

05;06;12

©1995 г.

## ДВИЖЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ГАЛЛИЯ В GaAs КАК ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ

*Р.В.Конакова, И.Ю.Ильин, В.В.Миленин, И.В.Прокопенко,  
Н.А.Прима, М.И.Слуцкий, В.А.Статов, Ю.А.Тхорик, М.Ю.Филатов*

Институт физики полупроводников АН Украины,  
252650, Киев, Украина  
(Поступило в Редакцию 10 июня 1994 г.)

Предложен механизм и обоснована модель деградации арсенид-галлиевых приборов, содержащих включения галлия. Модель использует тот факт, что, как показано в работе, включения галлия под действием градиента температуры или электрического потенциала перемещаются со значительными скоростями в рабочую область прибора.

### Введение

Многочисленные экспериментальные данные, опубликованные к настоящему времени, показывают, что в полупроводниках  $A^3B^5$  наряду с другими дефектами содержатся макровключения компонента  $A^3$  [1-7]. Например, в работе [3], где исследованы температурные зависимости механических напряжений  $\sigma(T)$ , микротвердости  $H(T)$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из растворов в расплавах галлия, индия, олова, наблюдались ступенчатые изменения  $\sigma(T)$ ,  $H(T)$ ,  $\epsilon(T)$  при температурах, близких к температуре плавления соответствующего растворителя, что авторы связывают с фазовым переходом плавление-кристаллизация растворителя, захваченного в виде макровключений. Аналогичные особенности в температурной зависимости поглощения ультразвука [4], а также другие данные [1] указывают на наличие включений компонента  $A^3$  в GaAs и GaP, выращенных газофазной эпитаксией. Характерные размеры включений составляют примерно 0.1-0.5 мкм, их концентрация может достигать  $10^9-10^{11} \text{ см}^{-3}$ , т.е. в некоторых случаях эти дефекты занимают до 1% объема кристалла [4-6]. Ввиду низкой температуры плавления галлия ( $T_n < 30^\circ\text{C}$ ) будем называть такие дефекты в GaAs каплями галлия.

в литературе обсуждаются различные механизмы образования подобных макровключений. Для объемных монокристаллов, температура выращивания которых близка к температуре плавления, первостепенную роль в этом процессе играют собственные точечные дефекты, обусловленные отклонением состава кристалла от стехиометрического [4-6]. При остывании кристалла точечные дефекты становятся неравновесными и в результате сложного многостадийного процесса происходит выделение макровключений [6]. Захват растущим кристаллом капель нестехиометричного расплава менее вероятен [4].

В эпитаксиальных методах температуры выращивания значительно ниже. При жидкофазной эпитаксии основной причиной образования макровключений может быть захват растворителя растущим слоем. При эпитаксии из газовой фазы поступление избыточного галлия и образование его капель в растущем слое могут происходить из-за нарушения равновесия при изменении режима эпитаксии (на начальном и конечном этапах, в момент начала роста следующего слоя).

В литературе обсуждаются также модели, согласно которым возможны процессы преобразования сложных дефектов в условиях сильной инжекции, светового и радиационного воздействия [9]. Эти процессы при длительном воздействии также могут приводить к образованию макровключений.

Имеются косвенные свидетельства того, что наличие галлиевых включений может приводить к деградации арсенид-галлиевых приборов, работающих в условиях сильного электрического поля или сильной инжекции. Так, в [10,11] на поверхности тонких пленок GaAs, в которых произошло расслоение инжектированной [11] или образующейся в результате ударной ионизации [10] электронно-дырочной плазмы, были обнаружены капли галлия размером порядка нескольких микрон. Исследуя лавинно-пролетные диоды, мы обратили внимание на то, что часто на боковой поверхности вышедших из строя приборов, проработавших  $10^3$ – $10^4$  ч, также обнаруживаются капли галлия. В [8] высказано предположение о том, что наличие галлиевых включений способствует развитию дефектов темных линий в светоизлучающих приборах.

Целью данной работы является обсуждение движения включений галлия в арсенид-галлиевых приборах как возможного механизма их деградации. Ясно, что для построения модели деградации необходимо прежде всего оценить скорость перемещения включений и определить направление их движения под действием градиентов температуры, потенциала и механических напряжений, существующих в приборе или возникающих при его работе. Насколько нам известно, такие оценки до настоящего времени не производились, если не считать работы [8], где выполнена оценка скорости перемещения галлиевых включений в GaAs в поле градиента температуры при температуре  $T \simeq 1000$  К, актуальной с точки зрения высокотемпературной пластичности, но не достигаемой в реальных приборах.

В работе будет показано, что для процесса деградации важны макровключения, исходно находящиеся во всем объеме прибора, поскольку в процессе его работы они перемещаются со значительными скоростями в рабочую область.

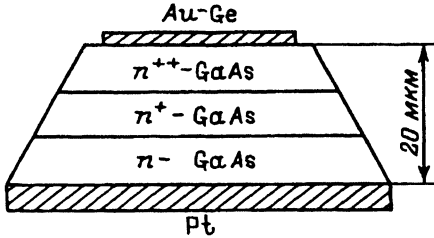


Рис. 1. Схема лавинно-пролетного диода с барьером Шоттки.

## Эксперимент

Исследования были проведены на арсенид-галлиевых лавинно-пролетных диодах с барьером Шоттки. Схема диода представлена на рис. 1. Приборы выполнены в виде мезаструктур, барьер Шоттки образован платиновым контактом и расположен в широкой части структуры, диаметр которой составляет  $\approx 70$  мкм, толщина слаболегированной  $n$ -области  $\approx 3-5$  мкм.

Диоды подвергались длительным электроиспытаниям ( $10^3-10^4$  ч), и те из них, у которых происходили отказы, в дальнейшем исследовались на растровом электронном микроскопе.

Приборы до и после испытаний приведены на рис. 2. На исходно гладкой боковой поверхности (а) после пробоя (б) видны капли галлия различных размеров: относительно крупные (диаметром до 5 мкм) и более мелкие. Как правило, капли выходят на поверхность на одной и той же высоте, близкой к толщине рабочей области диода. Именно на этой высоте распределение температуры в работающем приборе имеет максимум. На рис. 2, в показан результат пробоя диода по поверхности мезаструктуры.

## Движение капель галлия

Вопросы движения макроскопических включений в кристаллической матрице подробно рассмотрены в работе [12], представления и формулы которой будут здесь использованы.

Согласно [12], жидкие включения должны двигаться быстрее кристаллических. Происходит это по двум причинам. Во-первых, потому что коэффициент диффузии атомов в жидкости и на ее поверхности выше таковых для кристаллов. Во-вторых, жидкие включения связаны с матрицей некогерентным образом. Отсутствие жесткой связи на границе между включением и матрицей приводит к тому, что такая граница не препятствует перемещению включения.

Оценим скорость движения капель галлия в GaAs в диапазоне температур 400–500 К, который соответствует рабочим температурам мощных полупроводниковых приборов. Первоначально рассмотрим движение капель в неоднородном температурном поле

$$T(\mathbf{r}) = T_0 + \mathbf{r}(\nabla T). \quad (1)$$

Возможны три различных механизма диффузионного перемещения включений, обусловленного наличием градиента температуры. Один из них, связанный с самодиффузией атомов матрицы в температурном

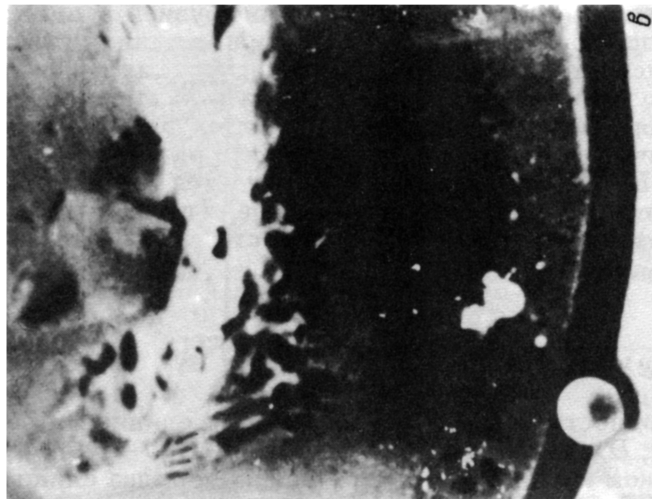
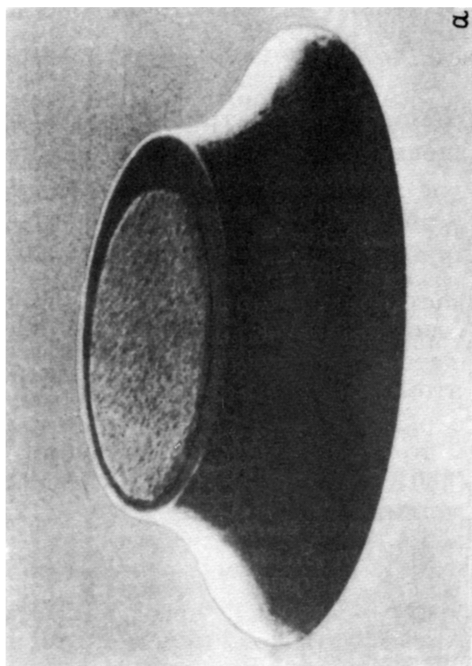


Рис. 2. Приборы до испытаний (а) и после пробоя (б, в).



поле, приводит в рассматриваемом нами случае к пренебрежимо малым значениям скорости включений  $V_I^{(T)}$  из-за большой (3.2 эВ) энергии активации указанного процесса для атомов мышьяка в GaAs.

Второй механизм движения капель связан с диффузией атомов As через объем капли. Поскольку процесс растворения As в галлии экспоненциально резко зависит от температуры, то концентрация As в капле значительно больше с той ее стороны, где температура выше. Вследствие этого происходят диффузия мышьяка в более холодные области капли, образование здесь пересыщенного раствора и рост новых атомных слоев GaAs. В результате капля перемещается относительно кристаллической решетки, растворяя матрицу впереди себя и создавая новые атомные слои матрицы позади. Скорость такого движения определяется выражением [12]

$$V_{II}^{(T)} = \frac{3\lambda}{2\lambda + \lambda_0} \frac{N_0}{N} D_A \left( \frac{dC_A}{dT} + \frac{\alpha}{T} C_A \right) |\nabla T|, \quad (2)$$

где  $\lambda, \lambda_0$  — теплопроводность;  $N, N_0$  — числа атомов в единице объема матрицы и включения;  $D_A$  — коэффициент диффузии;  $C_A$  — растворимость мышьяка в жидком галлии;  $\alpha$  — коэффициент порядка единицы.

Поскольку всегда  $\lambda \simeq \lambda_0$  для оценок первый множитель в правой части (2) будем считать равным 1.

Растворение и диффузия атомов As в капле являются активационными процессами, поэтому именно они определяют температурную зависимость скорости движения капель. Для предельной растворимости As в галлии существуют экспериментальные данные в интервале температур 500–1238 °C [13], на основании которых вдали от точки плавления GaAs можно записать  $C_A(T) = C_{A0} e^{-E_1/kT}$ , где энергия активации  $E_1 \simeq 1.13$  эВ (13 130 К) и  $C_{A0} = 4.7 \cdot 10^3$ .

Диффузию атомов в вязкой жидкости можно рассматривать как движение твердых шариков [14] с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = D_0 e^{-E_2/kT}, \quad (3)$$

где  $\eta = \eta_0 \exp(E_2/kT)$  — вязкость жидкости,  $r$  — радиус атома.

Тогда энергия активации процесса диффузии не зависит от природы растворенного вещества и определяется только свойствами жидкости. От свойств диффундирующего атома зависит сомножитель  $D_0$ , который обратно пропорционален его радиусу. Поскольку радиусы атомов As и Ga близки по величине, то воспользуемся значениями  $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с и  $E_2 = 0.05$  эВ (560 К), приведенными в [14] для коэффициента самодиффузии атомов галлия.

Далее представим  $V_{II}^{(T)}$  в виде

$$V_{II}^{(T)} = A(T) \cdot \nabla T. \quad (4)$$

Зависимость  $A(T)$ , вычисленная с использованием указанных выше значений входящих в нее величин, показана на рис. 3. Поскольку в работающем диоде перепад температур составляет несколько десятков

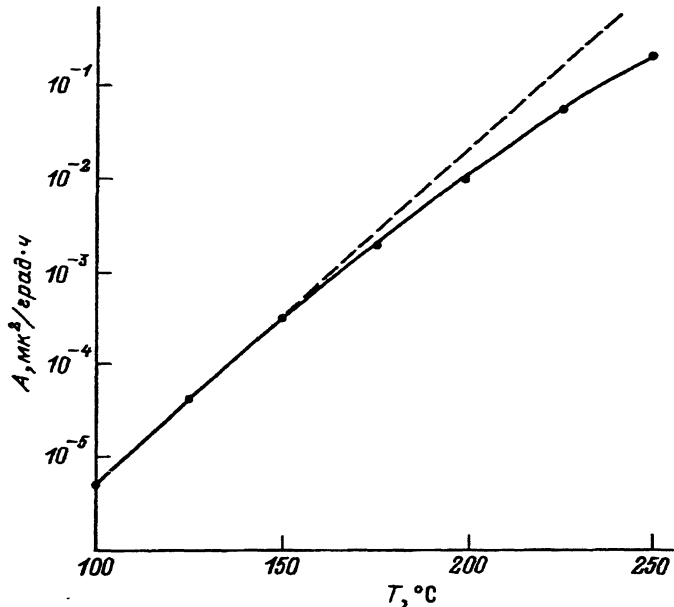


Рис. 3. Зависимость параметра  $A$  (сплошная кривая) от температуры образца.

градусов, а в некоторых случаях может быть и более сотни градусов (например, при протекании тока по микроплазмам [15]), то реально выбрать для оценок  $|\nabla T| = 10^4$  град/см. Тогда, как видно из рис. 3, при температуре  $200^\circ\text{C}$  скорость перемещения капли в GaAs примерно составляет  $V_{II}^{(T)} \simeq 3 \cdot 10^{-10}$  см/с. При такой скорости капля за  $10^3$  ч проходит расстояние  $\sim 10$  мкм, что сопоставимо с размерами прибора.

Третий механизм движения капель в поле градиента температуры связан с диффузионным потоком атомов As вдоль поверхности включений, который также направлен из более нагретых областей включения в менее нагретые. Коэффициент поверхностной диффузии  $D_s = D_{s0}e^{-E_s/kT}$  в значительной мере определяется свойствами границы раздела двух фаз. Поэтому указать точные значения  $D_s$  в нашем случае не представляется возможным. Однако, исходя из общего правила [12], заключающегося в том, что энергия активации для поверхностной (граничной) диффузии всегда в 2–3 раза меньше, чем для объемной, можно достаточно уверенно считать, что данный механизм движения капель будет также эффективным, в частности, для капель малого размера. Действительно, в этом случае [12]

$$V_{III}^{(T)} = \frac{6\lambda\alpha_s}{2\lambda + \lambda_0} D_s \frac{a}{R} \frac{1}{T} (\nabla T), \quad (5)$$

где  $R$  — радиус капли;  $a$  — толщина переходного поверхностного слоя, в котором происходит диффузия;  $\alpha_s$  — численный коэффициент, варьирующийся в пределах 1–10.

Для оценок возьмем  $a = 5 \text{ \AA}$ ,  $R = 10^{-5}$  см,  $T = 500$  К,  $|\nabla T| = 10^4$  град/см,  $D_s = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, тогда  $V_{III}^{(T)} = 3 \cdot 10^{-9}$  см/с.

Итак, в поле градиента температуры жидкие включения галлия перемещаются с заметными скоростями. Движение происходит против градиента, т. е. направлено в области, где температура выше. Скорость движения зависит от радиуса капли: мелкие капли движутся быстрее крупных.

Наряду с градиентами температуры в современных полупроводниковых приборах, выполненных на основе многослойных гетерогенных структур, имеются градиенты механических напряжений как поперек, так и вдоль слоев. Они в принципе также могут приводить к движению включений. Такой механизм был рассмотрен в монографии [12], а более точные формулы приведены в работе [16]. Согласно выводам [16], скорость жидких включений в поле напряжений мала, так как вследствие практической несжимаемости жидкостей разложение термодинамических потенциалов начинается членами второго порядка по напряжениям. Наши оценки по формулам этой работы для реальных градиентов упругих напряжений (напряжения  $10^7 - 10^8$  дин/см изменяются на расстояниях  $\sim 10$  мкм) приводят к скоростям перемещения включений  $10^{-13} - 10^{-15}$  см/с, т. е. на 4-5 порядков меньшим аналогичных скоростей перемещения в поле градиента температуры.

Таким образом, следует ожидать, что упругие напряжения могут играть роль в перемещении включений только в областях с сильными локальными напряжениями.

При протекании через прибор тока к движению включений может также приводить электрическое поле. Кроме непосредственного действия поля на диффундирующий атом As (если он заряжен) происходит увеличение атомов мышьяка потоком движущихся электронов в направлении, противоположном току. В наших структурах это соответствует движению капли в рабочую область прибора. Как показывают численные оценки по формулам [12], скорости перемещения включений в этом случае при плотности тока в приборе  $j = 10^4$  А/см<sup>2</sup> в несколько раз меньше, чем при наличии  $\nabla T = 10^4$  град/см.

### Обсуждение результатов

Сделанные в предыдущем разделе оценки показывают, что существует несколько механизмов, по которым включения галлия в приборах из GaAs могут перемещаться с заметными скоростями. Используя эти оценки, можно предложить различные варианты сценариев, по которым происходит пробой с участием капель галлия, а также выход капель на поверхность как в процессе нормальной работы прибора, так и во время пробоя.

Основное выделение тепла в работающем диоде происходит в  $n$ -области, и в соответствии с условиями теплоотвода максимум распределения температуры близок к границе между  $n$ - и  $n^+$ -областями. Поэтому в работающем приборе металлические включения галлия под действием  $\nabla T$  и эффекта увлечения с течением времени медленно перемещаются в рабочую область. Первая капля, пришедшая в рабочую область (или находившаяся в ней исходно), скорее всего не приведет к разрушению прибора из-за своей малости, однако в месте нахождения этой капли увеличится плотность тока и возрастет температура. Поэтому теперь другие капли преимущественно будут двигаться так,

чтобы присоединиться к первой капле, которая в свою очередь может продолжать двигаться в поперечном направлении под действием соответствующих градиентов.

С течением времени в результате слияния образуется крупная металлическая капля галлия, которая и вызовет разрушение. Деградация может иметь место как в объеме, так и на поверхности мезаструктуры.

Выход капель из объема на поверхность может быть обусловлен как поперечным градиентом температуры, так и сильным градиентом механических напряжений. Действительно, неоднородность в распределении тока по площади прибора порядка нескольких процентов приводит к перепадам температуры  $\Delta T > 10$  град, что в свою очередь в приборах с размерами, указанными выше, может легко давать  $\nabla T \sim 10^4$  град/см. Вблизи поверхности  $\nabla T$  уменьшается, однако здесь могут работать другие механизмы. Например, в капле из-за большой разницы коэффициентов теплового расширения Ga и GaAs создается сильное давление, которое может вытолкнуть ее на поверхность.

Для приборов, работающих в СВЧ диапазоне, поперечный градиент температуры может возникать из-за спин-эффекта [17]. Согласно оценкам, для наших ЛПД глубина скин-слоя на частоте  $f \sim 10$  ГГц составляет  $\sim 20-30$  мкм, что приводит к значительно более высокой плотности тока и соответственно более высокой температуре вблизи боковых поверхностей мезаструктуры.

Итак, движение галлиевых капель может быть существенным фактором, ограничивающим надежность мощных арсенид-галлиевых приборов. Этот вопрос нуждается в дополнительном внимании. Желательны прямые измерения скорости перемещения включений Ga как в GaAs, так и в других материалах, поскольку нами наблюдался еще один эффект, обусловленный, по-видимому, перемещением капель галлия в поле температурного градиента: аномально быстрая диффузия галлия сквозь осаждаемые на поверхность GaAs пленки различных материалов. При этом галлий обнаруживается на поверхности пленок методами обратного резерфордского рассеяния и масс-спектроскопии вторичных ионов, а в некоторых случаях капли галлия удается зафиксировать при наблюдении поверхности пленки в микроскопе.

#### Список литературы

- [1] Козейкин В.Ф., Фролов И.А., Высоцкий С.А. // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 1. С. 175-177.
- [2] Постников В.С., Паршин А.В., Рембеза С.И., Ярославцев Н.П. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. Вып. 12. С. 470.
- [3] Василенко Н.Д., Городниченко О.К., Марончук И.Е., Марончук Э.Е. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 6. С. 1355-1357.
- [4] Глушков Е.А., Измайлов Н.В., Литвин А.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 12. С. 2003-2005.
- [5] Мильвидский М.Г., Освенский В.В. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводниковых приборов. М.: Металлургия, 1985.
- [6] Василенко Н.Д., Горбатюк А.Я., Марончук И.Е. // Изв. вузов. Физика. 1988. Т. 31. № 2. С. 32-35.
- [7] Charniy L.A., Scherbachev K.D., Bublik V.T. // Phys. St. Sol. (a). 1991. Vol. 128. N 2. P. 303-309.
- [8] Городниченко О.К. Высокотемпературные пластичность и прочность эпитаксиальных структур арсенида галлия. Киев: Вища школа, 1993. 142 с.
- [9] Лев Б.И., Торчинская Т.В., Томчук П.М., Шейнкман М.К. // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 9. С. 1529-1538.



- [10] Кернер Б.С., Козлов Н.А., Нечаев А.М., Синкевич В.Ф. // Микроэлектроника. 1983. Т. 12. № 3. С. 217–225.
- [11] Ващенко В.А., Кернер Б.С., Осипов В.В., Синкевич В.Ф. // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 8. С. 1378–1380.
- [12] Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Металлургия, 1971. 344 с.
- [13] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975.
- [14] Велашенко Д.К. Явления переноса в жидких кристаллах и сплавах. М.: Атомиздат, 1970.
- [15] Конакова Р.В., Тхорик Ю.А., Файнберг В.И. и др. // Электронная техника. Сер. 8. 1992. № 2 (149), 3 (150). С. 3–6.
- [16] Кривоглаз М.А., Масюкевич А.М., Рябошапка К.П. // ФММ. 1977. Т. 43. № 4. С. 712–721.
- [17] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 2. 456 с.
-