

УДК 548.55: 621.315.592

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ [100]

© 2013 г. В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, М. В. Меженный\*  
ОАО «Гиредмет»,  
\* ОАО «Оптрон»

Проведено исследование свойств нелегированных монокристаллов антимонида галлия диаметром более 60 мм, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]. Установлено, что снижение плотности дислокаций в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида галлия может быть достигнуто как с использованием известных технологических приемов в процессе выращивания, так и с помощью легирования изовалентной примесью (индием). Показано, что введение в технологический процесс выдержки при температуре, близкой к температуре кристаллизации, на стадии выхода кристалла на диаметр в течение 1 ч и термообработки в посткристаллизационном состоянии при температуре 650 °С в течение 3 ч позволяет достичь в нелегированных монокристаллах антимонида галлия диаметром ~60 мм значения плотности дислокаций  $(3-5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Установлено, что образование дислокаций в крупногабаритных монокристаллах антимонида галлия обусловлено двумя температурными диапазонами, о чем свидетельствует различная морфология следов дислокаций. Определены значения критических напряжений образования дислокаций в интервале температур 420—690 °С. Показано, что легирование изовалентной примесью (In до концентраций  $(2-4) \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ ) приводит к существенному увеличению критических напряжений образования дислокаций и, следовательно, снижению их средней плотности до  $(4-5) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ , что открывает перспективу получения крупногабаритных малодислокационных монокристаллов антимонида галлия.

**Ключевые слова:** антимонид галлия, монокристалл, метод Чохральского, дефекты, плотность дислокаций, легирование.

## Введение

Монокристаллы антимонида галлия (GaSb) используют в качестве материала подложки в изопериодных гетероструктурах тройных и четверных твердых растворов в системах Al—Ga—As—Sb и In—Ga—As—Sb. На основе этих композиций может быть создана широкая гамма оптоэлектронных приборов: источников и приемников излучения на спектральный диапазон 1,3—2,5 мкм [1, 2]. Поскольку светодиоды на основе GaSb и его твердых растворов работают в области спектра 1,3—2,5 мкм, в которой присутствуют линии поглощения паров воды, углекислого газа, аммиака, различных углеводородов, они могут быть успешно использованы для экологического и технологического мониторинга окружающей среды, а также в медицине [3]. Для этих же целей могут быть применены светодиоды на основе неизопериодичных гетероструктур InGaAs/GaAs, однако из-за образования дислокаций несоответствия достичь в них хорошей эффективности не удавалось [4]. Изопериодичность гетероструктур на основе GaSb с подложкой из GaSb практически исключает образование дислокаций несоответствия, обеспечивая более высокую деградационную устойчивость, что позволяет достичь более высоких значений эффективности излучения.

В последние годы возрос интерес к этому материалу со стороны разработчиков высокоэффективных многокаскадных солнечных батарей и термофотовольтаических генераторов тока, применяемых в портативной аппаратуре народного хозяйственного и оборонного назначения [5].

Очевидно, что качество таких полупроводниковых устройств определяется качеством эпитаксиальных композиций, к которым предъявляются очень высокие требования. При этом огромную роль играет структурное совершенство материала, используемого в качестве подложки, так как исследования закономерностей дефектообразования в эпитаксиальных слоях показали, что наряду с дефектами, генерируемыми в эпитаксиальных слоях в процессе наращивания, не меньшую роль играют дефекты, наследуемые из подложки [6].

Цель работы — изучение структуры крупногабаритных монокристаллов GaSb и возможности снижения в них плотности дислокаций.

## Экспериментальная часть

Монокристаллы GaSb (диаметром  $\geq 60$  мм) получали методом Чохральского в атмосфере водорода. Легирующую добавку In вводили в расплав в виде лигатуры InSb. Выращивание монокри-

сталлов проводили на затравку, ориентированную в кристаллографическом направлении [100]. С целью улучшения стабильности монокристаллического роста на стадии выхода крупногабаритного кристалла на диаметр в процесс выращивания была введена выдержка в течение 1, 2 и 3 ч при температуре кристаллизации, а также термообработка в посткристаллизационном состоянии при температурах 650—680 °С в течение 3, 4 и 5 ч непосредственно в ростовой установке. Вес полученных монокристаллов составлял ~1500 г, диаметр монокристаллов варьировался в диапазоне 60—65 мм.

Образцы для исследования вырезали перпендикулярно к оси роста из верхней, средней и нижней части слитка. Металлографические исследования образцов крупногабаритных монокристаллов GaSb, ориентированных в плоскости (100), потребовали усовершенствования методики избирательного химического травления, используемой ранее для кристаллов диаметром до 40 мм [7, 8]. Поскольку литературных данных по этому вопросу для кристаллов GaSb, выращенных в направлении [100], обнаружено не было, в процессе исследования был опробован широкий набор как полирующих, так и селективных травителей, из которых наилучшим полирующим травителем был выбран травитель состава  $5\text{HNO}_3 + 3\text{HF} + 3\text{H}_3\text{COOH}$ , а селективным — травитель состава  $2\text{HCl}_{\text{конц}} + 1\text{H}_2\text{O}_2$ .

Распределение плотности дислокаций по длине слитка и в его поперечном сечении контролировали с помощью оптической микроскопии в режиме контраста по Номарскому.

Измерения электрофизических параметров (концентрация и подвижность носителей заряда) выполняли методом Ван-дер-Пау при комнатной температуре.

Критические напряжения образования дислокаций исследовали методом статического нагружения в интервале температур  $(0,4—0,95)T_{\text{пл}}$ . За величину критического напряжения принимали среднее значение диапазона приложенных сдвиговых напряжений, при которых происходило увеличение исходной плотности дислокаций не более чем в 1,5—3 раза. Испытуемые образцы имели форму параллелепипеда размером  $3 \times 3 \times 12 \text{ мм}^3$ , ориентацию для единичного скольжения: длинная ось образца параллельна  $\langle 123 \rangle$ , пара боковых граней  $\{111\}$ . Контроль плотности дислокаций по ямкам травления проводили на гранях  $\{111\}$ .

### Результаты и их обсуждение

Результаты электрофизических измерений нелегированных монокристаллов GaSb показали, что концентрации  $p$  и подвижности  $\mu$  основных носителей заряда в полученных данным способом крупногабаритных монокристаллах находятся на уровне типичных значений, характерных для нелегированного

материала, и составляют  $p = (1,2 \pm 1,6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu = 750 \pm 800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при комнатной температуре.

Необходимо отметить, что диаметр монокристаллов GaSb, исследованных авторами ранее [9], не превышал 40 мм. При этом средняя плотность дислокаций в них составляла  $(1—3) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , что полностью на тот момент удовлетворяло требованиям приборных разработок. Настоящая технология позволяет получать как нелегированные, так и легированные монокристаллы GaSb диаметром до 75 мм. Увеличение диаметра выращиваемых монокристаллов методом Чохральского закономерно сопровождается возрастанием средней плотности дислокаций в них и ухудшением пластических свойств, что затрудняет их последующую резку и химико-механическую обработку. Для предотвращения этих явлений в технологический процесс получения монокристаллов вводят различного рода температурные выдержки, отжига и термообработки, позволяющие уменьшить термические напряжения, возникающие в процессе выращивания.

В процессе исследования было установлено, что увеличение температурной выдержки более 1 ч при выходе кристалла на диаметр и посткристаллизационной термообработке выращенного слитка при температуре 650 °С более 3 ч не приводит к существенному снижению средней плотности дислокаций, которая составляет  $(4—5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , что находится в пределах ошибки определения.

На рис. 1 представлено распределение плотности дислокаций по длине нелегированных монокристаллов GaSb диаметром 40 мм, выращенных по используемой ранее технологии, и диаметром 60 мм, выращенных по новой технологии, включающей оптимальный вариант термообработки монокристаллов (выдержка при выходе кристалла на диаметр в течение 1 ч и выдержка выращенного слитка в те-

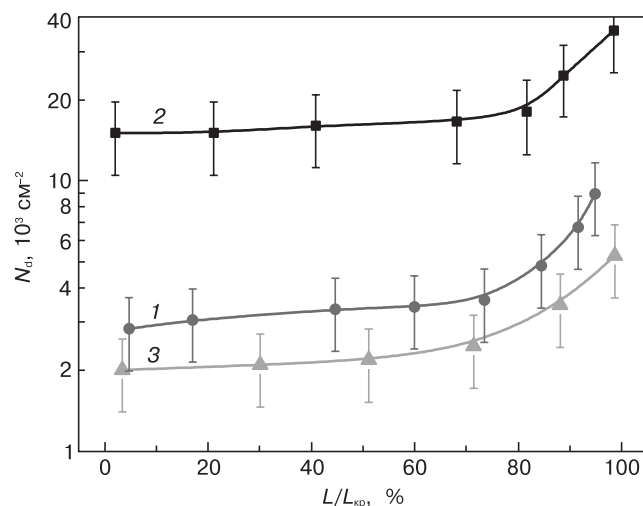


Рис. 1. Распределение плотности дислокаций по длине монокристаллов GaSb различного диаметра  $d$ , мм  
1 — 39; 2 — 62 (без термообработки);  
3 — 65 (прошедший выдержку на стадии выхода кристалла на диаметр при температуре кристаллизации в течение 1 ч и посткристаллизационную термообработку при температуре 650 °С в течение 3 ч)

чение 3 ч при температуре 650 °С непосредственно в ростовой установке).

Как следует из полученных результатов, увеличение диаметра выращиваемого кристалла сопровождается увеличением средней плотности дислокаций. Поскольку для выращивания крупногабаритных монокристаллов GaSb использовали практически бездислокационные затравки, можно с уверенностью сказать, что причиной ухудшения структурного совершенства материала являются термические напряжения, обусловленные неоднородным распределением температур в выращиваемых слитках.

Как видно из приведенных на рис. 1 зависимостей, распределение дислокаций по длине исследованных слитков имеет идентичный характер. При этом плотность дислокаций по длине нелегированного кристалла GaSb диаметром 65 мм, прошедшего термообработку, ниже этой величины как в кристаллах диаметром 62 мм без термообработки, так и в кристаллах диаметром до 40 мм.

На рис. 2 приведены типичные картины травления поверхности (100) нелегированных монокристаллов GaSb: с концентрацией носителей заряда  $1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  без термообработки (а) и с концентрацией носителей  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  после термообработки по указанному выше режиму. Диаметр представленных на рис. 2 кристаллов составлял 62—64 мм.

Наблюдаемые на рис. 2, а фигуры травления свидетельствуют о том, что наряду с относительно крупными островершинными ямками размером 10—30 мкм (именно такие ямки характеризуются как дислокационные) воспроизводимо наблюдаются узкие канавки шириной 1—3 мкм. Такие канавки ориентированы преимущественно по одному направлению, имеют одинаковую длину, при этом один конец канавок был острым, другой — размытым. Сопоставление с рентгенограммами позволяет достаточно уверенно сказать, что оба вида ямок являются следами травления дислокаций. Различие в морфологии следов дислокаций, по-видимому, обусловлено различием температурных диапазонов их образования: узкие канавки соответствуют дислокациям, образующимся на удалении от фронта кристаллизации, крупные островершинные ямки — дислокациям, образовавшимся вблизи фронта кристаллизации. Характерно, что в монокристаллах диаметром до 40 мм узкие канавки на картинах травления отсутствовали, что свидетельствует о том, что все дислокации в таких кристаллах образуются вблизи фронта кристаллизации. Увеличение диаметра кристалла до 60 мм и более приводит к появлению таких канавок, свидетельствующих о наличии «низкотемпературных» дислокаций, плотность которых в несколько раз превышает плотность «высокотемпературных» дислокаций. В кристаллах GaSb диаметром 65 мм, прошедших термообработку, на картинах травления узкие канавки не наблюдаются,

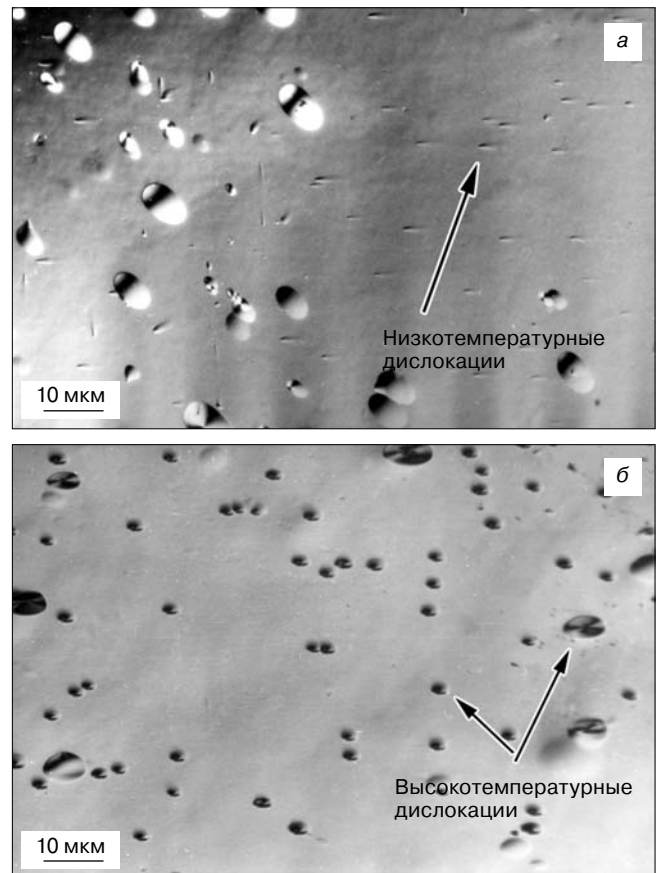


Рис. 2. Картины травления поверхности (100) нелегированных монокристаллов GaSb: а — без термообработки; б — после термообработки

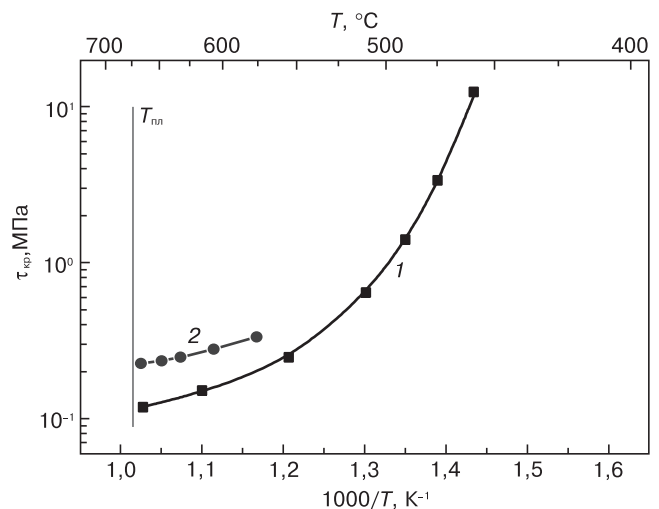


Рис. 3. Критические напряжения образования дислокаций в монокристаллах антимонида галлия, нелегированных (1) и легированных изовалентной примесью до концентрации  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (2)

что говорит о том, что основная масса дислокаций образуется в высокотемпературной области вблизи фронта кристаллизации. Плотность дислокаций в этих кристаллах соизмерима с плотностью дислокаций в кристаллах до 40 мм.

На рис. 3 представлены зависимости критических напряжений образования дислокаций в тех же монокристаллах GaSb.

Результаты исследования, приведенные на рис. 1—3, показали, что введение в процесс выращивания выдержки вблизи температуры кристаллизации в течение 1 ч при выходе кристалла на диаметр, а также термообработка в посткристаллизационном состоянии в течение 3 ч при температуре 650 °С непосредственно в ростовой установке позволяют существенно уменьшить термоупругие напряжения образования дислокаций в кристаллах GaSb в процессе выращивания, особенно в области низких температур. В результате этого в области низких температур термоупругие напряжения становятся существенно меньше, чем критические напряжения образования дислокаций. Поэтому генерация и распространение дислокаций в низкотемпературной области не происходят.

Анализ зависимости критических напряжений образования дислокаций от температуры позволяет объяснить распределение плотности дислокаций по длине монокристаллов GaSb. В высокотемпературной области (700—600 °С) критические напряжения образования дислокаций составляют 0,1—0,2 МПа и сравнимы с уровнем действующих термоупругих напряжений, что приводит к образованию дислокаций в растущем кристалле за счет их релаксации. Когда часть кристалла находится в области более низких температур (меньше 600 °С), критические напряжения образования дислокаций составляют уже 0,2—0,8 МПа (600—500 °С), дальнейшее снижение температуры приводит к еще более резкому повышению критических напряжений образования дислокаций (4 МПа при 450 °С). Поскольку на картинах травления образцов, вырезанных из слитков диаметром 40 мм, низкотемпературные дислокации не наблюдали, можно предположить, что термоупругие напряжения сравнимы или превышают критические напряжения образования дислокаций в области слитка, непосредственно примыкающей к фронту кристаллизации, т. е. в интервале 600—700 °С. В области температур ниже 600 °С уровень действующих термоупругих напряжений меньше соответствующих критических напряжений образования дислокаций, и при этих температурах образование дислокаций не наблюдается.

Увеличение диаметра выращиваемых кристаллов до 60 мм приводит к увеличению уровня действующих термоупругих напряжений, которые превышают уровень критических напряжений образования дислокаций в более широком диапазоне температур. Это, соответственно, обуславливает увеличение доли релаксировавших напряжений и, как следствие, повышение плотности дислокаций. Этим как раз и объясняется наблюдающееся значительное увеличение плотности дислокаций в слитках диаметром 60 мм, которое связано в первую очередь с низкотемпературными дислокациями.

Введение в технологический процесс выращивания монокристаллов GaSb выдержки (1 ч) при вы-

ходе слитка на диаметр и посткристаллизационного отжига непосредственно в ростовой установке после отрыва кристалла от расплава (3 ч, 650 °С) позволило снизить уровень действующих термоупругих напряжений, особенно в области температур ниже 600 °С, и таким образом уменьшить результирующую плотность дислокаций, в первую очередь за счет подавления образования низкотемпературных дислокаций.

Использование этих технологических приемов также дает возможность практически полностью исключить проблемы с растрескиванием крупногабаритных кристаллов, возникающие при резке и химико-механической обработке. Необходимо отметить, что использование приведенных выше технологических приемов не позволяло получать материал с плотностью дислокаций менее  $(3—5) \times 10^3 \text{ см}^{-2}$  методом Чохральского.

Для получения материала с меньшей плотностью дислокаций, по аналогии с другими соединениями  $A^{III}B^V$ , исследовали возможность легирования GaSb изовалентной примесью. В качестве лигатуры использовали монокристаллический InSb с параметрами, свидетельствующими о его высокой чистоте:  $(n = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  (77 К)). Легирование GaSb индием осуществляли в интервале концентраций  $(3 \cdot 10^{17}—9 \cdot 10^{18}) \text{ ат/см}^3$ , содержание индия в твердой фазе определяли методом спектрального анализа с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-4} \%$  (вес).

На рис. 4 приведена зависимость средней плотности дислокаций в крупногабаритных монокристаллах GaSb от концентрации введенного индия.

Как следует из представленных на рис. 4 результатов, на зависимости  $N_d = f(N_{\text{прим}})$  наблюдается минимум при содержании индия в монокристаллах  $\sim (2—4) \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ , который соответствует значению средней плотности дислокаций  $(4—5) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Такой характер зависимости свидетельствует об упрочняющем действии этой примеси, что находится

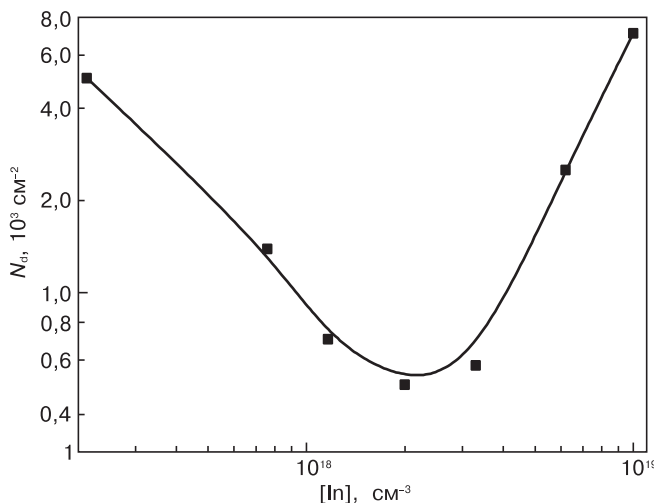


Рис. 4. Зависимость средней плотности дислокаций в крупногабаритных монокристаллах GaSb от концентрации введенного индия



в соответствии с поведением индия в других соединениях  $A^{III}B^V$ , в первую очередь в GaAs. Эффект упрочнения при легировании GaSb изовалентной примесью связан с увеличением критических напряжений образования дислокаций вследствие блокирования генерируемых дислокаций внедренными в кристаллическую решетку атомами индия. В первую очередь этот эффект проявляется при высоких температурах, что представлено на рис. 3. Как следует из приведенных результатов, эффект снижения плотности дислокаций в данном случае происходит за счет подавления генерации дислокаций в области высоких температур.

Электрофизические измерения образцов GaSb, легированного индием, показали, что присутствие индия в указанных концентрациях в материале не оказывает заметного влияния на концентрацию и подвижность носителей заряда, которые остаются на уровне этих величин для нелегированного материала.

### Заключение

Проведены исследования нелегированных монокристаллов GaSb диаметром более 60 мм, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]. Показано, что снижение плотности дислокаций в крупногабаритных нелегированных монокристаллах GaSb может быть достигнуто как с использованием известных технологических приемов в процессе выращивания, так и с помощью легирования изовалентной примесью (индием). Установлено, что введение в технологический процесс выдержки в течение 1 ч при температуре, близкой к температуре кристаллизации, на стадии выхода кристалла на диаметр и термообработки в посткристаллизационном состоянии при температуре 650 °С в течение 3 ч позволяет достичь в нелегированных монокристаллах GaSb диаметром ~60 мм плотности дислокаций  $(3-5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Это соизмеримо с плотностью дислокаций в кристаллах диаметром до 40 мм. Образование дислокаций в монокристаллах GaSb

обусловлено двумя температурными диапазонами, о чем свидетельствует различная морфология следов дислокаций. Обнаружено, что термообработка по оптимальному режиму приводит к существенному снижению плотности дислокаций в монокристаллах GaSb, за счет подавления генерации дислокаций в области низких температур. Определены значения критических напряжений образования дислокаций в интервале температур 420—690 °С. Показано, что легирование изовалентной примесью (индием до концентраций  $(2-4) \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ ) приводит к существенному увеличению критических напряжений образования дислокаций и, следовательно, снижению их средней плотности до  $(4-5) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ , что открывает перспективу получения крупногабаритных малодислокационных монокристаллов GaSb.

### Библиографический список

1. **Hvostikov, V. P.** Termofotoelektricheskie preobrazovateli teplovogo i koncentrirannogo solnechnogo izlucheniya / V. P. Hvostikov, O. A. Hvostikova, P. Yu. Gazaryan, M. Z. Shvarc, V. D. Romyancev, V. M. Andreev // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2004. – V. 38, Iss. 8. – P. 988—993.
2. **Levin, R. V.** Termofotopreobrazovateli na osnove antimonida galliya / R. V. Levin, B. V. Pushnyi, V. P. Hvostikov, M. N. Mizerov, V. M. Andreev // Fotonika-2008: Tez. – Novosibirsk, 2008. – P. 86.
3. **Danilova, T. N.** Svetodiody na osnove tverdyh rastvorov GaSb dlya srednei infrakrasnoi oblasti spektra 1,6—4,4 mkm / T. N. Danilova, V. E. Zhurtanov, A. N. Imenkov, Yu. P. Yakovlev. // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2005. – V. 39, Iss. 11. – P. 1281—1308.
4. **Murti, M. R.** 1.7—1.9  $\mu\text{m}$   $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$  light-emitting diodes lattice-mismatched grown on GaAs / M. R. Murti, B. Grietens, C. Van Hoof, G. J. Borghs // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78, N 1. – P. 578—580.
5. **Alferov, Zh. I.** Tendencii i perspektivy razvitiya solnechnoi energetiki / Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, V. D. Romyancev // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2004. – V. 38, Iss. 8. – P. 937—948.
6. **Mil'vidskii, M. G.** Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya razlagayushihya poluprovodnikovyh soedinenii / M. G. Mil'vidskii, O. V. Pelevin, B. A. Saharov. – M.: Metallurgiya, 1974. – 392 p.
7. **Smirnov, V. M.** Sobstvennye tochechnye defekty i mikrodefekty v monokristallah antimonida galliya / V. M. Smirnov, A. A. Kalinin, V. T. Bublik, A. G. Braginskaya // Kristallografiya. – 1986. – V. 31, N 3. – P. 345—349.
8. **Mezhennyi, M. V.** Kriticheskie napryazheniya i temperaturnye diapazony obrazovaniya dislokacii v monokristallah fosfida indiya i antimonida galliya pri vyrashivanii iz rasplava / M. V. Mezhennyi, A. G. Braginskaya, S. S. Shifrin // Mater. 9-go sovesh. po polucheniyu profilirovannykh kristallov i izdelii sposobom Stepanova i ih primeneniyu v narodnom hozyaistve. – L., 1982. – P. 102.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госконтракта № 14.513.11.0022.*