

УДК 621.315.5

Оксанич А.П., Батареев В.В., Шепель Л.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНИСЦЕНЦИИ И ИХ СВЯЗЬ С ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ В ПЛАСТИНАХ ПИН *GaAs* С РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

1. Введение

Отклонение состава кристалла GaAs от стехиометрического оказывает большое влияние на его полупроводниковые свойства. Избыток одного из компонентов приводит к возникновению в кристалле GaAs избыточных носителей заряда, так как равенство между «анионами» и «катионами» в кристалле нарушается. В результате даже при отсутствии легирующих примесей незначительное отклонение состава GaAs от стехиометрического будет приводить к изменению типа проводимости. Одновременно отклонение от стехиометрии сопровождается нарушением структурного совершенства в слитках GaAs.

2. Постановка задачи и связь с научными направлениями

В нелегированных монокристаллах ПИН GaAs, выращенных методом Чохральского с жидкостной герметизацией (ЛЕС) обнаружен [1] неприемлемо высокий уровень ростовых дислокаций являющихся, как показано в [2], следствием возникновения термических напряжений в процессе выращивания. С целью более глубокого выявления закономерностей формирования термических напряжений в монокристаллах ПИН GaAs, выращенных ЛЕС методом в настоящей работе были исследованы факторы, обуславливающие неоднородное распределение люминесцентных и структурных свойств в пластинах ПИН GaAs.

В работах [3-4] исследования однородности люминесцентных характеристик по сечению монокристаллов GaAs показали, что профили интенсивности различных полос фотолюминесценции частично или полностью коррелируют с распределением N_D . Наблюдаемый характер макронеоднородности электрофизических и люминесцентных свойств по поперечному сечению связывается с влиянием дислокаций, являющихся эффективными стоками для

неравновесных собственных точечных дефектов (СТД). Это обстоятельство обуславливает их посткристаллизационное перераспределение. Последующее взаимодействие СТД с атомами остаточных примесей приводит к результирующему неоднородному распределению электрически активных центров и излучательных центров различной природы, коррелирующему с распределением N_{δ} .

Однако, несмотря на наличие данных, проливающих свет на причины неоднородности физических свойств, закономерности ее формирования в значительной мере остается неустановленным, так как зачастую кроме констатации факто корреляции плотности дислокации и физических свойств детально не рассматриваются природа СТД и механизмы взаимодействия СТД с дислокациями, остаточными примесями, определяющими неоднородность того или иного параметра, а также связь спектров ФЛ с отклонением состава кристалла от стехиометрии.

3. Экспериментальная часть и обсуждения

В работе измеряли распределение спектрального состава, интенсивности фотолюминисценции (ФЛ), плотности дислокаций N_{δ} по поперечному сечению монокристаллов ПИН GaAs.

Измерения производили на пластинах толщиной 2-2,5 мм, вырезанных из верхней и нижней частей слитков с $\rho \geq 10^7$ Ом · см с электронным типом проводимости диаметром 70 мм, ориентированных в направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

Перед измерениями ФЛ по диаметру пластин измеряли распределение N_{δ} при 300 К методом оптической микроскопии с пространственным интервалом ~ 1 мм с использованием микроскопа МИМ-7. Распределение ФЛ - характеристик при 77 К измеряли вдоль той же дорожки, что и распределение N_{δ} по стандартной методике [5].

В качестве источника возбуждения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 0,63 мкм и диаметром светового зонда ~ 200 мкм.

Предварительные измерения ФЛ по различным направлениям пластин обнаружили радиальную симметрию распределения интенсивности различных полос излучения и неизменность

спектрального состава, поэтому в некоторых случаях измерения профилей интенсивности ФЛ производили только по половине диаметра.

Спектр ФЛ всех исследованных кристаллов (рис. 1) содержал полосу краевого излучения с энергией максимума $h\nu_m \approx 1,51$ эВ, обусловленную переходами свободных и связанным на мелких донорах электронов в валентную зону, полосу с $h\nu_m \approx 1,495$ эВ, связанную с участием в излучательных переходах мелких акцепторных центров, представляющих собой вакансии мышьяка, заполненные атомами углерода C_{As} , а также полосу с $h\nu_m \approx 0,8$ эВ незначительной интенсивности.

Мы полагаем, что наличие в спектре ФЛ полосы с $h\nu_m \approx 1,495$ эВ и ее относительная интенсивность позволяют качественно судить об отклонении от стехиометрии в сторону дефицита по мышьяку. Эта возможность основана на следующем. Известно [6], что основным источником фоновых примесей углерода и кремния является наличие их в исходных компонентах – мышьяке и галлии – из-за недостаточной очистки последних. Дополнительным весьма стабильным источником неконтролируемых примесей C и Si является графитовая оснастка и кварцевый тигель соответственно.

Интенсивность полосы с $h\nu_m \approx 1,495$ эВ ($I_{1,49}$) определяется главным образом степенью нестехиометрии расплава на фронте кристаллизации, т. е. концентрацией вакансий мышьяка, а также степенью заполнения их атомами углерода.

Следует заметить, что во избежание грубых ошибок при анализе нестехиометрии, связанных с различием ρ , концентрации центров безызлучательной рекомбинации и т.п. в различных кристаллах, необходимо использовать относительную интенсивность полосы с

$h\nu_m \approx 1,495$ эВ – отношение $\frac{I_{1,49}}{I_{1,51}} = K$, где $I_{1,51}$ – интенсивность

краевой полосы ФЛ. Использование этого отношения исключает необходимость измерения спектров излучения в различных кристаллах при одном и том же уровне возбуждения Z . В значительном интервале изменения Z зависимости $I_{1,49}(Z)$ и $I_{1,51}(Z)$,

являясь сверхлинейными, имеют одинаковый наклон (рис. 1). Это значит, что изменение Z не изменяет K .

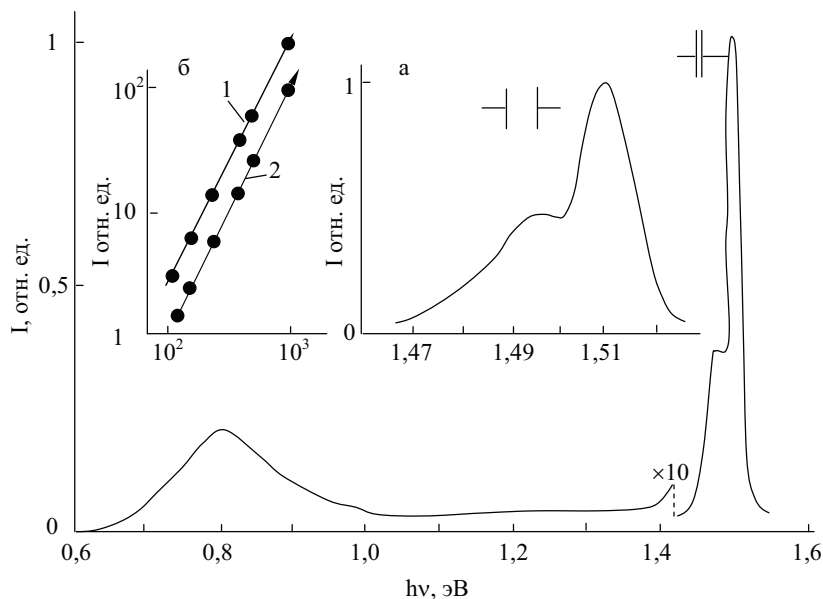


Рисунок 1 - Спектр излучения кристалла ПИН GaAs, $T=77$ К: а – структура краевого излучения; б – зависимость интенсивности полос излучения с $h\nu_m \approx 1,51$ эВ (1) и $1,495$ эВ (2) от уровня возбуждения Z

Измерение ФЛ показали, что диапазоны изменения отношения K в различных кристаллах составлял $(0,283-10,5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. По нашему мнению, такой широкий интервал изменения этого параметра обусловлен в основном изменением состава на фронте кристаллизации в пределах области гомогенности – от близкого к стехиометрическому при $K \rightarrow 0$ до существенно нестехиометричного при $K \rightarrow K_{\text{max}}$. Значительное изменение степени нестехиометрии расплава может быть связано с особенностями процесса расплавления шихты – при температурах, меньших температуры плавления флюса, последний не покрывает герметизирующим слоем поверхности кусочного поликристаллического арсенида галлия, что, по-видимому, может приводить к различной степени испарения мышьяка из твердой фазы в различных процессах выращивания. Кроме того, во всех исследованных кристаллах параметр K возрастал вдоль оси слитка сверху вниз – значение его в нижней части было в 1,3–1,8 раз больше, чем в верхней. Наблюдаемый характер изменения K коррелирует с увеличением концентрации углерода вдоль слитка сверху вниз [7]. Мы полагаем, что увеличение K вдоль оси слитка является следствием обеднения расплава мышьяком по мере

вытягивания слитка аналогично тому, как это имеет место при выращивании легированных кристаллов GaAs [8].

Распределение интенсивности ФЛ в кристаллах с незначительной нестехиометрией

Характер распределения интенсивности ФЛ по поперечному сечению кристаллов существенно зависел от степени нестехиометрии. Для удобства изложения и интерпретации данных в настоящем разделе будут рассмотрены результаты измерений кристаллов с незначительной нестехиометрией ($K \leq 0,55$), а в следующем – кристаллов со значительной нестехиометрией ($K \geq 0,85$).

В кристаллах с незначительной нестехиометрией распределения интенсивности полос $h\nu_m \approx 1,51$ эВ и $1,495$ эВ коррелировали с распределением N_δ , однако характер этой корреляции был различным для различных кристаллов. В ряде кристаллов характер изменения $I_{1,51}$ и $I_{1,49}$ был W-образным, причем величина неоднородности интенсивности этих полос, определенная как среднеквадратичное отклонение от среднего значения $I_{1,51}$, $I_{1,49}$, составляла $\delta_{I_{1,51}} \approx \delta_{I_{1,49}} = 60 \div 95\%$ (рис. 2). В дальнейшем такие кристаллы будем относить к первой группе.

Во второй группе кристаллов наблюдалось M-образное распределение $I_{1,51}$ и $I_{1,49}$ (рис. 3).

Среднеквадратичное отклонение $I_{1,51}$, $I_{1,49}$ от среднего значения в этом случае составляло $\delta_{I_{1,51}} \approx \delta_{I_{1,49}} = 50 \div 82\%$. Важно при этом отметить, что кристаллы с W-образным профилем $I_{\text{фл}}$ характеризовались более высокими значениями отношения $K=0,29 \div 0,55$ по сравнению с кристаллами с M-образным распределением $I_{\text{фл}}$, в которых, как правило, $K=0,035 \div 0,18$. Распределение параметра K по сечению в кристаллах обеих групп было близко к равномерному – величина его неоднородности не превышала 12%.

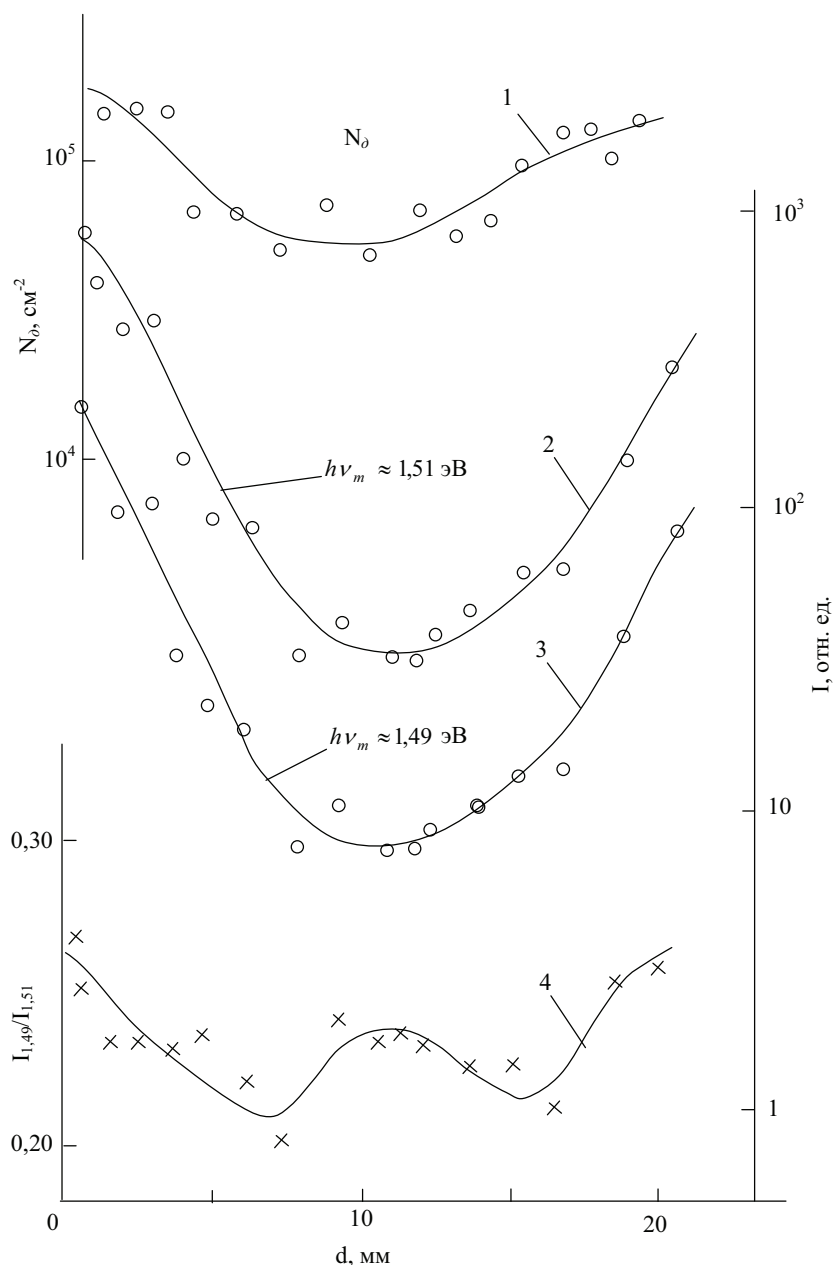


Рисунок 2 - Распределение плотности дислокаций (1), $I_{1,51}$ (2), $I_{1,49}$ (3) и отношения $\frac{I_{1,49}}{I_{1,51}}$ (4) по поперечному сечению кристалла первой группы с малой нестехиометрией

Предполагается, что основная роль в формировании неоднородности $I_{1,51}$ и $I_{1,49}$ принадлежит влиянию дислокаций, обуславливающих перераспределение при температурах, близких к температуре плавления, СТД, в частности, вакансий мышьяка и галлия. При этом для дальнейшего рассмотрения важно отметить, что вакансии галлия являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации. В кристаллах первой группы

вакансии мышьяка, являющиеся доминирующим типом СТД, стягиваются дислокациями из кольцевой области кристалла с минимальным значением N_d в периферийный и центральный участки кристалла, где их плотность существенно выше. В этих участках, в соответствии с законом действующих масс, концентрация вакансий галлия пропорционально уменьшается, что приводит к увеличению эффективности ФЛ в них.

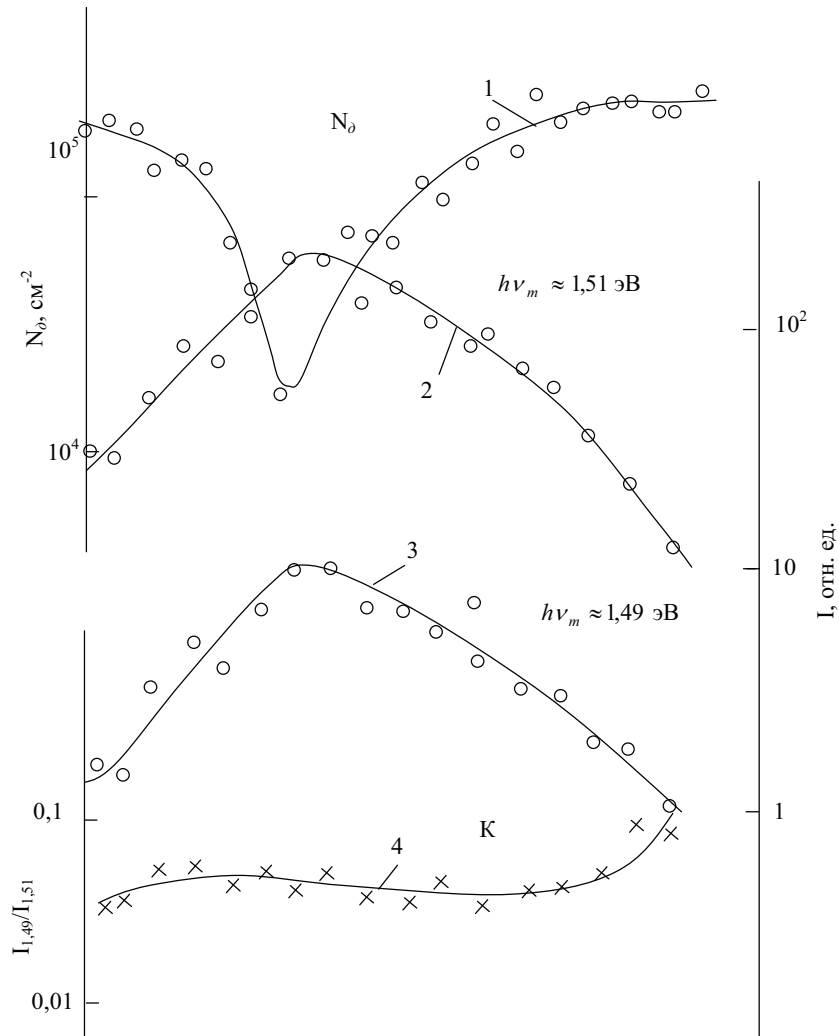


Рисунок 3 - Распределение плотности дислокаций (1), интенсивности полос излучения $h\nu_m \approx 1,51$ эВ (2) и $h\nu_m \approx 1,495$ эВ (3) и отношения $I_{1,49}/I_{1,51}$ (4) по поперечному сечению кристалла второй группы с малой нестехиометрией.

В кристаллах второй группы (более стехиометричных) концентрация вакансий Ga, в соответствии с законом действующих масс, существенно выше, чем в кристаллах первой группы. Стягиваясь дислокациями в области, где плотность их более высокая, вакансии Ga, являясь, как указывалось выше, центрами

безызлучательной рекомбинации, уменьшают интенсивность ФЛ в них.

Таким образом, предложенная модель, объясняющая характер радиальных зависимостей $I_{\text{фл}}$ от $N_{\text{д}}$ в кристаллах ПИН арсенида галлия, основывается на том, что различная степень отклонения от стехиометрии обуславливает различный характер их корреляции. Дополнительным подтверждением этого являются некоторые особенности профилей $I_{\text{фл}}$ в кристаллах первой группы, в которых в периферийной области слитков арсенида галлия создавалось отклонение от стехиометрии в сторону дефицита по мышьяку (увеличение концентрации вакансий мышьяка). На рис. 4 приведены эти особенности, заключающиеся в том, что в периферийной области пластин наблюдалось изменение (от гашения к возгоранию) характера профилей $I_{\text{фл}}$ по мере приближения к боковой поверхности. По-видимому, это связано с тем, что в этой области произошло из-за частичного разложения приповерхностной области кристалла в процессе вытягивания вместо вакансий галлия доминирующими дефектами становятся вакансии мышьяка. Уменьшение концентрации вакансий галлия с исходным значением указывает на выполнение закона действующих масс $[(V_{\text{As}})(V_{\text{Ga}})=\text{const}]$ в посткристаллизационный период.

Распределение интенсивности ФЛ в кристаллах с большой нестехиометрией

В существенно нестехиометричных кристаллах (с $K \geq 0,85$) распределение интенсивности полос ФЛ с $h\nu_{m1} \approx 1,51$ эВ и $h\nu_{m2} \approx 1,495$ эВ отличалось от приведенного для этих полос излучения в кристаллах с $K \leq 0,55$. В настоящем разделе приведены данные по распределению $I_{\text{фл}}$ двух кристаллов – одного с $K \approx 0,9$ и $\mu = 550 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и другого с $K \approx 1,3$ и $\mu = 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, в которых наиболее отчетливо проявлены особенности ФЛ, типичные для других кристаллов с такой нестехиометрией.

Прежде всего следует отметить, что как и в кристаллах с малой нестехиометрией, отношение $\frac{I_{1,49}}{I_{1,51}}$ в кристаллах с большой нестехиометрией по сечению оставалось практически неизменным.

Особенности распределения $I_{1,51}$ и $I_{1,49}$ по сечению этих слитков состоят в следующем.

В кристалле с высокой подвижностью имело место уменьшение $I_{1,51}$ и $I_{1,49}$ от боковой поверхности слитка к центру сечения. При этом в кольцевой области сечения с минимальным значением N_{δ} градиент $I_{1,51}$, $I_{1,49}$ был минимальным (рис. 5). Из сопоставления распределений $I_{1,51}$, $I_{1,49}$ и N_{δ} видно, что в периферийной области шириной ~ 10 мм имеет место корреляция в распределениях $I_{\text{фл}}$ и N_{δ} , а в центральной области – антикорреляция (рис. 5).

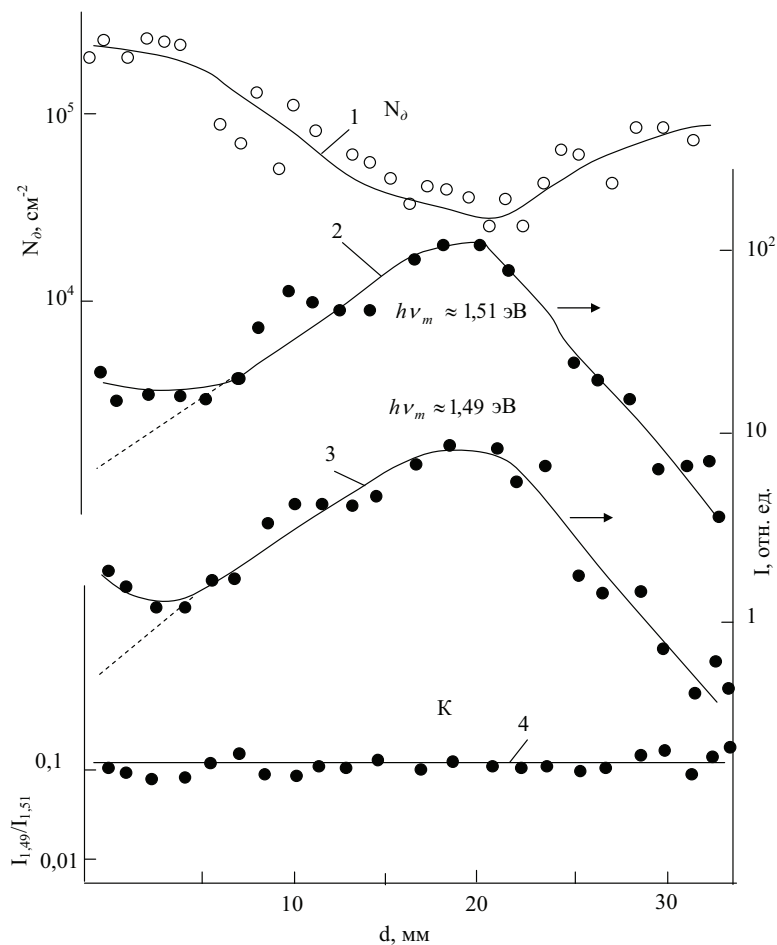


Рисунок 4 - Распределение плотности дислокаций (1), $I_{1,51}$ (2), $I_{1,49}$ (3) и отношения $\frac{I_{1,49}}{I_{1,51}}$ (4) по поперечному сечению кристалла первой группы с отклонением от стехиометрии и в периферийной области слитка

Характер распределения интенсивности полос с $h\nu_{m1} \approx 1,51$ эВ и $h\nu_{m2} \approx 1,495$ эВ по поперечному сечению слитка с малой

подвижностью носителей заряда отличался от распределения $I_{1,51}$ и $I_{1,49}$ в кристалле с высокой подвижностью. В периферийной кольцевой области шириной ~ 15 мм наблюдалось уменьшение $I_{\text{ФЛ}}$ по боковой поверхности кристалла к центру, однако величина этого изменения была несколько меньшей по сравнению с величиной уменьшения плотности дислокаций. В центральной области сечения интенсивность ФЛ была постоянной (рис. 6).

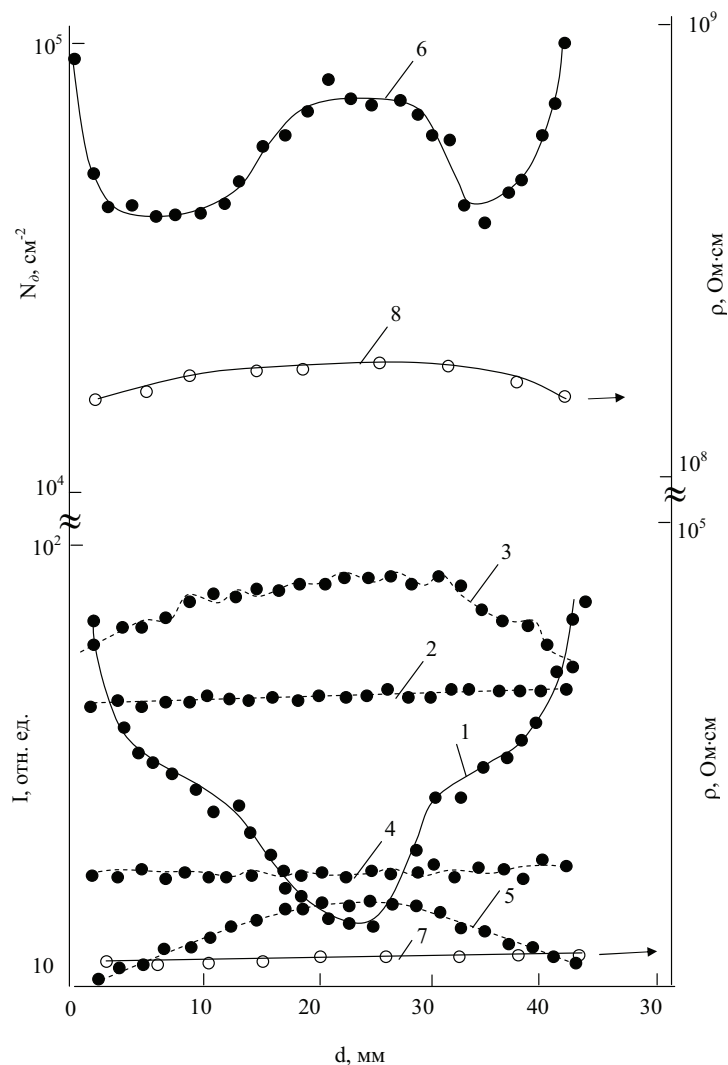


Рисунок 5 - Распределение по поперечному сечению кристалла с большой нестехиометрией ($K=0,85$) интенсивности краевой ФЛ ($I_{1,51} - I_{1,49}$) (1, 2, 4), длинноволновых полос излучения с $h\nu_m = 1,23$ эВ (3), $h\nu_m = 1,20$ эВ (5), плотности дислокаций (6), удельного сопротивления (7, 8) в исходном кристалле (1, 6, 8), после диффузии меди при $T=800^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. (3, 4) и после термообработки в атмосфере мышьяка при 850°C в течение 2 часов (2, 5, 7)

Применяя модель, предложенную для объяснения характера радиальных зависимостей $I_{\text{фл}}$ от N_{δ} в кристаллах с малой нестехиометрией, для интерпретации профилей $I_{\text{фл}}$ в существенно нестехиометричных кристаллах, мы полагаем, что корреляция в распределениях $I_{\text{фл}}$ и N_{δ} в периферийной области кристалла с высокой подвижностью свидетельствует о том, что на этом участке вокруг дислокаций формируются области с преобладающим содержанием вакансий мышьяка, что характерно для более нестехиометричных кристаллов из предыдущей группы.

Антикорреляция в распределениях $I_{\text{фл}}$ и N_{δ} в центральной области сечения указывает на то, что вокруг дислокаций в этом участке кристалла формируются области с преобладающим содержанием вакансий галлия, что характерно для кристаллов, близких к стехиометричным. Формирование таких областей в кристаллах с большой нестехиометрией по мышьяку происходит, по нашему мнению, по следующим причинам. Несмотря на большую нестехиометрию, исследованные кристаллы содержали высокую концентрацию атомов углерода в узлах мышьяка, т.е. большая часть вакансий мышьяка оказывается заполненной. В результате в центральной области сечения концентрация свободных вакансий галлия превышает концентрацию свободных вакансий мышьяка, что обуславливает формирование вокруг дислокаций областей с преобладающим содержанием вакансий галлия, являющихся, как указывалось выше, центрами безызлучательной рекомбинации.

Постоянство интенсивности ФЛ в центральной области кристалла с низкой подвижностью носителей заряда связано, по нашему мнению, с примерным равенством концентраций свободных вакансий мышьяка и галлия в этой области. В рассматриваемом случае вокруг дислокаций формируются области, содержащие примерно одинаковые концентрации вакансий обоих типов. Очень важно при этом отметить, что из-за большей концентрации атомов углерода C_{As} концентрация свободных вакансий мышьяка в нем, очевидно, более низкая, чем в кристалле с высокой подвижностью электронов. Из равенства следует, что в центральной области кристалла с низкой подвижностью концентрация вакансий галлия (а следовательно и в областях вокруг дислокаций) меньшая, чем в кристалле с высокой

подвижностью. Такое утверждение становится понятным, если учесть закон действующих масс для вакансий.

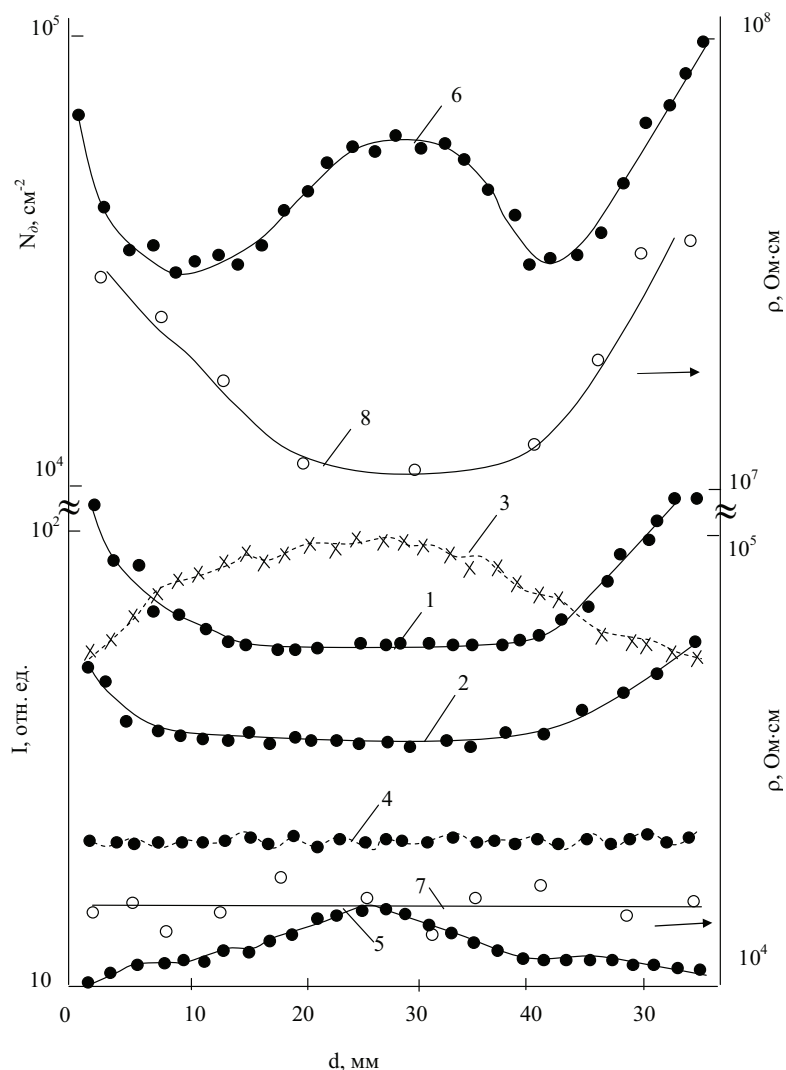


Рисунок 6 - Распределение по поперечному сечению кристалла с большой нестехиометрией ($K \approx 1,3$) интенсивности краевой ($I_{1,51} \div I_{1,49}$) ФЛ (1, 2, 3), длинноволновых полос излучения с $h\nu_m = 1,23$ эВ (4), $h\nu_m = 1,20$ эВ (5), плотности дислокаций (6), удельного сопротивления (7, 8) в исходном кристалле (1, 6, 8), после диффузии меди при $T=800^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. (3, 4) и после термообработки в атмосфере мышьяка при 850°C в течение 2 часов (2, 5, 7)

Согласно этому закону более высокая нестехиометрия расплава по мышьяку при получении кристалла с низкой подвижностью носителей заряда обуславливает более низкую концентрацию вакансий галлия в нем, чем в более стехиометричном кристалле с высокой подвижностью. О выполнении этого закона свидетельствуют, по нашему мнению, более высокая интенсивность ФЛ в кристалле с

низкой подвижностью по сравнению с $I_{\text{фл}}$ кристалла с высокой подвижностью электронов (рис. 5 и 6).

Таким образом, из приведенных данных следует, что в отличие от кристаллов с незначительной нестехиометрией, в которых неоднородное распределение $I_{\text{фл}}$ формируется распределением плотности дислокаций $N_{\text{д}}$ и степенью нестехиометрии расплава («исходной» нестехиометрией), в существенно нестехиометричных кристаллах кроме этих факторов в формировании профиля $I_{\text{фл}}$ существенную роль играет концентрация фоновой акцепторной примеси – атомов углерода в узлах мышьяка. Другими словами, в таких кристаллах распределение $I_{\text{фл}}$ формируется распределением $N_{\text{д}}$ и «остаточной» нестехиометрией, т.е. концентрацией свободных вакансий мышьяка, оставшихся после заполнения атомами углерода вакансий мышьяка, возникающих на фронте кристаллизации.

Корреляция в распределениях $I_{\text{фл}}$ и $N_{\text{д}}$ в периферийной области исследованных кристаллов свидетельствует о том, что доминирующим типом СТД в ней являются вакансии мышьяка. Более высокую концентрацию их обуславливает, по-видимому, частичное разложение приповерхностной области кристалла в процессе вытягивания. Наиболее высокая интенсивность ФЛ в периферийной области свидетельствует о значительно меньшей концентрации вакансий галлия в ней по сравнению с центральной областью сечения. Это обстоятельство указывает на выполнение закона действующих масс для вакансий и в периферийной области. Однако, в отличие от центральной области, в которой выполнение закона действующих масс осуществляется, по-видимому, на фронте кристаллизации для «исходной» нестехиометрии, в периферийной области реализации закона действующих осуществляется в течение длительного посткристаллизационного периода, приблизительно равного длительности выращивания кристалла. Испарение атомов мышьяка из приповерхностной области приводит к постепенному увеличению концентрации вакансий мышьяка в ней. Этот процесс, по нашему мнению, должен сопровождаться постепенным уменьшением концентрации вакансий галлия в ней. В этой связи представляет интерес выяснение механизма уменьшения этих вакансий. Можно предположить, что оно происходит в результате заполнения вакансий галлия междуузельными атомами галлия или атомами кремния. В

последнем случае подтверждением правильности сделанного предположения может быть наблюдаемое уменьшение удельного сопротивления в этой области кристалла с высокой подвижностью электронов по мере приближения к боковой поверхности. Для детального выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Выводы

Исследованы факторы, обуславливающие неоднородное распределение люминисцентных и структурных свойств в монокристаллах ПИН GaAs, выращенных методом ЛЕС.

Установлено, что характер корреляции в распределениях излучательных характеристик и плотности дислокаций определяется степенью нестехиометрии монокристалла в сторону дефицита мышьяка. При этом в монокристаллах, близких к стехиометричным и с незначительной нестехиометрией распределение ФЛ формируется двумя факторами – дислокациями и исходной нестехиометрией расплава.

В монокристаллах с большой нестехиометрией неоднородность ФЛ формируется распределением плотности дислокаций, степенью нестехиометрии расплава и концентрацией фоновой акцепторной примеси – углерода, заполняющего вакансии галлия.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.П. Оксанич, В.В. Батареев. Разработка процедуры оптимизации выращивания структурно-совершенных слитков арсенида галлия. // Науковий вісник ІЕНТу „Нові технології”. – 2005. – № 1-2(7-8). – с. 27-31.
2. А.П. Оксанич, Л.Г. Шепель, В.В. Батареев. Моделирование процессов образования дислокаций под действием термических напряжений в слитках GaAs, выращиваемых из расплава методом Чохральского с жидкостной герметизацией. // Прикладная радиоэлектроника. – 2005. – Т. 4 – № 2. – с. 185-194.
3. K. Kitahara, K. Nakai, S. Shibatomi. – J. Electrochem. Soc. – 1982. – №4. – p. 880-883.
4. M. Tajima. – Japan J. Appl. Phys. – 1982. – №4. – p. 410-412.
5. Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, В.Н. Куценко. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. – К.: Техника, 1985. – 152 с.
6. Ю.Н. Большова, М.А. Ильин, А.В. Марков, Н.Г. Михайлова, А.М. Носовский, В.Б. Освенский. – Высокочистые вещества. – 1989. – № 4. – с. 210-213.

7. S. Kuma, J. Otoni. Defect Recognition and Image Processing in III–V Compounds. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1987. – p. 310-315
8. Н.С. Задорный, В.Ф. Коваленко, В.Д. Лисовенко, М.Г. Мильвидский, А.В. Прохорович. Кристаллография. –1991. – № 4. – с. 958-961.

Получено 19.09.2006 г.