

Влияние состояния вакансионного равновесия на процесс диффузии примеси хрома в арсениде галлия

© С.С. Хлудков[¶]

Обособленное структурное подразделение „Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета“, 634050 Томск, Россия

(Получена 17 мая 2007 г. Принята к печати 28 мая 2007 г.)

Представлены результаты исследования процесса диффузии примеси Cr в GaAs по данным электрических измерений. Определены зависимости коэффициента диффузии и предельной растворимости электрически активных атомов Cr в GaAs от температуры (при фиксированных давлениях паров As) и от давления паров As (при фиксированных температурах). Установлена зависимость коэффициента диффузии Cr в GaAs от отношения объема исследуемого образца к объему ампулы для случая сильного отклонения от стехиометрии кристалла в сторону избытка Ga. Полученные экспериментальные результаты анализируются на основе представлений о диссоциативном механизме миграции атомов Cr в кристаллической решетке GaAs, согласно которому коэффициент диффузии существенно зависит от концентрации вакансий Ga.

PACS: 66.30.Jt, 68.35.Fx, 81.40.Vw

Примесь хрома создает в GaAs глубокие акцепторные центры с энергетическими уровнями вблизи середины запрещенной зоны, что при совместном легировании GaAs хромом и мелкими донорами позволяет получать полуизолирующий материал с удельной проводимостью, близкой к собственной. Такой материал может быть использован в качестве подложек, а также при изготовлении ряда приборов, в которых слои GaAs, легированные хромом, играют активную роль [1]. Одним из основных методов введения хрома в GaAs является метод диффузии. Диффузию хрома в GaAs исследовали в ряде работ [2–10]. Данные по диффузии хрома в GaAs, представленные в ранних работах [2–7], отличаются большим разбросом значений коэффициентов диффузии и неоднозначностью трактовки результатов. В последние годы нами выполнена серия исследований по диффузии хрома в GaAs, часть которых опубликована в работах [7–10]. В данной работе приведены новые экспериментальные данные по диффузии хрома в GaAs для случая сильного отклонения от стехиометрии кристалла в сторону избытка галлия (диффузия при низком давлении паров мышьяка) и дается анализ всей совокупности полученных нами результатов по диффузии хрома в GaAs.

Диффузия хрома проводилась нами в *n*-GaAs, выращенный методом Чохральского, в откачанных кварцевых ампулах из напыленного слоя диффузанта толщиной ~ 30 нм. Пластины GaAs, ориентированные по (100), имели толщину 300–1500 мкм. Концентрация электронов *n* изменялась в пределах $10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, плотность дислокаций составляла $(3-6) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Температуру диффузии T_d изменяли в пределах 850–1180 °C, давление паров мышьяка P_{As} — от давления диссоциации до 3 атм, время диффузионного отжига *t* от 0.25 до 10 ч. В процессе диффузии Cr в *n*-GaAs формировались высокоомные слои с удельным сопротивлением

до $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и толщиной *d* от единиц до 1000 мкм. Толщину высокоомного слоя определяли по данным анодного окисления поперечного скола пластины или измерения напряжения пробоя прижимного зонда на косом шлифе пластины. Диффузия хрома одновременно осуществляется в несколько пластин GaAs (3–10 шт.) с разной концентрацией электронов. По данным зависимости $d = f(n)$ строили концентрационный профиль распределения в диффузионном слое электрически активных атомов хрома $N_{Cr} = f(x)$. Экспериментальные точки на концентрационном профиле достаточно хорошо ложатся на теоретическую кривую для случая диффузии из бесконечного источника — *erfc*-функцию, что позволяет из зависимости $N_{Cr} = f(x)$ определить коэффициент диффузии *D* и поверхностную концентрацию примеси (предельную растворимость N_s). В случае диффузии хрома при повышенном давлении паров мышьяка, давление паров мышьяка в ампуле задавалось величиной навески мышьяка и рассчитывалось по уравнению Менделеева–Клапейрона в предположении, что в паре преобладают четырехатомные молекулы мышьяка. При проведении диффузии наряду со значениями T_d , P_{As} и *t* учитывали объем ампулы (V_{amp}), объем (V_{GaAs}) и площадь (S_{GaAs}) пластин GaAs.

Температурные зависимости коэффициента диффузии и предельной растворимости электрически активных атомов хрома в GaAs, определенные по вышеизложенной методике, хорошо описываются уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (1)$$

$$N_s = N_s^0 \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right), \quad (2)$$

где D_0 и N_s^0 — предэкспоненциальные множители, *E* и E_s — энергии активации коэффициента диффузии и предельной растворимости хрома в GaAs. Для случая

[¶] E-mail: kanc@spti.tsu.ru

диффузии при низком давлении паров мышьяка (давлении диссоциации) константы имеют значения:

$$D_0 = 3.1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}, \quad N_s^0 = 2.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3},$$

$$E = (3.2 \pm 0.4) \text{ эВ}, \quad E_s = (1.0 \pm 0.3) \text{ эВ} [9];$$

при высоком давлении (1 атм):

$$D_0 = 8 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}, \quad E = 4.9 \text{ эВ}, \quad N_s^0 = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$$

при $T_d = 1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ [8].

Зависимость коэффициента диффузии хрома от давления паров мышьяка описывается выражением

$$D \propto P_{As_4}^{-m}, \quad (3)$$

где $m \approx 0.4$ при температурах диффузии 1050 и 1100°C в интервале давлений от 10^{-2} до 3 атм [8] и $m \approx 0.25$ при 1000°C в интервале давлений от $3 \cdot 10^{-5}$ до 1 атм [10]. В случае, если пластина GaAs поверх слоя диффузанта была закрыта пленкой SiO_2 , то толщина высокоомного слоя и соответственно коэффициент диффузии практически не зависели от величины давления паров мышьяка, при котором проводилась диффузия хрома [8].

Наряду с экспериментами по определению температурных зависимостей D и N_s при фиксированном P_{As} и зависимостей D от P_{As} при фиксированных температурах была проведена серия экспериментов по диффузии хрома в GaAs в случае сильного отклонения от стехиометрии кристалла в сторону избытка галлия (без добавления в ампулу мышьяка). В этом случае при фиксированной температуре диффузии ($970, 1000$ или 1050°) варьировались следующие параметры эксперимента: объем ампулы (в интервале $18\text{--}63 \text{ см}^3$), толщина (в интервале $250\text{--}1500 \text{ мкм}$), площадь (в интервале $4\text{--}35 \text{ см}^2$) и объем, помещенных в ампулу пластин GaAs (в интервале $0.045\text{--}1.05 \text{ см}^3$). Была проведена серия экспериментов, в которых одновременно отжигалось 2–3 ампулы, причем варьировалась одна из приведенных выше величин. Это обеспечивало изменение соотношения площади пластин GaAs к объему ампулы ($S_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$) или объема пластин GaAs к объему ампулы ($V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$).

В качестве примера рассмотрим один эксперимент из данной серии. Диффузия хрома одновременно проводилась (при $T_d = 1050^\circ\text{C}$ и $t = 15$ мин) в трех ампулах, каждая объемом 60 см^3 . Ампулы помещали в разогретую массивную печь. В ампулы были помещены пластины GaAs разной площади, но одинакового объема. В одной из ампул диффузия проводилась в пластину GaAs малой площади, но большой толщины (пластина 1: $d = 1000 \text{ мкм}$, $V_{\text{GaAs}} = 0.06 \text{ см}^3$), в другой — в пластину GaAs большой площади, но малой толщины (пластина 2: $d = 250 \text{ мкм}$, $V_{\text{GaAs}} = 0.06 \text{ см}^3$), в третьей — две пластины (типа 1 и 2). Причем все пластины GaAs изготавливались из одной шайбы. В данной серии экспериментов делалась попытка определить, зависит ли толщина

$T_d, ^\circ\text{C}$	$P_{As_2},$ атм	$P_{As_4},$ атм	$V_{As},$ см^{-3}	$(V_{As}V_{Ga})^{1/2},$ см^{-3}	$V_{As, \text{add}},$ см^{-3}
850	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
1050	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{19}	$7 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{19}$
1200	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{20}$

Примечание. P_{As_2} и P_{As_4} — давление паров двухатомных и четырехатомных молекул мышьяка, V_{As} — концентрация вакансий мышьяка, $(V_{As}V_{Ga})^{1/2}$ — концентрация вакансий, соответствующая стехиометрическому составу GaAs; $V_{As, \text{add}}$ — рассчитанная концентрация дополнительных вакансий мышьяка.

высокоомного слоя d (и соответственно коэффициента диффузии хрома в GaAs) от отношения $V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$ и $S_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$ и каким образом. В этом случае равновесное давление паров мышьяка в ампуле устанавливается за счет испарения мышьяка из GaAs.

С изменением величин указанных отношений должно изменяться вакансионное равновесие в кристалле. Как показал эксперимент, наблюдается зависимость d от отношения $V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$, а не от $S_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$, причем имеет место монотонное возрастание d по мере уменьшения $V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$. Зависимость значения d от $V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$ имеет место при $V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$ ниже некоторой критической величины, характерной для каждой температуры. Рассмотрим подробнее, какие процессы идут при проведении данных экспериментов.

Уже в процессе нагрева (температура ампулы и пластины устанавливается примерно за 1.5 мин) происходит химическая реакция напыленного на GaAs хрома с пластинами Ga и As с образованием соединения тройного состава As-Ga-Cr с примерно одинаковым количеством каждого компонента. Это следует из диаграммы состояния [11] и из эксперимента. Напыленный хром собирается в капли диаметром единицы микрон, объем которых примерно равен тройному объему напыленной пленки хрома. При этом происходит испарение мышьяка из пластины, приводящее к насыщению объема ампулы до давления диссоциации на галлиевой стороне диаграммы состояния системы Ga-As. При температуре диффузии капли находятся в жидком состоянии. Следует отметить, что размер капель не зависит от времени диффузионного отжига (от 15 мин до 4 ч). При этом на образование капель уходит слой арсенида галлия толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$. Образование капель и установление равновесного давления паров мышьяка, видимо, завершаются уже в процессе нагрева к моменту установления температуры.

Анализ результатов последней серии экспериментов показал, что полученная зависимость d от $V_{\text{GaAs}}/V_{\text{amp}}$ определяется изменением вакансионного равновесия в кристалле GaAs. Поэтому остановимся подробнее на рассмотрении процесса установления вакансионного равновесия в кристалле.

Рассмотрим, каким образом устанавливается вакансионное равновесие в объеме пластины GaAs в случае, когда она „изолирована“ от окружающего объема

(например, защищена слоем SiO_2). При выращивании кристалла из расплава (температура плавления GaAs составляет 1238°C), из которого изготавливали исходные пластины GaAs, в зависимости от условий выращивания, в пределах области гомогенности GaAs, возможно значительное отклонение от стехиометрии за счет образования галлиевых и мышьяковых вакансий, концентрация которых может быть значительна. Так, по данным [12] при 1238°C концентрация вакансий мышьяка составляет $V_{\text{As}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и вакансий галлия — $V_{\text{Ga}} \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Величина $(V_{\text{As}}V_{\text{Ga}})^{1/2} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ аналогична концентрации вакансий в стехиометрическом кристалле. Вблизи температуры плавления при 1200°C в пределах области гомогенности концентрация вакансий мышьяка будет изменяться в пределах от 10^{19} до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, вакансий галлия — от $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до 10^{18} см^{-3} , причем $(V_{\text{As}}V_{\text{Ga}})^{1/2} \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Величина $(V_{\text{Ga}}V_{\text{As}})^{1/2}$, соответствующая стехиометрическому составу GaAs, — константа при каждой температуре, хотя при этом величины V_{Ga} и V_{As} изменяются в широких пределах. По мере охлаждения кристалла равновесия концентрация вакансий галлия и мышьяка будет уменьшаться по экспоненциальному закону, причем это происходит за счет того, что они „высаживаются“ на соответствующих полуплоскостях α - и β -дислокаций. Таким образом, в исходных пластинах GaAs, которые мы подвергаем термообработке, отклонение от стехиометрии выражается в виде избытка полуплоскостей α - или β -дислокаций. При нагреве такого кристалла GaAs до определенной температуры в его объеме устанавливается равновесие галлиевых и мышьяковых вакансий преимущественно за счет миграции их с соответствующих полуплоскостей дислокаций. При этом соотношение галлиевых и мышьяковых вакансий сохраняется таким, каким оно было при выращивании кристалла. Равновесная концентрация вакансий, соответствующая галлиевой стороне линии ликвидуса системы Ga-As по данным [12], для некоторых температур приведена в таблице.

Однако в целом вакансионное равновесие в кристалле GaAs определяется температурой и давлением паров мышьяка над поверхностью GaAs в процессе отжига. При этом, если в ампулу поместить, мышьяк, создав соответствующее давление паров мышьяка, то у поверхности пластины создается состояние с избытком вакансий галлия. Если же в ампулу, в которой осуществляется диффузионный отжиг GaAs, мышьяк не помещать, то в ампуле устанавливается равновесное давление паров мышьяка, соответствующее давлению диссоциации на галлиевой стороне линии ликвидуса системы Ga-As, причем устанавливается за счет испарения атомов мышьяка с поверхности пластин GaAs. Имеющее место при этом испарение мышьяка из пластин GaAs в объем ампулы сопровождается генерацией вакансий мышьяка на поверхности GaAs и их миграцией в глубь пластины. По нашим данным, скорость миграции вакансий выше скорости миграции атомов хрома в GaAs.

Об этом свидетельствует вся совокупность наших экспериментальных данных по диффузии хрома в GaAs, в том числе и то, что толщина высокоомного слоя $d \propto t^{1/2}$ в широком интервале значений t и температур, что свидетельствует о постоянстве условий диффузии в течение всего временного интервала диффузионного отжига. Поэтому процесс диффузии атомов хрома в GaAs не будет лимитироваться процессом миграции вакансий, но будет существенно определяться величиной концентрации вакансий. Что касается литературных данных по коэффициенту диффузии вакансий галлия и мышьяка в арсениде галлия [13,14], то они имеют очень большой разброс экспериментальных значений. Концентрация введенных с поверхности вакансий будет определяться соотношением объема ампулы и объема отжигаемых пластин GaAs. Испарение атомов мышьяка с поверхности пластин GaAs приводит к генерации на поверхности вакансий мышьяка и миграции их в глубь пластины. Таким образом, из объема пластин GaAs уходит определенное количество атомов мышьяка и создается равное дополнительное количество вакансий мышьяка. Следует отметить, что, согласно [13], в результате испарения мышьяка с поверхности GaAs в приповерхностной области возможно образование избыточных неравновесных вакансий, концентрация которых может превышать равновесную концентрацию вакансий в кристалле. Эти неравновесные вакансии могут приводить к образованию пор, либо быть источником и диффундировать в глубь кристалла с образованием равновесной концентрации, соответствующей равновесному давлению паров мышьяка.

В нашем случае величина $V_{\text{As,add}}$, приведенная в таблице, — концентрация дополнительных вакансий мышьяка, которые должны образоваться за счет испарения мышьяка из объема пластин GaAs в объем ампулы для достижения равновесного давления, рассчитывалась следующим образом: использовались величины давления паров мышьяка $P_{\text{As}_2} + P_{\text{As}_4}$ [15] и по уравнению Менделеева–Клапейрона определялось количество атомов мышьяка в ампуле. Полагали, что в пластине GaAs создается такое же количество дополнительных вакансий мышьяка, однородно распределенных по пластине GaAs. В таблице приведены значения $V_{\text{As,add}}$ для случаев $V_{\text{amp}} = 60 \text{ см}^3$, $V_{\text{GaAs}} = 0.07 \text{ см}^3$. Из таблицы видно, что если при низкой температуре (850°C) $V_{\text{As,add}}$ примерно равна равновесной концентрации вакансий, соответствующей стехиометрическому составу $(V_{\text{As}}V_{\text{Ga}})^{1/2}$, то при высокой температуре (1050°C) $V_{\text{As,add}}$ более чем на порядок превышает $(V_{\text{As}}V_{\text{Ga}})^{1/2}$.

Коэффициент диффузии хрома в GaAs, приведенный в работах [2–7], имеет разброс до 3 порядков величины. Наиболее вероятной причиной разброса данных, видимо, является неполный учет всех условий проведения эксперимента. В наших исследованиях особое внимание было уделено учету всех условий эксперимента. При этом все полученные нами экспериментальные данные по диффузии хрома в GaAs полностью согласуются

между собой, отличаются хорошей воспроизводимостью и могут быть объяснены с единых позиций диссоциативного механизма диффузии хрома в GaAs.

В случае диссоциативного механизма диффузии, когда процесс диффузии примеси не лимитируется миграцией вакансий, а поток атомов по междоузлиям существенно выше потока атомов по узлам, эффективный коэффициент диффузии атомов примеси при диссоциативном механизме диффузии можно представить в виде [16]

$$D = \frac{D_i}{1 + \alpha}, \quad (4)$$

где D_i — коэффициент диффузии атомов по междоузлиям, $\alpha = N_s/N_i$ — отношение концентрации атомов примеси в узлах и междоузлиях. При этом процесс диффузии хрома в GaAs в конечном итоге определяется концентрацией вакансий галлия в кристалле, а концентрация межузельных атомов N_i и соответственно коэффициент диффузии хрома в GaAs описываются выражениями [17,18]:

$$N_i \propto N_V^{-1} \propto P_{As_4}^{-1/4}, \quad (5)$$

$$D \propto D_i \frac{N_{Cr}}{N_V} \propto P_{As_4}^{-1/4}, \quad (6)$$

где $N_V \equiv V_{Ga}$ — концентрация вакансий галлия. Таким образом, в случае диссоциативного механизма диффузии коэффициент диффузии должен определяться концентрацией вакансий галлия, которая в свою очередь определяется температурой и парциальным давлением паров мышьяка в ампуле.

Сравним, как происходит изменение экспериментальных значений коэффициента диффузии хрома при изменении давления паров мышьяка с величиной изменения расчетных значений концентрации вакансий галлия. Так, при переходе от давления паров мышьяка, соответствующего давлению диссоциации, к высокому давлению (1 атм) величина P_{As_4} возрастает от $\sim 10^{-4}$ атм до 1 атм (на 4 порядка) при 1050°C и от 10^{-8} атм до 1 атм (на 8 порядков) при 850°C . Соответственно, согласно выражению (6), коэффициент диффузии хрома при переходе от низкого к высокому давлению паров мышьяка должен уменьшаться при 1050°C на порядок, а при 850°C на 2 порядка, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Соответственно изменяется и энергия активации процесса диффузии, которая в данном случае является некоторой эффективной величиной. Эксперименты, в которых изменяли соотношение V_{GaAs}/V_{amp} , являются существенным дополнением к общей картине процесса диффузии хрома в GaAs и также хорошо объясняются с вышеизложенных позиций.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты по диффузии хрома в GaAs из неограниченного источника при строго контролируемых условиях проведения диффузии имеют хорошую воспроизводимость и объясняются с позиций диссоциативного механизма ми-

грации атомов хрома в кристаллической решетке GaAs, согласно которому коэффициент диффузии существенно зависит от парциального давления паров мышьяка и возникающих при этом вакансий галлия.

Автор выражает благодарность Г.Р. Бурнашевой за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-02-17486 и 07-02-00314).

Список литературы

- [1] С.С. Хлудков. Вестн. Том. гос. ун-та. Сер. Физика, № 285, 84 (2005).
- [2] С.С. Хлудков, Г.А. Приходько, Т.Н. Карелина. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **8**, 1044 (1972).
- [3] Х. Кейзи. В кн.: *Атомная диффузия в полупроводниках* (М., Мир, 1975).
- [4] Н.В. Гонтарь, Л.Б. Городник, А.В. Емельянов, Д.Н. Нишанов, В.В. Старостин, А.Н. Шокин. В сб.: *Свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1977) с. 31.
- [5] В. Tuck, A. Adegboyega. J. Phys. D: Appl. Phys., **12**, 1895 (1979).
- [6] J. Kasahara, N. Watanabe. Jpn. J. Appl. Phys., **19** (3), L15 (1980).
- [7] M.D. Deal, D.A. Stevenson. J. Appl. Phys., **59**, 2398 (1986).
- [8] С.С. Хлудков, О.Б. Корецкая, А.В. Тяжев. ФТП, **38**, 274 (2004).
- [9] С.С. Хлудков, О.Б. Корецкая, Г.Р. Бурнашева. ФТП, **40**, 1025 (2006).
- [10] С.С. Хлудков, О.Б. Корецкая, И.А. Прудаев, Г.Р. Бурнашева. В сб.: *Матер. 9-й конф. „Арсенид галлия и полупроводниковые соединения III-V. GaAs-2006“* (3–5 октября 2006 г., Томск, Россия) с. 108.
- [11] M.D. Deal, R.A. Gasser, D.A. Stevenson. J. Phys. Chem. Sol., **46**, 859 (1985).
- [12] H.R. Potts, G.L. Pearson. J. Appl. Phys., **37**, 2098 (1966).
- [13] В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рыгова, П.М. Гринштейн. ФТП, **13**, 1402 (1979).
- [14] S.J. Chiang, G.L. Pearson. J. Appl. Phys., **46**, 2986 (1975).
- [15] R. Arthur. J. Phys. Chem. Sol., **28**, 2257 (1967).
- [16] F.S. Frank, D. Turnbull. Phys. Rev., **104**, 617 (1956).
- [17] Б.И. Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1972).
- [18] Т.Д. Джафаров. *Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах* (Л., Наука, 1978).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of condition of vacancy equilibrium on the process of diffusion of an impurity of chromium in gallium arsenide

S.S. Khudkov

Detached structurel subdivision „Kuznetsov Siberian Physical Technical Institute of Tomsk State University“,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The results of research of chromium diffusion process in GaAs based on the electric measurements are presented. Dependences of diffusion coefficient and solubility of electric active atoms of chromium in GaAs on temperature (at the fixed pressure of arsenic vapour) and on pressure of arsenic vapour (at the fixed temperatures) have been defined. The dependence of diffusion coefficient of chromium on the relation of volumes of GaAs sumple and ampule has been established. The received experimental results are coordinated with the dissociative migration mechanism of atoms of chromium in crystal lattice of GaAs according to which diffusion coefficient essentially depends on the concentration of gallium vacancies.