

М.І. КЛЮЙ,¹ А.І. ЛПШТУГА,¹ В.Б. ЛОЗІНСЬКИЙ,¹ А.П. ОКСАНИЧ,²
С.Е. ПРИТЧИН,² Ф.В. ФОМОВСЬКИЙ,² В.О. ЮХИМЧУК¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: klyui@isp.kiev.ua)

² Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського
(Вул. Першотравнева, 20, Кременчук 39600)

ВПЛИВ ТЕЛУРУ НА ДЕГРАДАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ КРИСТАЛІВ НАПІВІЗОЛЮЮЧОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

УДК 621.315.592

Показано, що вихідні, необроблені кристали напівізолюючого GaAs, компенсовані телуром, після ВЧ-обробок деградують істотно менше порівняно зі зразками, легованими хромом. Даний ефект свідчить про суттєвий вплив типу компенсуючої домішки на деградаційну стійкість матеріалу. Також встановлено, що кристали напівізолюючого GaAs, компенсовані телуром, що пройшли попередню обробку в плазмі водню, мають вищу деградаційну стійкість до впливу тривалих високочастотних і мікрохвильових обробок, порівняно з необробленими кристалами.

Ключові слова: деградаційна стійкість кристалів, метод Чохральського, внутрішні механічні напруження.

1. Вступ

У роботах [1, 2] було показано, що деградаційна стійкість кристалів напівізолюючого GaAs, компенсованого хромом, до впливу високочастотного електромагнітного поля і термічних обробок може бути поліпшена за рахунок застосування обробки в плазмі водню. У даній роботі досліджувався вплив типу домішки телуру на властивості кристалів напівізолюючого арсеніду галію, вирошеного методом Чохральського (АГНІ). Зрозуміло, що зміна атомного номера легуючого елемента і, отже, ковалентного радіуса атома, вплине на процеси виникнення та релаксації внутрішніх механічних напружень (ВМН) у АГНІ. Це припущення підтверджується, зокрема, результатами, отриманими в [3]. У цій роботі досліджувалися епітаксіальні структури GaAs на підкладці (100) GaAs, легованої Sn або Te. Авторами [3] було встановлено, що має місце значний вигин таких структур при легуванні півки товщиною 20–60 мкм кремнієм. Він зумовлений наявністю в півці ВМН. При введенні в розчин – розплав, в процесі вирощування півки, олова в концентрації чотири вагових відсотка, вигин зникає. Це свідчить про практичну відсутність ВМН у такій структурі. При цьому в пів-

ці зникали преципітати кремнію, а густина дислокацій зменшувалася на два порядки. Останнє також свідчить про суттєвий вплив рівня ВМН на структурну досконалість і властивості GaAs, що неодноразово наголошувалося раніше [1, 2, 4], а також підтверджує вплив типу легуючої домішки на ці характеристики. В зв'язку з цим, метою даної роботи було дослідження впливу домішки телуру на властивості кристалів напівізолюючого арсеніду галію. Особлива увага приділялась вивченню деградаційної стійкості як вихідних зразків АГНІ, так і кристалів, що пройшли попередні плазмові обробки, до дії високочастотних (ВЧ) та мікрохвильових (МХ) обробок.

2. Експеримент

У даній роботі досліджувалися кристали АГНІ з орієнтацією (100), леговані телуром, вирошені методом Чохральського. Питомий опір зразків становив $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{см}$. Частина зразків піддавалася обробці в плазмі водню з використанням установки PE-CVD за методикою, описаною в [1, 2]. Потім зразки піддавалися ВЧ-обробкам (на частоті 13,56 МГц) на тій же установці і мікрохвильовим обробкам (МХО) (на частоті 2,45 ГГц). Для МХО використовувалася установка на основі магнетрона з питомою вихідною потужністю $1,5 \text{ Вт/см}^2$. МХО проводилася в робочій камері магнетрона на повітрі у вільному просторі. Крім вихідного

© М.І. КЛЮЙ, А.І. ЛПШТУГА, В.Б. ЛОЗІНСЬКИЙ,
А.П. ОКСАНИЧ, С.Е. ПРИТЧИН,
Ф.В. ФОМОВСЬКИЙ, В.О. ЮХИМЧУК, 2014

Параметри підгонки спектрів комбінаційного розсіювання світла зразків GaAs гауссіанами

Зразок GaAs	Площа смуги, відн. од.	Положення максимуму смуги, см^{-1}	Півширина смуги, см^{-1}	Домішка
Вихідний	13715,15	293,10	6,1032	Te
Зразок № 4	48556,00	293,46	6,2389	Te
Зразок № 1	47831,85	293,61	6,7867	Te
Вихідний	1808,10	292,64	4,1073	Cr [2]
Після обробки в плазмі водню	1635,40	291,62	4,4308	Cr [2]

Примітка. Для ненапруженого кристала GaAs положення смуги КРС на LO-фононі – $291,3 \text{ см}^{-1}$ [7].

АГНІ, досліджувалися зразки № 1, та № 4, які пройшли такі обробки: № 1 – обробка в плазмі водню впродовж 30 хв + двостадійна ВЧ-обробка загальною тривалістю 119 хв + поетапна МХО загальною тривалістю 10 хв; № 4 – двостадійна ВЧ-обробка загальною тривалістю 119 хв + поетапна МХО загальною тривалістю 10 хв. Спектри ІЧ-пропускання і відбивання вимірювалися на фур'є-спектрометрі Infracum FT-801 в спектральному інтервалі 4–16 мкм при кімнатній температурі. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) вимірювалися при збудженні аргоновим лазером на довжині хвилі $\lambda = 488 \text{ нм}$ також при кімнатній температурі.

3. Результати та їх обговорення

Заміна компенсуючої домішки ^{24}Cr на ^{52}Te з ковалентними радіусами 118 пм і 136 пм, відповідно, повинна вплинути на кінетику зміни рівня ВМН в кристалах АГНІ. На рис. 1 наведено спектри КРС кристалів АГНІ, легованих Te, а в таблиці – результати підгонки цих спектрів КРС гауссіанами. Як зазначалося вище, зміна типу легуючої домішки повинна суттєво вплинути на стійкість кристала АГНІ до подальших обробок, здатних змінити рівень ВМН в ньому і, відповідно, стан дефектної підсистеми. Цікаво відзначити, що напруження у вихідних кристалах АГНІ, легованих Te, вище, ніж в кристалах, легованих Cr, але ступінь їх релаксації при обробках менше. Перше впливає із значення енергії LO-фонона для вихідних зразків АГНІ, легованого хромом – $292,64 \text{ см}^{-1}$ [2] і телуром – $293,10 \text{ см}^{-1}$ (таблиця), по відношенню до ненапруженого кристала GaAs – $291,3 \text{ см}^{-1}$ [5]. Другий висновок підтверджується результатами, отриманими для оброблених зразків. Дійсно, з рис. 1 і таблиці видно, що смуга в спектрі КРС

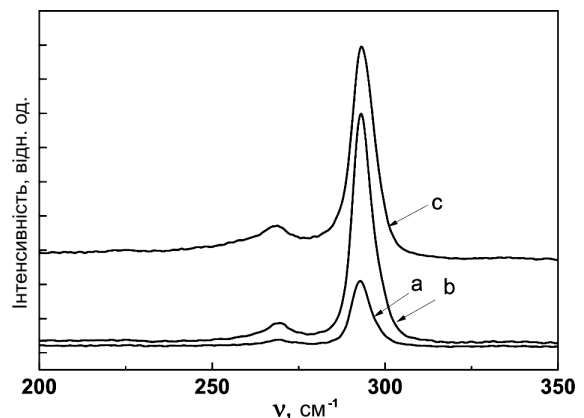


Рис. 1. Спектри КРС зразків GaAs: a – вихідний; b – № 4; c – № 1 в таблиці

АГНІ, легованого телуром, відповідальна за розсіювання на LO-фононі, зміщується навіть після багастадійних обробок несуттєво (зразки 1, 4 в таблиці). В той самий час, навіть нетривала плазмова обробка АГНІ, легованого Cr, викликає суттєву зміну положення піка LO-фонона і, отже, релаксацію ВМН (див. таблицю).

Очевидно, що великі напруження в АГНІ можуть призводити до появи більшої кількості структурних дефектів в матеріалі, наприклад, дислокацій. Дійсно, як видно з таблиці, півширина смуги LO-фонона в спектрі КРС зразка, легованого телуром ($\Delta\omega = 6,1032 \text{ см}^{-1}$) значно більша, ніж для зразка, легованого хромом ($\Delta\omega = 4,1073 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 2 наведені спектри пропускання і відбивання в ІЧ-області спектра кристала АГНІ, легованого Te, після серії активних обробок. Спочатку кристал піддавали ВЧ-обробці під маскою, в режимі плазмового розряду протягом двох етапів тривалістю 62 і 57 хв відповідно. Як видно з рис. 2, після першого етапу ВЧ-обробки, пропускання кри-

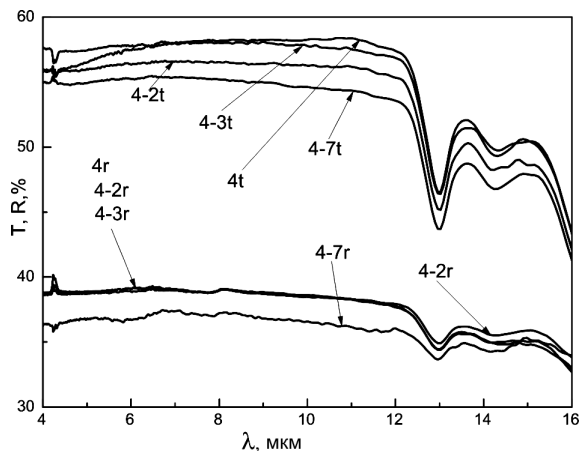


Рис. 2. Спектри пропускання (t) та відбивання (r) ГЧ-випромінювання зразків GaAs, легованих телуридом: 4 – вихідний зразок; 4-2 – зразок 4 після ВЧ-обробки під маскою (потужність розряду – 250 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 62 хв); 4-3 – зразок 4-2 після ВЧ-обробки під маскою (потужність розряду – 250 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 57 хв); 4-7 – зразок 4-3 після мікрохвильової обробки впродовж 10 хв

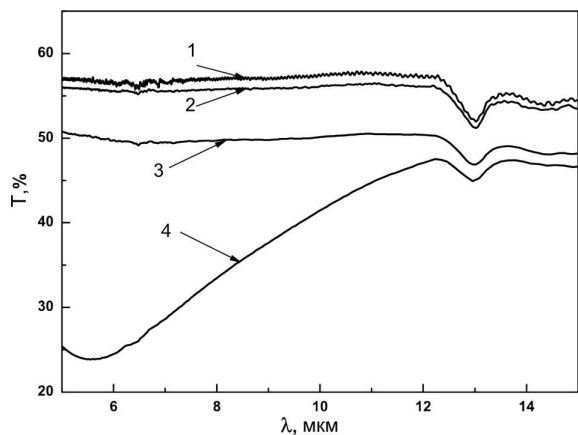


Рис. 3. Спектри пропускання ГЧ-випромінювання зразків GaAs, легованих хромом [2]: 1 – вихідний зразок; 2 – зразок 1 після ВЧ-обробки під маскою (потужність розряду – 250 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 15 хв); 3 – зразок 2 після ВЧ-обробки під маскою (потужність розряду – 250 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 47 хв); 4 – зразок 3 після відпалу при 600 °С протягом 30 с в атмосфері аргону

стала падало в усьому дослідженому спектральному діапазоні на ~1,5% (рис. 2, 4-2t). Важливо відзначити, що відбивання після першого і другого етапів ВЧ-обробки не змінювалось. Це означає, що всі зміни пропускання зумовлені зміною

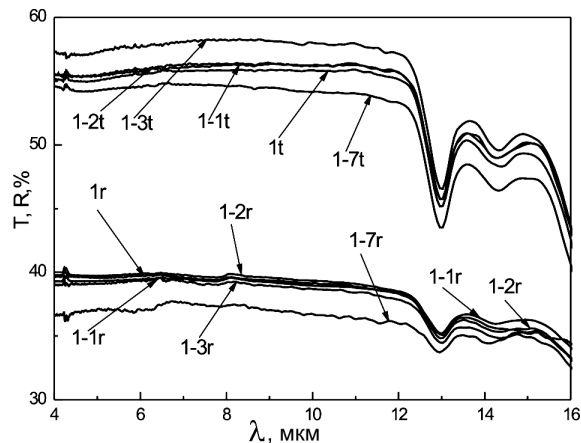


Рис. 4. Спектри пропускання (t) та відбивання (r) ГЧ-випромінювання зразків GaAs: 1 – вихідний зразок; 1-1 – після обробки в плазмі H⁺ (потужність розряду – 175 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 30 хв); 1-2 – зразок 1-1 після ВЧ-обробки під маскою (потужність розряду – 250 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 62 хв); 1-3 – зразок 1-2 після ВЧ-обробки під маскою (потужність розряду – 250 Вт, тиск газу – 0,8 Тор, час обробки – 57 хв); 1-7 – зразок 1-3 після мікрохвильової обробки протягом 10 хв

властивостей об'єму кристала, внаслідок процесів релаксації ВМН в ньому під дією обробок. Необхідно зазначити, що другий етап ВЧ-обробки навіть дещо поліпшив пропускання кристала (рис. 2, спектр 4-3t). У той самий час, всі наступні обробки призводили тільки до погіршення пропускання кристала. Відзначимо, що такими обробками були МХО на частоті 2,45 ГГц. Видно, що МХО загальною тривалістю 10 хв приводила до істотного падіння пропускання кристала у всьому дослідженому спектральному діапазоні (рис. 2, спектр 4-7t). Як показано в [6], МХО є потужним методом, який дозволяє дуже швидко розігріти кристал з екстремально високою швидкістю збільшення температури. Тому, на нашу думку, падіння пропускання також зумовлено розігрівом кристала внаслідок МХО і частковою релаксацією в ньому ВМН через генерацію додаткових структурних дефектів. Однак, оскільки властивості вихідного кристала GaAs, легованого Те, відрізняються від властивостей GaAs, легованого Сг [2], ефект падіння пропускання, внаслідок релаксації ВМН істотно інший. Дійсно, як видно з рис. 2, пропускання вихідного АГНІ, легованого Те, падає після ВЧ-обробки тільки на ~1,5%, тоді як АГНІ, легованого Сг, після ВЧ-обробки падає на ~6% (рис. 3, спектр

3, [2]). В [2] було показано, що швидкий термічний відпал АГНІ, компенсованого Сг, призводить до катастрофічної деградації кристала (рис. 3, спектр 4, [2]), а з рис. 2 видно, що МХО протягом 10 хв зразка компенсованого Те зменшує його пропускання тільки на $\sim 3\%$ (рис. 2, спектр 4-7t). Більше того, навіть довготривалий термічний відпал при $550\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хвилин АГНІ, легovanого Те не викликав такого катастрофічного падіння пропускання (спектри не наведено), як швидкий термічний відпал АГНІ, компенсованого Сг. Цікаво також відзначити, що відбивання кристала АГНІ змінюється тільки після тривалої (10 хв) МХО (рис. 2, спектр 4-7t). Це, на нашу думку, зумовлено тим, що тільки впродовж такого часу МХО кристал розігрівається до температур, за яких на його поверхні можуть формуватися плівки інших фаз, наприклад, GaN [7]. В результаті, відбивання від структури падає з причин, описаних в [7]. Джерелом азоту, необхідного для формування GaN, є атмосфера, оскільки МХО виконувалися на повітрі.

Обробка кристалів АГНІ, легovanаних Те, в плазмі водню не тільки не погіршувала його пропускання, а і навіть дещо покращувала (рис. 4, спектр 1-1t). Це зумовлено зміною властивостей приповерхневої області кристала, а не його поверхні. Даний висновок підтверджується тим фактом, що відбивання після плазмової обробки практично не змінилося (рис. 4, спектри 1r, 1-1r). Крім того, додатково було встановлено, що структурування поверхні зразків внаслідок плазмової обробки, що могло б привести до зменшення відбивання, також не відбувається. З досліджень, виконаних методом атомно-силової мікроскопії, було встановлено, що середня шорсткість поверхні після обробки навіть зменшувалась з 1,567 нм до 1,090 нм.

Після першого етапу ВЧ-обробки пропускання плазмово-обробленого кристала не погіршувалось (рис. 4, спектр 1-2t), на відміну від вихідного, необробленого зразка (рис. 2, спектр 4-2t). Другий етап ВЧ-обробки навіть покращує пропускання у всьому спектральному діапазоні (рис. 4, спектр 1-3t), тобто знову спостерігається поліпшення деградаційної стійкості кристала за механізмом, аналогічним запропонованому в [2, 7] для АГНІ, легovanого хромом. Згідно з цим механізмом, дефекти, які генеруються в об'ємі кристала під час ВЧ-обробки, можуть рухатись в бік поверхні під ді-

єю градієнта механічних напружень і анігілювати в плазмово-обробленому приповерхневому шарі з наявними там дефектами. І тільки тривала МХО погіршує пропускання АГНІ (рис. 4, спектр 1-7t). При цьому, динаміка зміни спектрів відбивання (рис. 4, спектри 1r-1-7r) аналогічна зміні спектрів зразка, який не проходив плазмової обробки (рис. 2). Слід зазначити, що абсолютне значення падіння пропускання плазмово-обробленого зразка після тривалої МХО ($\sim 1,2\%$) менше, ніж вихідного ($\sim 3\%$). Це також свідчить про те, що плазмова обробка дозволяє поліпшити деградаційну стійкість кристалів АГНІ до впливу комбінованої ВЧ + МХО обробки.

4. Висновки

Таким чином, узагальнюючи отримані результати, можна зробити такі висновки. Введення в АГНІ домішки з більшим ковалентним радіусом покращує його деградаційну стійкість до впливу подальших технологічних обробок. Даний ефект спостерігається як для вихідних (необроблених) кристалів, так і для кристалів, які пройшли обробку в плазмі водню. Механізм покращення деградаційної стійкості плазмово-оброблених кристалів АГНІ не залежить від типу легуючої домішки.

Автори вдячні доктору технічних наук, професору Р.В. Конаковій за проведення МХО.

1. Н.И. Клюй, А.И. Липтуга, В.Б. Лозинский, А.Н. Лукьянов, А.П. Оксанич, В.А. Тербан, Письма в ЖТФ **38**, 27 (2012).
2. Н.И. Клюй, А.И. Липтуга, В.Б. Лозинский, А.П. Оксанич, В.А. Тербан, Ф.В. Фомовский, Письма в ЖТФ **38**, 28 (2012).
3. В.Г. Сидоров, Д.В. Сидоров, В.И. Соколов, ФТП **32**, 1393 (1998).
4. E.D. Atanassova, A.E. Belyaev, R.V. Konakova *et al.*, *Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures* (Kharkov, 2007).
5. M.F. Whitaker and D.J. Dunstan, J. Phys. Condens. Matter. **11**, 2861 (1999).
6. M.V. Rao, in *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, edited by Stanislaw Grundas (InTech, 2011), p. 459 [http://www.intechopen.com/books/advances-in-induction-and-microwave-heating-of-mineral-and-organic-materials/ultra-fast-microwave-heating-for-large-bandgap-semiconductor-processing].

7. М.І. Клюй, А.І. Ліптуга, В.Б. Лозінський, А.П. Оксанич, В.А. Тербан, Ф.В. Фомовский, *Технічна електродинаміка*, Тематичний випуск **1**, 199 (2012).

Одержано 13.07.14

*Н.І. Клюй, А.І. Ліптуга,
В.Б. Лозинский, А.П. Оксанич, С.Е. Пritchин,
Ф.В. Фомовский, В.А. Юхимчук*

ВЛИЯНИЕ ТЕЛЛУРА
НА ДЕГРАДАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ
КРИСТАЛЛОВ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО
АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Резюме

Показано, что исходные, необработанные кристаллы полуизолирующего GaAs, компенсированные теллуром, после ВЧ-обработок деградируют существенно меньше по сравнению с образцами, легированными хромом. Данный эффект свидетельствует о существенном влиянии типа компенсирующей примеси на деградационную стойкость материала. Также установлено, что кристаллы полуизолирующего GaAs, компенсированные теллуром, прошедшие предвари-

тельную обработку в плазме водорода, имеют более высокую деградационную стойкость к воздействию длительных высокочастотных и микроволновых обработок по сравнению с необработанными кристаллами.

*N.I. Klyui, A.I. Liptuga,
V.B. Lozinskii, A.P. Oksanich, S.E. Pritchyn,
F.V. Fomovskii, V.O. Yukhymchuk*

TELLURIUM EFFECT ON DEGRADATION STABILITY
OF SEMIINSULATING GALLIUM ARSENIDE CRYSTALS

S u m m a r y

Initial untreated crystals of semiinsulating tellurium-compensated GaAs are shown to degrade considerably less after HF treatments in comparison with the corresponding specimens doped with chrome, which testifies to a substantial influence of the compensating impurity type on the substance degradation stability. Semiinsulating tellurium-compensated GaAs crystals preliminary treated in hydrogen plasma are also found to have higher degradation stability with respect to the action of long-term high-frequency and microwave treatments in comparison with raw crystals.