствия между дислокациями и ямками травления дало возможность исследовать основные свойства дислокаций в полу-

проводниковых кристаллах, определяющие их поведение при механических и термодиффузионных обработках материала в процессе изготовления полупроводниковых приборов.

Исследование распределения плотности дислокаций проводилось на пластинах GaAs диаметром 100 мм, вырезанных из верхней, нижней и средней частей слитка, выращенных методом Чохральского в направлении (100).

Для выявления ямок травления были выбраны специальные полирующие и селективные травители. В качестве полирующего травителя использовали состав  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{KBr}$ . В качестве селективного травителя применялся состав  $\text{KOH}:\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6:\text{H}_2\text{O}$ . Травление проводилось 5 мин. в кварцевом стакане при температуре 82°C.

Для наблюдения и регистрации изображений поверхности образцов использовался микроинтерферометр МИИ-4, снабженный видеокамерой, подключенной к ПЭВМ.

Измерения производились по всей поверхности пластины, по основным кристаллографическим направлениям с шагом 5 мм.

Проведенные опыты показали, что результаты селективного травления GaAs заметно варьируют как от кристалла к кристаллу, так и при переполировках одного и того же образца. Нестабильность процесса обусловлена в первую очередь трудно контролируемые изменениями температуры образца и состава растворов для химической полировки и травления. К числу артефактов относятся фигуры травления и рельеф поверхности, не связанные с дислокационной структурой материала, а также слияние дислокационных ямок травления между собой.

Полученные результаты измерений представлены на рис. 1-3.

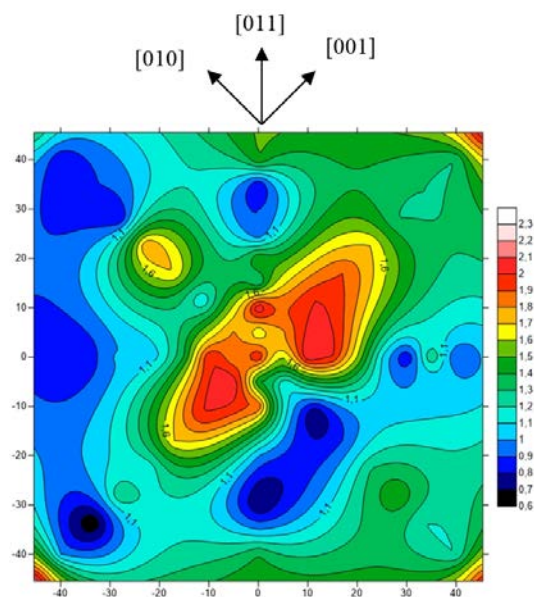


Рис. 1. Распределение плотности дислокаций в пластине GaAs из нижней части слитка

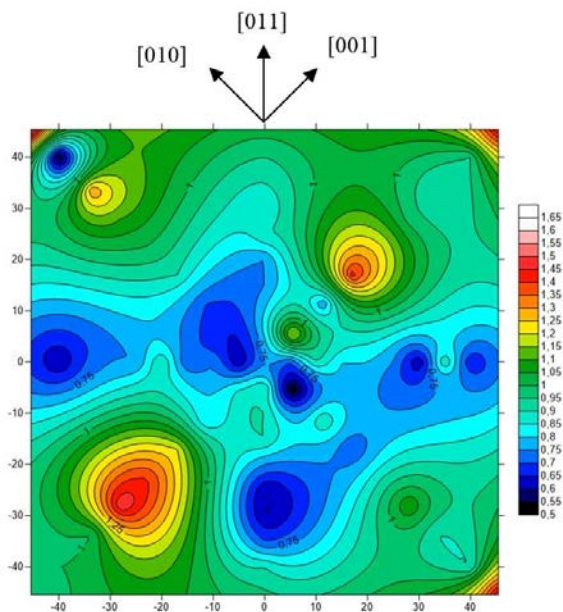


Рис. 2. Распределение плотности дислокаций в пластине GaAs из средней части слитка

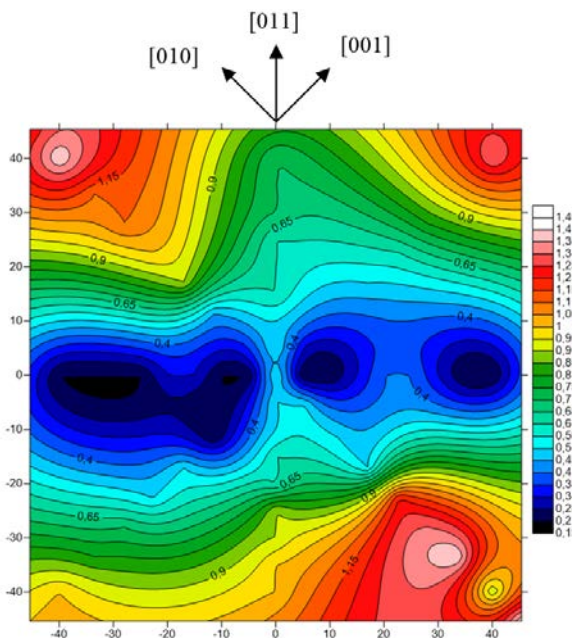


Рис. 3. Распределение плотности дислокаций в пластине GaAs из верхней части слитка

Как видно из рис. 1–3, в пластине, вырезанной из нижней части слитка (см. рис. 1), самая большая плотность дислокаций, которая достигает  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . В пластине, вырезанной из середины слитка (см. рис. 2), плотность дислокаций снижается почти в половину:  $1,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . В пластине, вырезанной из верхней части слитка (см. рис. 3), самая низкая плотность дислокаций:  $1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Если сравнивать ее с плотностью дислокаций в нижней части слитка, то она снизилась почти в два раза.

Также из рис. 1–3 видно, что плотность дислокаций носит островковый характер. Островки распределены вдоль определенных кристаллографических направлений  $\langle 001 \rangle$ , а вдоль направлений  $\langle 011 \rangle$  плотность имеет достаточно малые значения.

Совокупность структурных дефектов в арсениде галлия в виде дислокаций приводит к локальным неоднородностям диэлектрической проницаемости (фотоупругости) и является источниками различных оптических аномалий.

Дислокации, образующиеся под воздействием термоупругих напряжений [2], которые, в свою очередь, являются следствием неоднородного распределения температур, являются основным источником оптических аномалий в GaAs. Снижение концентрации структурных дефектов при выращивании слитков GaAs большого диаметра возможно при автоматическом регулировании, прежде всего, температурных условий роста – температурных градиентов и переохлаждения в расплаве; контроле формы фронта кристаллизации, автоматическом поддержании диаметра растущего слитка с большой точностью.

Также неравномерное распределение плотности дислокаций в пластинках GaAs большого диаметра приводит к двулучепреломлению, что для кубических монокристаллов означает проявление анизотропии показателя преломления, что подтверждается результатами наших исследований.

#### 4. Исследование влияния высокотемпературного отжига на плотность дислокаций в пластинках GaAs, легированных хромом

В большинстве технологических процессов производства приборов на основе GaAs применяется термическая обработка. Известно, что такие меры приводят к изменениям в свойствах кристалла, вызванных процессами релаксации механических напряжений в них, созданию и перераспределению структурных дефектов в процессе термической обработки [3–5].

Это особенно актуально для пластин полуизолирующего арсенида галлия большого диаметра, для которого является гетерогенным распределение электрических характеристик и механических напряжений по диаметру [3].

Кристаллы полуизолирующего арсенида галлия помещались в специально разработанные вакуумные печи. Образцы размещались в кварцевом контейнере, который был установлен в кварцевой трубе, подключенной к вакуумной системе. После откачки до давления  $\sim 10^{-2}$  Па производился отжиг при температуре  $550^\circ\text{C}$  на протяжении 30 минут.

Выбор режимов термического отжига обусловлен следующими соображениями. Во-первых, как было показано в [6], отжиги до температур ниже  $600^\circ\text{C}$  на протяжении времени  $t < 3$  часа не имеют существенного влияния на поверхность кристалла GaAs. При более высоких температурах отжига поверхность кристалла необходимо защищать слоем диэлектрика, чтобы предотвратить выход As из образца. Во-вторых, интервал температур  $400 - 600^\circ\text{C}$  является оптимальным с точки зрения существенного изменения свойств кристаллов GaAs, не только при долгосрочных отжигах [7], но и во время быстрого теплового отжига [8].

Результаты исследования дислокационной структуры после отжига показали уменьшение средней плотности дислокаций, но распределение дислокаций по сечению в этом случае оказалось неравномерным.

Высокотемпературный отжиг пластин GaAs привел к снижению плотности дислокаций в 1,2-1,3 раза (таблица). Максимальные оптические аномалии фиксировались в областях с максимальной плотностью дислокаций.

Образец	Время отжига		
	20мин	30мин	40мин
Верх слитка	$1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	$0,9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	$0,8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$
Средина слитка	$1,4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	$1,3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	$1,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$
Низ слитка	$1,9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	$1,65 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$

## 5. Выводы

1. Экспериментально исследована дислокационная структура монокристаллов GaAs (диаметром до 100 мм), выращенных методом Чохральского.
2. Получены экспериментальные данные по величине плотности дислокаций и распределению дислокаций по кристаллам GaAs.
3. Установлено, что высокотемпературный отжиг приводит к снижению плотности дислокаций в 1,2-1,3 раза.

**Литература:** 1. Концевой Ю. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1982. 240 с. 2. Jordan A. S., Caruso R., VonNeida A. R., Nielsen J. W. A comparative study of thermal stress induced dislocation generation in pulled GaAs, InP, and Si crystals // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. P. 3331–3337. 3. Jin N. Y., Fan C., Lin D., Lin T. The effects of thermal annealing on defect configurations in Si-GaAs // Materials Letters. 1988. Vol. 7. № 73. P. 278–280. 4. Ishiwara H., T. Hoshino, Katahama H. Formation of strain-free GaAs-on-Si structures by

annealing under ultrahigh pressure // Materials Chemistry and Physics. 1995. Vol. 40. P. 225–229. 5. Taylor P. C., Bray P. J. Hyperfine interaction of adsorbed O<sub>2</sub> ? with GaAs surface atoms // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 90. P. 305–312. 6. Терлецкая Л. Л., Копыт Н. Х., Голубцов В. В. // Особенности улучшения структурно-чувствительных параметров сенсоров на основе гетерогенных дисперсных систем // Физика аэродисперсных систем. 2010. Вип. 47. С. 154–159. 7. Коршунов Ф. П., Богатырев Ю. В., Ластовский С. Б. и др. Радиационные эффекты в технологии полупроводниковых материалов и приборов // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ – 2003) : материалы Междунар. науч. конф., (Минск, 4–6 ноября 2003 г.). Минск : Бел. наука, 2003. С. 332–364. 8. Atanassova E. D., Belyaev A. E., Konakova R. V. et. al. Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures // Kharkiv: NTC «Inst. for Single Crystals», 2007. 216 p.

Поступила в редколлегию 25.12.2014

**Рецензент:** д-р физ.-мат. наук, проф. Слипченко Н.И.

**Оксанич Анатолий Петрович**, д-р техн. наук, профессор, директор НИИ технологии полупроводников и информационно-управляющих систем Кременчугского национального университета имени Михаила Остроградского, зав. кафедрой информационно-управляющих систем. Научные интересы: методы и аппаратура контроля структурно-совершенных полупроводниковых монокристаллов. Адрес: Украина, 39600, Кременчуг, ул. Первомайская, 20, тел.: (05366) 30157. Email: oksanich@kdu.edu.ua

**Когдась Максим Григорьевич**, канд. техн. наук, ст. преп. кафедры информационно-управляющих систем Кременчугского национального университета имени Михаила Остроградского. Научные интересы: автоматизация процессов управления производством полупроводниковых материалов. Адрес: Украина, 39600, Кременчуг, ул. Первомайская, 20, тел.: (05366) 30157. Email: kogdasMax@yahoo.com

**Андросюк Максим Степанович**, ассист. кафедры информационно-управляющих систем Кременчугского национального университета имени Михаила Остроградского. Научные интересы: автоматизация процессов управления производством полупроводниковых материалов. Адрес: Украина, 39600, Кременчуг, ул. Первомайская, 20, тел.: (05366) 30157. Email: maxander87@gmail.com