

УДК 537.311.33

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ

О. К. Городниченко

С помощью опытов по диффузии меди в образцы арсенида галлия, легированного цинком, с последующими механическими испытаниями на растяжение и изучением спектров фотолюминесценции показано, что упрочнение кристаллов связано не с типом проводимости, а со способностью атомов легирующих примесей к комплексообразованию. Предложена модель, в которой способность примесных атомов к образованию донорно-акцепторных комплексов оценивается путем сравнения электроотрицательностей замещающего и замещаемого атомов.

Известно, что механические свойства кристаллов арсенида галлия *n*- и *p*-типов проводимости существенно отличаются [1-5]. Независимо от легирующих примесей предел текучести *n*-GaAs выше, чем кристаллов *p*-типа, легированных цинком. В [4, 5] наблюдаемое явление объясняется образованием донорно-акцепторных комплексов типа примесь—примесь или вакансия—примесь в *n*-GaAs и их отсутствием в *p*-GaAs. Однако если упрочнение связано с образованием таких комплексов, то тип проводимости кристалла может и не иметь столь определяющего значения.

Для выяснения вопроса о возможности упрочнения кристаллов за счет легирования акцепторными примесями образцы арсенида галлия, легированного цинком ($p \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), дополнительно легировали медью, дающей в GaAs дырочную проводимость [6], и затем подвергали механическим испытаниям. Диффузию меди проводили в запаянных ампулах в парах мышьяка при 773 К таким образом, что осуществлялось достаточно равномерное распределение ее в объеме образца. Поверхностный слой толщиной 120 мкм удалялся путем травления образца в полирующем травителе. После диффузии меди тип проводимости кристаллов не изменялся. Концентрация меди, определенная масс-спектральным методом, составляла $(8-9) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы арсенида галлия, легированного только цинком, также отжигались при 773 К в течение 30 мин.

Механические испытания на растяжение и исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялись по таким же методикам, как и в работе [5]. На рис. 1 приведены деформационные кривые кристаллов GaAs<Zn> (кривая 1) и GaAs<Zn, Cu> (кривая 2). Растяжение образцов проводилось вдоль оси <111> при 1073 К и относительной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Как видно из рис. 1, деформационные кривые представляют собой трехстадийные кривые упрочнения. Предел текучести кристаллов, легированных цинком, составлял $\sigma_x = 6.0 \text{ МПа}$. После введения меди на деформационной кривой таких кристаллов появился зуб текучести, причем величина верхнего предела текучести достигла значения $\sigma_{\text{тв}} = 10.8 \text{ МПа}$, значительно превышающего величину предела текучести кристаллов, легированных цинком, нелегированных и даже легированных некоторыми донорными примесями [5]. Объяснение наличия зуба текучести блокировкой дислокаций примесными атмосферами из атомов меди вряд ли можно считать удовлетворительным, поскольку у кристаллов GaAs<Zn>, в которых примесные атмосферы цинка на свежих ди-

слокациях образуются при $T \geq 1073$ К [7], зуб текучести на деформационных кривых не наблюдался. Кроме того, проведенные нами металлографические исследования кристаллов арсенида галлия, легированных медью, в ИК лучах на просвет на микроскопе МИК-4 до и после деформации показали отсутствие выделений меди в образцах. Учитывая результаты [5], можно полагать, что увеличение предела текучести кристаллов, легированных цинком, при дополнительном легировании медью связано с образованием донорно-акцепторных комплексов.

Удобным способом выявления комплексов является анализ длинноволновых полос в спектрах ФЛ деформированных и контрольных образцов. Контрольные образцы проходили такую же термообработку, как и деформированные. В спектрах ФЛ образцов GaAs<Zn> как до, так и после деформации наблюдалась только полоса краевого излучения (рис. 2, кривые 1, 2), причем ее интенсивность в деформированных кристаллах

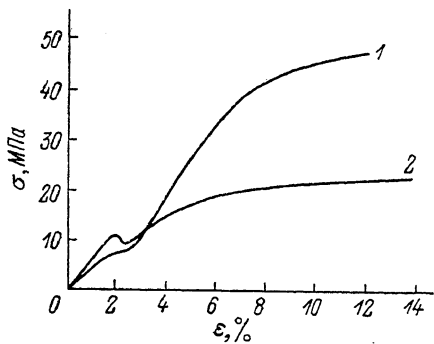


Рис. 1. Кривые напряжение—деформация кристаллов GaAs<Zn> (1) и GaAs<Zn, Cu> (2). $T=1073$ К, $\epsilon = 3.7 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.

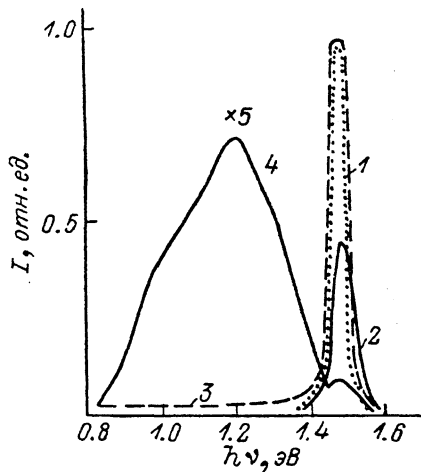


Рис. 2. Спектры ФЛ ($T=77$ К) образцов GaAs<Zn> (1, 2) и GaAs<Zn, Cu> (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) деформации.

существенно понижалась. Спектры ФЛ недеформированных образцов GaAs<Zn, Cu> также содержали только полосу краевого излучения (кривая 3). По-видимому, это связано с тем, что в p -медь диффундирует по междоузлиям, не образуя комплексов. После деформации интенсивность краевой полосы излучения уменьшалась в 12—15 раз, а в длинноволновой области спектра появились полосы с $h\nu_m = 1.05, 1.20$ и $1.30—1.32$ эВ (кривая 4). Причем длинноволновые полосы выявлялись уже на псевдоупругой стадии деформации. Полосы с такими максимумами связывают с присутствием в образцах комплексов $Cu_{Ga}V_{As}$, $V_{Ga}D_{As}$, $Cu_{Ga}Si_{Ga}$ соответственно [8—10]. Образование комплексов становится возможным за счет генерации вакансий в процессе деформации, что позволяет атомам меди из междоузлий занять места в подрешетке галлия. Такие комплексы должны быть устойчивыми при высоких температурах, поскольку термодинамические расчеты и количественные оценки в [11] со всей очевидностью указывают, что результатом твердофазных реакций донорно-акцепторного воздействия в соединениях A^3V^5 является образование не просто ионных пар, а комплексов с преимущественно гомеополярным типом связи.

В настоящей работе способность примесных атомов к образованию донорно-акцепторных комплексов предложено определять с помощью электроотрицательности (ЭО). Ее оценку можно проводить путем сравнения ЭО замещаемого и замещающего атомов, так как различие в значениях ЭО определит отклонение в сторону усиления или ослабления связи. В этом случае возможность образования и устойчивость примесно-вакансионного комплекса определится условием

$$\Delta X = X_{\text{пр}} - X_{\text{As(Ga)}} > 0,$$

где $X_{\text{пр}}$ — ЭО примеси; $X_{\text{As(Ga)}}$ — ЭО атомов мышьяка и галлия соответственно. Здесь речь идет о притяжении в связи электронов, поэтому следует пользоваться значениями ЭО для элементов, находящихся в химическом состоянии. Такие значения ЭО приведены в обзоре [12]. В таблице представлены величины X и ΔX элементов, образующих основные примесно-вакансионные комплексы ($\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$, $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$, $\text{Sn}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ и др.) в арсе-

Электроотрицательность элементов (X), образующих примесно-вакансионные комплексы в GaAs

Элемент	X	Замещенный атом	$\Delta X = X_{\text{пр}} - X_{\text{Ga(As)}}$	Устойчивость комплекса
As	2.1	—	—	—
Te	2.3	As	0.2	Хорошая
Sn	2.2	As	0.1	»
Si	1.9	As	-0.2	Плохая
O	3.5	As	1.4	Очень хорошая
Ga	1.7	—	—	—
Cu	2.0	Ga	0.3	Хорошая
Zn	1.6	Ga	-0.1	Плохая
Si	1.9	Ga	0.2	Хорошая

n -тип $X_{\text{O}} > X_{\text{Te}} > X_{\text{Sn}} > X_{\text{As}} > X_{\text{Si}}$.

p -тип $X_{\text{Cu}} > X_{\text{Si}} > X_{\text{Ga}} > X_{\text{Zn}}$.

ниде галлия. Анализ этих данных указывает на неустойчивость комплексов $\text{Si}_{\text{As}}\text{V}_{\text{As}}$ в n -GaAs и $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$ в p -GaAs. В остальных случаях образуются устойчивые комплексы. Исходя из концепции ЭО, примесью, образующей устойчивые комплексы с вакансиями мышьяка в p -GaAs, являются атомы меди, что подтверждается приведенными выше экспериментальными результатами.

Таким образом, причина упрочнения кристаллов арсенида галлия связана не с типом их проводимости, а со способностью атомов легирующих примесей к комплексообразованию, уникальную возможность прогнозирования которого дает концепция электроотрицательности.

Автор выражает признательность Ю. А. Осипьяну за интерес к работе и обсуждение ее результатов, В. Ф. Коваленко — за помощь при измерении спектров ФЛ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Сажин Н. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г. // ФТТ. 1966. Т. 8, № 5. С. 1539—1544.
- [2] Освенский В. Б., Столяров О. Г., Мильвидский М. Г. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 11. С. 3209—3212.
- [3] Swaminathan V., Copley S. M. // J. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 58. N 11—12. P. 482—485.
- [4] Swaminathan V., Copley S. M. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 10. P. 4405—4413.
- [5] Городниченко О. Г., Глушков Е. А., Коваленко В. Ф. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2566—2569.
- [6] Шишняну Ф. С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. Кишинев, 1978. 230 с.
- [7] Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М., 1984. 255 с.
- [8] Vorobkalo E. M., Glinchuk K. D., Prokhorovich A. V., John G. // Phys. St. Sol. (a). 1973. V. 15. N 1. P. 287—297.
- [9] Вовненко В. И., Глинчук К. Д., Прохорович А. В. // ФТП. 1976. Т. 10. № 6. С. 1097—1100.

- [10] Глинчук К. Д., Лукат К., Прохорович А. В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Киев, 1983. В. 2. С. 39—54.
- [11] Глазов В. М., Павлова Л. М. // ЖФХ. 1986. Т. 60. № 3. С. 529—593.
- [12] Бацанов С. С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М., 1971. 48 с.

Одесский
государственный университет
им. И. И. Мечникова
Одесса

Поступило в Редакцию
25 марта 1988 г.
В окончательной редакции
13 сентября 1988 г.
