

05;06;07;12

Методы рентгеновской дифракционной диагностики сильнолегированных монокристаллов полупроводников

© И.Л. Шульпина,¹ Р.Н. Кютт,¹ В.В. Ратников,¹ И.А. Прохоров,² И.Ж. Безбах,² М.П. Щеглов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ „Космическое материаловедение“ Института кристаллографии РАН,
Калуга, Россия
e-mail: iren.shulpina@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2009 г.)

На примере монокристаллов Si(As,P,B) и GaSb(Si) продемонстрированы возможности рентгенодифракционных методов диагностики (определения реальной структуры) сильнолегированных кристаллов полупроводников. Особое внимание уделено характеристике состояния примеси — находится она в кристаллах в виде твердого раствора или на разных стадиях его распада. Найдено оптимальное сочетание рентгеновских методов для получения наиболее полной информации о микросегрегации и структурной неоднородности в кристаллах со слабым и сильным поглощением рентгеновских лучей. Основой этого сочетания являются методы рентгеновской дифракционной топографии и дифрактометрии с повышенной чувствительностью к значениям напряжения кристаллической решетки.

Введение

Сильнолегированные монокристаллы полупроводников находят широкое применение в твердотельной микроэлектронике при производстве разнообразных электронных и оптоэлектронных приборов [1]. В частности, монокристаллы кремния с высоким содержанием легирующей примеси используются в силовой электронике в качестве подложек для получения эпитаксиальных структур. При этом важно сочетание большой площади пластин с высоким структурным совершенством и низким удельным сопротивлением [2]. Последнее требование обеспечивается высокой концентрацией примесей. В этих кристаллах уже в процессе выращивания возможно начало распада твердых растворов примесей в виде кластерообразования. При дальнейшей технологической термообработке этот процесс обычно развивается с образованием вторичных дефектов в виде выделений и дислокационных петель.

Кроме приборных применений сильнолегированные кристаллы соединений A_3B_5 часто используются в качестве модельных материалов для изучения особенностей процессов кристаллизации в условиях микрогравитации на борту космических аппаратов [3,4]. Их использование позволяет повысить чувствительность структурного отклика кристаллов к возмущениям процесса кристаллизации.

Для определения структурного совершенства сильнолегированных кристаллов эффективно применение дифракционных методов — рентгеновской топографии, высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Особенно успешно эти методы применяются при исследовании кристаллов, прошедших термообработку после выращивания, когда образующиеся в них дефекты хорошо выражены [5–8].

До термообработки, т.е. в состоянии „as-grown“, когда дефектов еще мало или они очень мелкие, существуют трудности в их выявлении из-за недостаточной чувствительности традиционно используемых методов к слабым нарушениям кристаллической решетки.

В настоящей статье обобщается опыт применения наиболее чувствительных, главным образом рентгеновских дифракционных, методов для диагностики сильнолегированных кристаллов как непосредственно после выращивания, так и после проведенной термообработки [2,9,10]. При этом отдельно рассматриваются подходы к исследованию кристаллов со слабым поглощением рентгеновских лучей (на примере кремния, легированного As, P и B) и сильным поглощением (на примере GaSb(Si)).

1. Методы диагностики кристаллов со слабым поглощением рентгеновских лучей

При исследовании кристаллов рентгеновскими дифракционными методами большое значение имеет уровень поглощения используемого излучения. Он определяет глубину проникновения рентгеновских лучей и особенности выявления дефектов. Поэтому целесообразно отдельно рассмотреть случаи слабого и сильного поглощения. С этой точки зрения наиболее типичным представителем кристаллов со слабым поглощением является кремний. Кроме того, именно на кремнии выполнено большинство работ, посвященных исследованию микродефектов.

1.1. Рентгеновская топография. Кристаллы до отжига

В серии работ [2,9,10] были исследованы кристаллы кремния диаметром 150 мм, выращенные по методу Чохральского и легированные в процессе роста отдельно мышьяком, фосфором и бором. При этом применение проекционных методов топографии (Ланга, аномального прохождения рентгеновских лучей (АПРЛ), а также метода отражения [11] в $\text{CuK}\alpha$ - и $\text{MoK}\alpha$ -излучении) не выявило в них ни дислокаций, ни микродефектов. Применение методов высокоразрешающей дифрактометрии также показало высокую степень совершенства структуры исследованных кристаллов: значения полуширины кривых отражения оставались малыми, признаки диффузного рассеяния рентгеновских лучей отсутствовали. Однако наблюдалось несколько необычное изображение фона рентгеновских топограмм, не характерного для совершенных кристаллов. Поэтому для исследования кристаллов были использованы более чувствительные методы, основанные на интерференционных эффектах дифракции рентгеновских лучей; из топографических методов — это секционный метод Ланга [12]. Известно, что по отношению к микродефектам этот метод чувствительнее проекционного метода Ланга примерно в 20 раз [7]. Характерной особенностью секционного метода Ланга является наличие на топограммах интерференционных полос Като. Однако они наблюдаются только в высокосовершенных слабопоглощающих кристаллах — по оценкам [13], таких, для которых средняя деформация кристаллической решетки $\Delta d/d$, где d — межплоскостное расстояние, не превышает 10^{-6} .

Секционным методом Ланга были исследованы образцы кремния в виде пластин с ориентацией (100) и толщиной 1.2–0.7 мм, легированные As, P и B без послеростовой термообработки. Топограммы были получены в $\text{MoK}\alpha$ -излучении и отражениях 422 или 440. Эти отражения были использованы для наблюдения важных деталей структуры секционных топограмм, но требовали длительных экспозиций, иногда до 20 h, при фиксации на фотопластинки для ядерных исследований с эмульсией типа МК-20 и использовании рентгеновской трубки типа БСВ-29 в режиме 42 kV и 20 mA. Для сравнения в этих же отражениях были получены широкие проекционные топограммы, отвечающие месту съемки секционных. Практически на всех секционных топограммах интерференционные полосы наблюдались с ослабленным (по сравнению с совершенными нелегированными кристаллами той же толщины) контрастом. При этом на некоторых топограммах (особенно это было характерно для образцов, легированных мышьяком) полосы по высоте топограмм постепенно теряли контраст. Высота топограмм соответствовала направлению вдоль диаметра пластин, считая от боковой поверхности слитка к его центру, — это направление, вдоль которого при выращивании кристаллов по методу Чохральского

возможно неравномерное распределение примеси и дефектов.

Таким образом, секционные топограммы указывали на то, что, несмотря на отсутствие дислокаций, структура исследованных кристаллов не является совершенной и ухудшается в направлении от боковой поверхности слитка к центру. Для дальнейшего исследования этих образцов был применен метод рентгеновской дифрактометрии, основанный на проявлении эффекта Бормана [14].

1.2. Дифрактометрия. Кристаллы до отжига

Измерения были выполнены на двухкристальном дифрактометре по схеме Брэгг–Лауэ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и отражений 220. На основе измерения интегрального отражения в приближении толстого кристалла ($\mu t = 10$, где μ — коэффициент фотоэлектрического поглощения, t — толщина образца) в кристаллах Si(As) этим методом было обнаружено подавление эффекта Бормана (прибавка в интерференционный коэффициент поглощения) и вычислено значение статического фактора Дебая–Валлера L . Статический фактор Дебая–Валлера является мерой нарушения средней решетки и может изменяться в широких пределах. Для образцов, в которых наблюдалась потеря контраста полос Като на секционных топограммах, его значение оказалось $L \sim 0.02$. Это значение практически совпадает со значением L для нелегированных кристаллов кремния с плотностью дислокаций $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ [15], для которых также наблюдается отсутствие полос Като на секционных топограммах [7]. Его можно считать мерой чувствительности интерференционных полос на секционных топограммах к интегральным нарушениям кристаллической решетки.

Из сопоставления топографических и дифрактометрических исследований был сделан вывод о кластерообразовании в кристаллах Si(As) в процессе их выращивания, свидетельствующем о начальной стадии распада твердого раствора примеси. При этом размер образующихся дефектов, по-видимому, слишком мал для разрешения методом секционной топографии, а концентрация очень низка для обнаружения их методом электронной микроскопии и другими методами. Таким образом, в [2,9,10] было показано, что сочетание секционного метода Ланга и дифрактометрии на основе эффекта Бормана эффективно для диагностики монокристаллов сильнолегированного кремния непосредственно после выращивания. В дальнейшем опыт этих исследований был распространен на кристаллы кремния, сильно легированные фосфором и бором. Оказалось, что явление кластерообразования как начальной стадии распада твердых растворов примесей в процессе выращивания свойственно и этим кристаллам, но выражено в разной степени в зависимости от типа и концентрации примеси. Затем развитый подход был распространен на кристаллы Si(B), подвергнутые технологическим отжигам.

1.3. Исследование кристаллов после отжигов

Исследования проводились на кристаллах кремния, легированных бором до концентрации $(4-6.5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [15–17]. Сравнивались два стандартных режима термообработки ASTM: А (1050°С в течение 16 h при 5% азота в атмосфере кислорода) и С (медленный нагрев до 800° в течение 4 h с последующей выдержкой при температуре 1050°С в течение 16 h в атмосфере кислорода с 5% содержанием азота), отличающиеся дополнительной стадией низкотемпературного зародышеобразования в С (С — модифицированный В-цикл). В этом случае образование дефектов наблюдалось всеми методами топографии, в том числе и секционным (рис. 1, а–с). Оно было настолько хорошо выражено, что секционные топограммы можно было получать в низкоиндексных сильных отражениях типа 220, когда они являются узкими по ширине и снимаются с короткой экспозицией (~ 2 h). Для сравнения на рис. 1, d показана секционная топограмма образца до проведения отжигов.

Отличие топограмм для кристаллов, прошедших режимы отжигов А или С, проявлялось главным образом

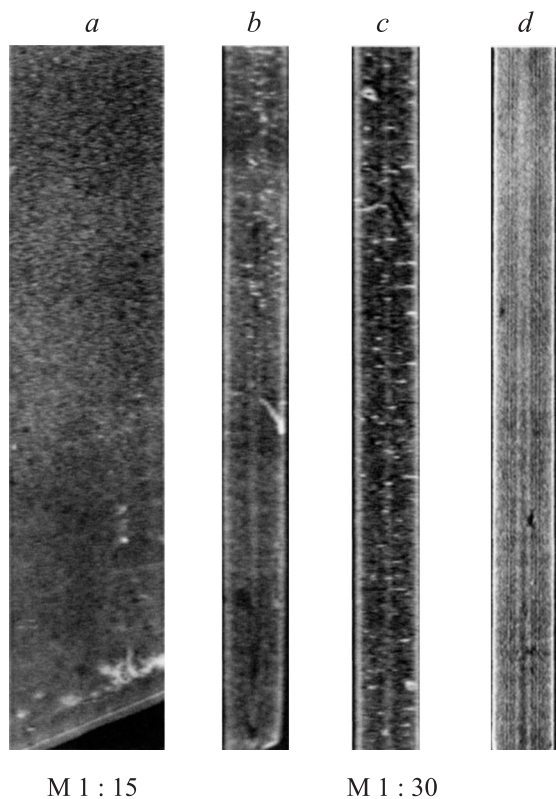


Рис. 1. Серия рентгеновских топограмм, полученных по методу Ланга в отражении 220 и $\text{MoK}\alpha$ -излучении: а — проекционная топограмма части образца в виде шайбы вблизи боковой поверхности слитка после отжигов по режиму А; б, с — секционные топограммы этого образца, соответствующие нижней (б) и верхней части проекционной топограммы (а); d — секционная топограмма образца до отжигов (в состоянии „as-grown“).

в разной видимости интерференционных полос. По этим признакам режим А оценивался как более предпочтительный в связи с относительным сохранением видимости наиболее интенсивных полос в сравнении с С-режимом. Кроме того, после режима А в кристаллах на фоне практически неразрешаемых изображений мелких дефектов очень высокой концентрации, размер которых по этому признаку мог быть оценен как порядка $1 \mu\text{m}$ или меньше, наблюдались изображения редких крупных дефектов в виде дислокационных петель (рис. 1, б). После режима С основная часть дефектов в кристаллах была более мелкой, чем после А, и крупных дефектов не наблюдалось.

Дифрактометрические исследования отожженных кристаллов проводились по той же схеме, что и кристаллов непосредственно после выращивания с дополнением приближения тонкого кристалла ($\mu t = 1$) в $\text{MoK}\alpha$ -излучении. Это приближение было использовано для измерения интегрального диффузного рассеяния на хвостах двухкристалльных кривых рефлекса 220. В приближении Ларсона [18] построение угловой зависимости интегральной диффузной интенсивности в полулогарифмическом масштабе $J(\ln \Delta\theta)$, где $\Delta\theta$ — отклонение от центра отражения, позволило из точки пересечения $\Delta\theta$, линейного участка этой зависимости, характерной для области рассеяния Хуанга, с осью абсцисс определить так называемую точку перехода q_L от хуанговского диффузного рассеяния к рассеянию Стокс–Вильсона ($q_L = 2\pi H \Delta\theta \cos \theta_B$). Эта точка определяется средним дефицитом или избытком объема ΔV , приходящимся на один дефект:

$$q_L = K / (\sqrt{2\pi H \Delta V}). \quad (1)$$

В предположении, что основной вклад в рассеяние вносят дислокационные петли, из (1) непосредственно определялся эффективный радиус петель:

$$q_L = K / (\pi R \sqrt{2Hb}), \quad (2)$$

где b — вектор Бюргера, численный множитель K может быть оценен для дислокационных петель как 5–7.

Пример распределения интенсивности на крыльях двухкристалльных кривых отражения для одного из образцов, отожженных по типу С, приведен на рис. 2. Зависимости 1 и 2 относятся соответственно к центру и периферии кристаллической шайбы. Диффузное рассеяние на кривой 1 указывает на присутствие дислокационных петель (эффективный радиус петель из точки пересечения линейного участка кривой с осью абсцисс получается равным 3900 \AA). Кривая 2 практически совпадает с распределением интенсивности для идеального кристалла, что свидетельствует об отсутствии дефектов распада на краю пластины вблизи боковой поверхности слитка.

Из дифрактометрических данных было получено, что в режиме отжига А образуются более крупные дефекты (радиусом порядка $0.7-1.0 \mu\text{m}$) и концентрацией до 10^9 cm^{-3} . После отжига по типу С дефекты имеют

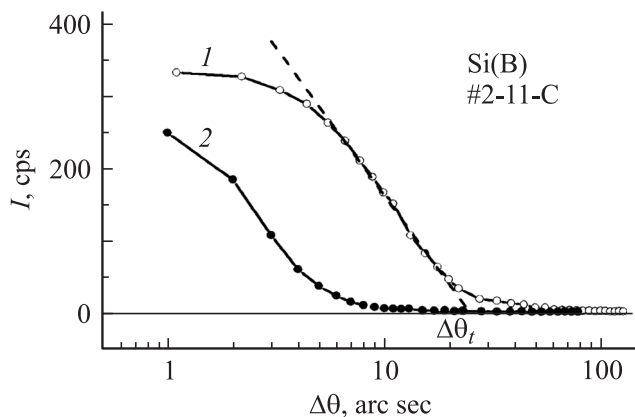


Рис. 2. Угловая зависимость интенсивности на хвостах двух-кристалльных кривых, нанесенная в полулогарифмическом масштабе (отражение 220, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, лауэ-геометрия) для образца, термообработанного по режиму С. Кривые измерены в центре кристаллической пластины (1) и на ее периферии (2).

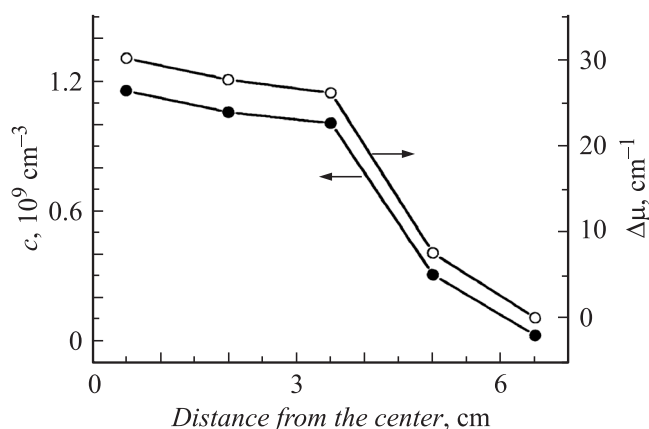


Рис. 3. Изменение концентрации дислокационных петель вдоль радиуса слитка после отжига по режиму А.

размер около $0.3\text{--}0.4\ \mu\text{m}$ и концентрацию до $10^{10}\ \text{cm}^{-3}$. Размер и концентрация дефектов меняются как вдоль слитка, так и по диаметру (рис. 3). При этом, как правило, на периферии пластин плотность дефектов заметно меньше. Эти данные соответствуют выводам, сделанным на основе анализа топограмм (см. рис. 1, а–с).

Таким образом, было показано, что сочетание секционного метода Ланга и дифрактометрии на основе эффекта Бормана эффективно и для диагностики термообработанных кристаллов кремния и позволяет сделать уверенный выбор лучшего режима отжига с точки зрения образования микродефектов. Отметим, что оба метода являются неразрушающими и надежными, поскольку интерпретация получаемых с их помощью данных производится на основе хорошо разработанной теории.

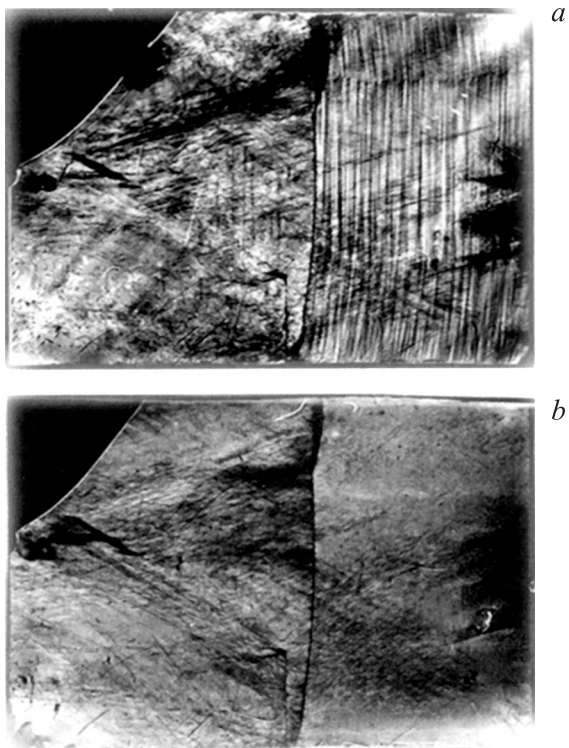
2. Методы диагностики кристаллов с высоким поглощением рентгеновских лучей

Исследование кристаллов соединений A_3B_5 практически невозможно секционным методом Ланга из-за высокого уровня поглощения рентгеновских лучей. При значениях $\mu t / \cos \theta > 3$ (где θ — угол Брэгга используемого отражения) на секционных топограммах полосы Като не возникают. Однако эти кристаллы могут быть эффективно исследованы методом аномального прохождения рентгеновских лучей (АПРЛ). Этим методом в серии работ [4, 19–21] была исследована микронеоднородность монокристаллов GaSb(Si) в виде полос роста.

2.1. Диагностика на основе рентгено топографического метода АПРЛ

Диагностику состояния примеси в полосах роста сильнопоглощающих кристаллов можно провести на основе метода АПРЛ с использованием правила, описанного, например, в [22]. Оно заключается в том, что зависимость контраста изображения микросегрегационных полос роста от отражения указывает на отсутствие в них выделений второй фазы и нахождение примеси в состоянии твердого раствора. Если в полосах имеются выделения, изображения полос должны присутствовать во всех отражениях, включая те, дифракционный вектор которых перпендикулярен направлению роста кристалла. В отсутствие выделений прямолинейные полосы роста в этих отражениях практически не выявляются, поскольку изменения межплоскостных расстояний для плоскостей, параллельных направлению выращивания, близки к нулю по аналогии с эпитаксиальными системами [23]. Однако это правило требует подтверждения, поскольку не выяснено, действует ли оно в случае, когда выделения второй фазы еще полностью не сформировались или когда они когерентны с матрицей. Так как данных о состоянии возможных выделений в кристаллах GaSb(Si) нет, топографические исследования были дополнены цифровой обработкой изображений полос роста, измерением диффузного рассеяния рентгеновских лучей, прецизионным измерением параметров решетки, а также электрофизическими измерениями.

Монокристалл GaSb диаметром 30 mm был выращен в направлении [111] по методу Чохральского и легирован кремнием в процессе роста до концентрации $2 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$. Из полученного слитка в направлении роста были вырезаны два цилиндрических кристалла диаметром 23 mm и длиной 75 mm. Эти кристаллы были использованы для технологических экспериментов по физическому моделированию условий микрогравитации. Кристаллы частично расплавились и затем перекристаллизовывались по вертикальному методу Бриджмена с нагревом сверху в условиях тепломассопереноса, приближенных к росту кристаллов на борту космических аппаратов. При этом оставшаяся нерасплавленной часть



М 1 : 2

Рис. 4. Рентгеновские топограммы образца *K* кристалла GaSb(Si) вблизи границы перекристаллизации, полученные методом АПРЛ в симметричном (*a*) с хорошей видимостью полос роста в затравке (справа) и асимметричном (*b*) отражении с отсутствием изображений полос.

кристаллов служила затравкой. В результате были получены уникальные кристаллы (условно обозначенные *K* и *H*) с существенно различающимися по структуре частями. В одной части (затравка, выращенная по Чохральскому с плотностью дислокаций $N_D \sim 10^2 \text{ cm}^{-2}$) доминирующим типом дефектов были полосы роста, в другой части (перекристаллизованная часть с плотностью дислокаций $N_D \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$) — дислокации при отсутствии полос роста. Образцы для исследований, вырезанные вдоль направления роста, имели форму пластин с ориентацией поверхности (110). Толщина образцов составляла около $450 \mu\text{m}$. Обе поверхности образцов были приготовлены с гарантией удаления нарушенного обработкой поверхностного слоя. При использовании $\text{MoK}\alpha$ -излучения такая толщина образцов при съемке на просвет обеспечивала значение $\mu t = 11$, что отвечало условиям применения метода АПРЛ. Топограммы получались в симметричных отражениях 220 и 111, а также в асимметричных отражениях 022 как с применением сканирования кристалла и фотопластинки, так и без него (метод Барта–Хоземана [24]). В качестве дополнительного метода исследования применялась съемка в серии отражений по Брэггу в $\text{MoK}\alpha$ -излучении.

Топограммы продольных пластин (рис. 4, *a, b*) представляют собой изображения затравки и перекристалли-

зованной части (ПЧ). Их разделяет граница, отражающая форму фронта кристаллизации. Она слабо вогнута в сторону затравки. Сравнение топограмм образцов *H* и *K* показало:

- присутствие изображений полос роста в области затравок и отсутствие в ПЧ;
- наличие единичных изображений включений (или выделений) в образце *H* и отсутствие их в образце *K*;
- различное количество и распределение дислокаций в области затравок и ПЧ.

Как известно, наличие полос роста (проявление микросегрегационной неоднородности) характерно для сильнолегированных кристаллов, выращенных по методу Чохральского. Отсутствие полос роста в ПЧ связано с успехами физического моделирования условий микрогравитации, в частности, с созданием условий стационарного режима роста кристаллов при существенно ослабленной термогравитационной конвекции в расплаве. Основное внимание было сосредоточено на особенностях изображения полос роста в затравках.

На рис. 4, *a* в области затравки видно проявление эффекта грани. Но для большей части затравки характерны практически прямолинейные полосы роста с периодом $\sim 43 \mu\text{m}$. Изображения полос на топограммах обоих образцов в симметричном отражении 220 практически не различаются. Различие проявляется в асимметричном отражении 022. Действительно, на топограмме образца *K* в асимметричном отражении 022, для которого направление дифракционного вектора \mathbf{g} перпендикулярно направлению роста кристалла \mathbf{n} , т.е. $(\mathbf{gn}) = 0$, изображения полос роста отсутствовали (рис. 4, *b*), а на топограмме образца *H* они не наблюдались лишь частично, приблизительно в центральной по длине области затравки (область I, рис. 2 в [21]). Топограмма не приведена, так как в одном и малом масштабе этот эффект невозможно показать из-за малого периода полос. Таким образом, можно было предполагать наличие признаков распада твердого раствора примеси в отдельных областях затравки образца *H* и отсутствие этих признаков в образце *K*.

2.2. Диагностика на основе цифровой обработки изображений полос роста

Существенная информация об особенностях микрораспределения примеси в кристаллах (чувствительного к возмущениям процесса кристаллизации) может быть получена с использованием цифровой обработки рентгенотопографических изображений полос роста [20,21]. Цифровая обработка заключается в представлении яркости изображения полос роста в виде функциональной зависимости, в выделении и спектральном фурье-анализе полезного сигнала изображения полос роста, что позволяет при определенных условиях получать информацию о частотных характеристиках возмущений процесса кристаллизации (рис. 5). Этот подход выявил ряд особенностей в распределении Si в затравочной части кристаллов *H* и *K*. В частности, периодичность наиболее высокочастотной составляющей сигнала составляет $\sim 43 \mu\text{m}$,

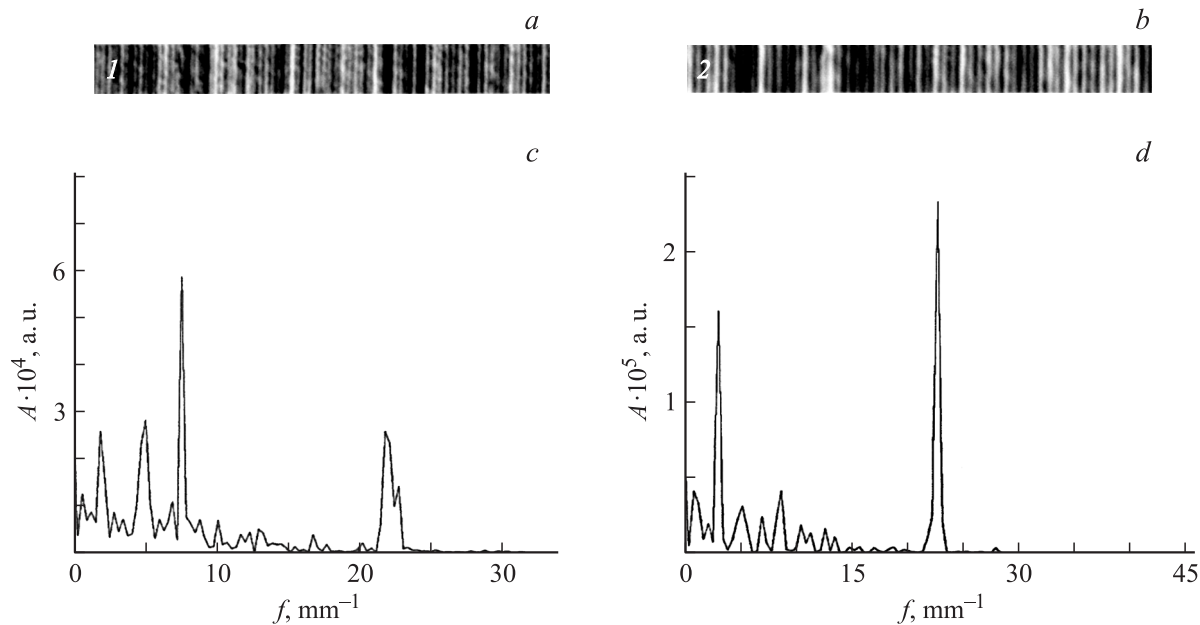


Рис. 5. Цифровая обработка изображения полос роста в монокристалле GaSb(Si): *a, b* — фрагменты топограмм областей 1 (~ 10 мм от границы перекристаллизации, максимальная концентрация носителей заряда) и 2 (~ 3 мм от границы перекристаллизации, минимальная концентрация носителей заряда) затравочной части кристалла *H*, полученных в симметричном отражении 220; *c, d* — соответствующие спектральные плотности распределения яркости. *A* — амплитуда Фурье в произвольных единицах, *f* — пространственная частота.

что соответствует периоду полос роста, определенному по топограммам. Она практически не изменяется при перемещении вдоль образца и характеризует хорошо известный, связанный с вращением механизм сегрегации, типичный для выращивания кристаллов методом Чохральского. Кроме того, спектральный анализ выявил вариации интенсивности с периодом ~ 125 , ~ 200 и $\sim 525 \mu\text{m}$, явно не обнаруживаемые на топограммах (рис. 5, *c*). Это свидетельствует о сложности процессов и действии нескольких механизмов формирования концентрационных микронеоднородностей при выращивании кристаллов методом Чохральского. Из сравнения рис. 5, *c* и *d* следует, что низкочастотная часть спектра с несколькими периодичностями, дополнительными к доминирующей частоте, сильно меняется при перемещении по длине затравки. Возможно, она характеризует плавные изменения концентрационных и тепловых полей в зоне кристаллизации, обусловленные турбулентным характером течений в расплаве. Это, по-видимому, и объясняет некоторое различие в поведении примеси в кристаллах *K* и *H*.

Плотность дислокаций в затравке образца *H* составляет $N_D \sim 10^2 \text{ cm}^{-2}$, а в его ПЧ она возрастает до $N_D \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Непосредственно на границе этих областей наблюдаются дислокации несоответствия с плотностью $N_D \sim 8 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ [19]. В образце *K* плотность дислокаций в затравке значительно повышена, и это отразилось на плотности и распределении дислокаций в его ПЧ — оно неравномерное, с наличием полос скольжения в конце слитка.

2.3. Прецизионное измерение параметров решетки и электрофизические измерения

Появление дислокаций несоответствия на границе двух областей кристалла — признак изменения параметров решетки. Изменение параметров решетки в данном случае может быть связано с изменением концентрации кремния в расплаве (по сравнению с затравкой) при расплавлении неоднородного по составу исходного кристалла (концентрация Si по длине исходного большого кристалла изменялась примерно в два раза). Это приводит к соответствующему уменьшению концентрации Si в ПЧ.

Измерения методом Холла действительно выявили почти трехкратное уменьшение концентрации носителей заряда в ПЧ кристалла *H*, и почти шестикратное для кристалла *K* [4]. Однако объяснить такой большой скачок концентрации на первичном фронте кристаллизации только неоднородным распределением состава в исходном кристалле (учитывая равенство единице равновесного коэффициента распределения Si и GaSb [25]) невозможно. По нашему мнению, он может быть связан (кроме распада пересыщенного твердого раствора Si в GaSb и выпадения второй фазы) с частичным изменением в положении атомов Si в решетке GaSb и уменьшением их концентрации в подрешетке Si после перекристаллизации. Кремний является амфотерной примесью в антимониде галлия [26] и может замещать как атомы Si, так и Ga, а также входить и в междоузлия. Исходя из ковалентных радиусов атомов Si, Sb и Ga ($r_{\text{Ga}} = 1.26$, $r_{\text{Sb}} = 1.36$, $r_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}$ [25]) формирование твердого раствора замещения при вхождении атомов

Таблица 1. Результаты измерения параметров решетки

Образец	$d, \text{Å}$
H , затравка	6.09614 ± 0.00021
H , ПЧ	6.09634 ± 0.00007
K , затравка	6.09605 ± 0.00015
K , ПЧ	6.09640 ± 0.00015
Эталон	6.09614 ± 0.00003

кремния в решетку GaSb должно приводить к уменьшению параметров решетки.

Результаты наших измерений параметров решетки сведены в табл. 1. Они выполнены в серии брэгговских отражений 331, 420 и 440 по методике [27] и затем усреднены. Это сделано специально, так как исследованные кристаллы неоднородны. Они характеризуются выделенным кристаллографическим направлением, связанным с полосами роста, а также локальными макронапряжениями, что отражается в различной погрешности измерений. Эталон служил нелегированный монокристалл GaSb, выращенный по методу Чохральского. Он имел ту же ориентацию, что и остальные образцы, и также был предварительно исследован по методу АПРЛ. Эталон не содержал полос роста и имел равномерное распределение дислокаций со средней плотностью $N_D \sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. В нем отсутствовали микронапряжения.

Оценка концентрации легирующей примеси в образце H по спектральному методу показала, что $C_{\text{Si}} \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в затравке и $C_{\text{Si}} \sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в ПЧ, что немного больше, чем концентрация носителей заряда, измеренная методом Холла [4]. Это означает, что часть кремния находится в кристалле в электрически неактивном состоянии. Распределение носителей заряда в затравке существенно более неоднородно, чем в ПЧ. Обращает на себя внимание существование в образце H области (приблизительно в середине по длине затравки), в которой концентрация носителей на 20% выше, чем в соседних областях. Подвижность носителей заряда выше в ПЧ, но как в затравке, так и в ПЧ наблюдается макронеоднородность в ее распределении по длине образца. Что касается образца K , то в нем разница в концентрации носителей заряда в затравке и ПЧ выражена еще более, подвижность носителей в ПЧ заметно выше, чем в затравке и ПЧ образца H . При этом распределение носителей заряда в затравке имеет однородный характер.

Таким образом, электрофизические измерения подтверждают не только различие в состоянии легирующей примеси в образцах H и K , но и более неоднородное распределение кремния в затравке образца H в сравнении с K .

2.4. Диагностика на основе рентгеновской дифрактометрии

Исследование полос роста методами дифрактометрии носит интегральный характер и не характеризует

отдельные полосы из-за относительно большого размера используемого пучка рентгеновских лучей ($\sim 100 \mu\text{m}$), превышающего размер полос роста. Однако оно позволяет получать ценную информацию о состоянии примеси в отдельных достаточно протяженных областях кристаллов.

Для сравнения затравки и перекристаллизованной части кристалла были проведены измерения методами двух- (ДКД) и трехкристалльной (ТКД) рентгеновской дифрактометрии. Кривые дифракционного отражения записывались в $\text{MoK}\alpha$ - и $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием симметричных отражений 220 по Бреггу и Лауэ.

Использование $\text{MoK}\alpha$ позволило:

а) увеличить разрешение из-за более узкой собственной кривой дифракционного отражения для этого излучения;

б) увеличить дифрагирующий объем кристалла за счет большей глубины проникновения для этого излучения ($7.8 \mu\text{m}$ для рефлекса 220 по сравнению с $3.4 \mu\text{m}$ для $\text{CuK}\alpha$ -излучения в геометрии Брэгга), что должно было увеличить интенсивность измеряемого диффузного рассеяния (ДР) из-за дефектов (так как интенсивность ДР пропорциональна c^3V , где V — дифрагирующий объем, а c — концентрация дефектов);

в) использовать наряду с отражательной трансмиссионную геометрию измерений Лауэ, более чувствительную к искажениям решетки и несущую информацию о кристаллическом совершенстве по всей толщине кристалла.

Измерения дифференциальных ТКД-кривых отражения позволяют разделять вклады диффузной и динамической компонент в измеряемой интенсивности с целью анализа типа, геометрии залегания и концентрации дефектов. В основе метода лежит разная угловая зависимость диффузной и динамической компонент дифракционной кривой. Фиксируя в определенной точке ($\eta = \theta = \theta_0$) и вращая анализатор (или счетчик с узкой щелью в ДКД-дифрактометрии), получают развертку дифрагированной интенсивности в этой точке (2θ -сканирование). Этот метод часто используется для измерения диффузного рассеяния кристаллами с дефектами [28].

Для анализа влияния дефектов на кривые отражения использовался ТДК-метод. Измерения θ - и $(\theta - 2\theta)$ -кривых ТКД (сечения узла обратной решетки по нормали и вдоль вектора обратной решетки соответственно) дают возможность оценить вклады в уширение кривых отражения из-за микроразориентаций кристаллической решетки и изменения межплоскостного расстояния соответственно.

Измерение таких количественных характеристик ДКД-кривых, как полуширина кривых качания w и интегральная интенсивность R_i показало, что они практически одинаковы в пределах затравок и ПЧ областей. Например, для образца H измерения симметричного 220 отражения в геометрии Брэгга на $\text{CuK}\alpha$ -излучении дало $R_i = 6.2 \cdot 10^{-5}$ и $6.4 \cdot 10^{-5} \text{ rad}^{-1}$ для затравки и ПЧ областей соответственно. Измерения на $\text{MoK}\alpha$ -излучении

симметричного отражения 220 в геометрии Лауэ (более чувствительные к нарушениям кристаллической решетки) для образца *K* также дали близкие значения $R_i = 1.13 \cdot 10^{-6}$ и $1.08 \cdot 10^{-6} \text{ rad}^{-1}$. Значения полуширины w в последнем случае также не отличаются больше, чем на 5% (для *K* $w = 6.5$ и 6.9 arcs для затравки и ПЧ соответственно). Таким образом, ДКД-измерения, когда счетчик регистрирует всю попадающую на сферу Эвальда интенсивность, оказываются малоинформативными для изучения особенностей и различий в кристаллическом совершенстве затравки и ПЧ областей, констатируя лишь, что исследуемые кристаллы достаточно совершенны и имеют дифракционные характеристики, близкие к расчетным. Засвечиваемая площадь образца для пучка рентгеновских лучей шириной $100 \mu\text{m}$ равна $\sim 300 \mu\text{m}$ для Си и $\sim 600 \mu\text{m}$ для $\text{MoK}\alpha$ -излучения, т.е. регистрируемая интенсивность есть интеграл по нескольким полосам роста (среднее расстояние между полосами порядка $43 \mu\text{m}$).

Измерения θ - и $(\theta-2\theta)$ -кривых ТКД дали для образца *H* на $\text{CuK}\alpha$ -излучении для полуширины кривых отражения значения $\Delta w_\theta = 24.4''$ и $\Delta w_{\theta-2\theta} = 18.6''$ для затравки, $\Delta w_\theta = 24.9''$ и $\Delta w_{\theta-2\theta} = 22.0''$ — для ПЧ. При близких значениях Δw_θ в обеих частях кристалла (отражают уровень микроразориентации вдоль нормали к отражающим плоскостям) различие $\Delta w_{\theta-2\theta}$ на 17% (отражают уровень микродеформаций типа сжатие—растяжение вдоль нормали к отражающим плоскостям) свидетельствует о повышении такого рода микродеформаций в перекристаллизованной части.

В симметричной 220 геометрии Брэгга вектор дифракции и нормаль к поверхности совпадают и измеряемое увеличение полуширины $w(\theta)$ определяется микроразориентировками из плоскости (110), параллельной поверхности. Такие микроразориентировки могут вызывать, например, краевые дислокации, идущие вдоль оси роста, или любые дислокации, проекция вектора Бюргера которых на дифракционный вектор не равна нулю. Незначительное увеличение (на полсекунды) $w(\theta)$ при переходе из затравки в ПЧ говорит о малом влиянии роста плотности дислокаций от 10^2 до 10^4 cm^{-2} . Известно, что до $10^4-10^5 \text{ cm}^{-2}$ дифрактометрическая кривая малочувствительна к дислокациям [29].

$\theta-2\theta$ -кривая ТКД определяется дисперсией межплоскостного расстояния вдоль вектора дифракции (т.е. вдоль нормали к поверхности). Эту дисперсию дают атомы кремния в узлах и межузлиях и их кластеры, но не крупные выделения. Рост $w(\theta-2\theta)$ после перекристаллизации свидетельствует не столько о переходе Si из подрешетки Sb в подрешетку Ga (влияние на изменение ДР будет незначительным), а о возрастании концентрации Si в межузлиях. С этими рассуждениями коррелирует и факт уменьшения концентрации электрически активного Si по измерениям Холла.

Результаты измерений на $\text{MoK}\alpha$ -излучении для образца *K* и симметричного 220 отражения в геометрии Брэгга и Лауэ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения полуширин w (arcs) для образца *K*, $\text{MoK}\alpha$, $hkl = 220$, геометрии Брэгга и Лауэ

Геометрия	Образец	ДКД	ТКД	
			θ	$\theta - 2\theta$
Брэгг	Затравка	10	9.9	7.2
	ПЧ	12	10.8	7.1
Лауэ	Затравка	6.2	5.2	4.2
	ПЧ	6.3	5.5	4.2

Таким образом, для *K* и Mo -излучения, как и в случае образца *H* и $\text{CuK}\alpha$ -излучения, были получены очень близкие значения полуширины в затравке и ПЧ-областях как в случае Брэгга, так и Лауэ при использовании симметричного отражения 220.

Диффузное рассеяние в этих образцах измерялось методом дифференциальной рентгеновской дифрактометрии. На рис. 6 показаны ТКД-кривые для симметричного брэгговского отражения (220) при отстройке образца $\eta = \theta - \theta_0 = +40''$ для четырех областей кристалла: ПЧ и в 3, 10 (максимальная концентрация Si по Холлу) и 16 mm от фронта кристаллизации в затравке. Здесь θ_0 — угол Брэгга для образца. На кривых, как и записанных для других $\eta = |\theta - \theta_0|$ вплоть до $\pm 120''$ наряду с брэгговским (*a*) и псевдопиком (*b*) наблюдается слабый диффузный пик (*c*) в области $\theta a \cong 0$. Анализ серии таких кривых (представляющих собой сечение обратного пространства в окрестности узла (220) в направлениях, параллельных сфере Эвальда) для различных областей образца *H* показал:

а) ДР концентрируется вблизи узла обратной решетки ($\eta = \theta - \theta_0 < \pm 120''$), т.е. связано не с отдельными микродефектами (узельные и межузельные примесные атомы, вакансии, для которых ДР расположено вдали от пика отражения), а с конгломератами дефектов

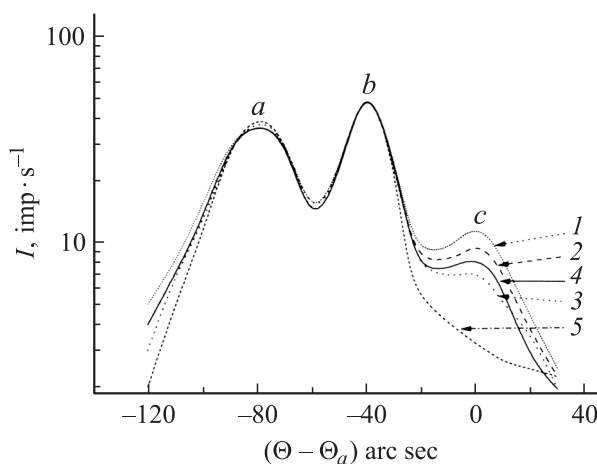


Рис. 6. Дифференциальные ТКД-кривые отражения для ПЧ (1) и затравки (3 (2), 10 (3) и 16 mm (4) от границы фронта перекристаллизации) образца *H*; 5 — эталонный образец нелегированного GaSb. $\eta = +40''$, $\text{MoK}\alpha$, (220) *a* — динамический, *b* — псевдо- и *c* — диффузные пики.

(кластерами). Плотность кластеров и их размер, однако, невелики, так как кластерообразование должно приводить к существенному росту ДР, согласно теории Дедерикса [14];

б) более высокая интенсивность ДР при $\eta = \theta - \theta_0 > 0$ указывает на то, что агрегаты дефектов внедренной природы дают больший вклад в регистрируемое ДР (оно, вероятно, представляет собой сумму рассеяния от микродефектов внедренной и вакансионной природы);

в) ДР чувствительно к неоднородному распределению дефектов и коррелирует с холловской кривой по длине затравки: в области 10 mm от границы перекристаллизации оно минимально;

г) в ПЧ области наблюдается возрастание ДР, что отражает процесс возрастания концентрации межузельного Si и его кластеров (мелких преципитатов) как за счет уменьшения узельного Si (метод Холла), так и за счет растворения крупных преципитатов в затравке, которые наблюдались на рентгеновских топограммах. Согласно измерениям методом Холла, отношение концентраций узельного и межузельного Si снижается с 2.5 в затравке до 1.3 в ПЧ части образца.

Заключение

Таким образом, диагностику слабопоглощающих и сильнопоглощающих легированных монокристаллов целесообразно проводить на основе сочетания разных методов. Для слабопоглощающих кристаллов наиболее эффективно применение секционного метода Ланга совместно с рентгеновской дифрактометрией в условиях осуществления эффекта Бормана. При этом в отношении кристаллов в исходном состоянии (до отжига) только эти методы гарантируют получение надежных результатов, поскольку позволяют заметить начало образования микродефектов при распаде твердых растворов примесей.

Для диагностики кристаллов после отжига возможно применение традиционных дифракционных методов, но вышеназванные обеспечивают получение дополнительной информации о распределении, концентрации и размерах дефектов. С их помощью возможен обоснованный выбор лучшего режима отжига с точки зрения образования микродефектов.

Исследование сегрегационной микронеоднородности сильнопоглощающих легированных монокристаллов возможно на основе изучения особенностей изображения полос роста в методе АПРЛ и использования правила зависимости контраста изображения полос от направления вектора дифракции для определения состояния примеси. В настоящей работе это показано на примере исследования GaSb(Si). Полученные результаты подтверждены другими методами исследования. Отметим, что метод АПРЛ является наиболее простым и вместе с тем достаточно чувствительным методом

диагностики сильно легированных кристаллов, преимущество применения которого к сильнопоглощающим материалам не вызывает сомнений. Однако этим методом трудно получить количественные оценки амплитуды вариации состава в полосах роста, и в этом плане он уступает возможностям двухкристалльных методов и особенно плосковолновой топографии [30]. Тем не менее он вполне применим для решения задач оценочного типа.

Следует иметь в виду, что при применении этого метода важна ориентация образцов относительно оси роста кристаллов, поскольку правило определения состояния примеси в решетке по зависимости контраста изображения полос роста от направления вектора дифракции справедливо для прямолинейных полос. Если полосы имеют криволинейную форму, характер деформации решетки существенно усложняется, что влияет на контраст изображения полос. Поэтому проводить диагностику кристаллов на состояние примеси на образцах поперечной ориентации относительно оси роста затруднительно. Поскольку проекцией полос роста на плоскость, перпендикулярную оси роста, в этих образцах являются круговые зоны, правило выполняется лишь для малых отрезков зон, которые можно считать прямолинейными.

Отметим также, что хотя в настоящей работе наблюдались единичные крупные выделения, топографические методы, в том числе и метод АПРЛ, не позволяют получать изображения дефектов очень малых размеров и/или характеризующихся очень слабыми нарушениями кристаллической решетки. Напротив, дифрактометрические методы не чувствительны к относительно крупным дефектам в малой концентрации. Поэтому для представления общей картины распределения дефектов в кристаллах необходимо сочетание этих методов. В работе найдено оптимальное сочетание этих и других методов исследования для диагностики сильнолегированных кристаллов полупроводников с разным уровнем поглощения рентгеновских лучей.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 06-02-16244 и 09-02-97516.

Список литературы

- [1] *Фистуль В.И.* Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, 1967. 415 с.
- [2] *Rouvimov S., Kyutt R., Kearns J.* et al. // *Solid State Phenomena*. 2004. Vol. 95–96. P. 17.
- [3] *Мильвидский М.Г., Картавых А.В., Раков В.В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. Вып. 9. С. 17.
- [4] *Serebryakov Yu.A., Prokhorov I.A., Vlasov V.N.* et al. // *J. Cryst. Growth*. 2007. Vol. 304. P. 11.
- [5] *Lomov A.A., Zaumseil P., Winter U.* // *Acta Cryst.* 1985. Vol. A41. P. 223.
- [6] *Lefeld-Sosnovska M., Grokowski J., Kowalski G.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1995. Vol. 28. P. A42.

- [7] Мильвидский М.Г., Осипьян Ю.А., Смирнова И.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. Вып. 6. С. 5.
- [8] Klang P., Holy V. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. P. A105.
- [9] Kyutt R.N., Shulpina I.L., Mosina G.N. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. P. A111.
- [10] Кютт Р.Н., Рувимов С.С., Шульпина И.Л. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 24. С. 79.
- [11] Боуэн Д.К., Таннер Б.Л. Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб.: Наука, 2002. 274 с.
- [12] Шульпина И.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. С. 30.
- [13] Barushel J., Hartwig J. Basic courses of X-TOP 2002. Grenoble, France, 2002. P. 1–38.
- [14] Dederichs P.H. // J. Phys. F: Met. Phys. 1973. Vol. 3. P. 471.
- [15] Кютт Р.Н., Рувимов С.С., Шульпина И.Л. // Тез. докл. IV Рос. конф. „Кремний-2007“. М., 2007. С. 113.
- [16] Шульпина И.Л., Рувимов С.С., Кютт Р.Н. // Сб. мат. 4-го Междунар. сем. „Современный анализ дифракционных данных“. Великий Новгород, 2008. С. 232.
- [17] Шульпина И.Л., Рувимов С.С., Кютт Р.Н. // Поверхность. 2009 (в печати).
- [18] Larson V.C. // J. Appl. Cryst. 1975. Vol. 8. P. 150.
- [19] Прохоров И.А., Серебряков Ю.А., Коробейникова Е.Н. и др. // Поверхность. 2007. Вып. 5. С. 36.
- [20] Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Шульпина И.Л. // Там же. С. 42.
- [21] Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A., Zakharov B.G. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310. N 24. P. 5477.
- [22] Schwuttke G.H. // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 2760.
- [23] Hornstra J., Bartels W.J. // J. Cryst. Growth. 1978. Vol. 44. P. 513.
- [24] Barth H., Hosemann R. // Zs. Naturforsch. 1958. Bd 13a. S. 792.
- [25] Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1967. 476 с.
- [26] Фистуль В.И. Амфотерные примеси в полупроводниках. М.: Металлургия, 1992. 240 с.
- [27] Fewster P.F., Andrew N.L. // J. Appl. Cryst. 1995. Vol. 28. P. 451.
- [28] Бушуев В.А., Кютт Р.Н., Хапачев Ю.П. Физические принципы рентгенодифрактометрического определения параметров реальной структуры многослойных эпитаксиальных пленок. Нальчик, 1996. 181 с.
- [29] Кютт Р.Н. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 4. С. 827–830.
- [30] Волошин А.Э., Смольский И.Л. // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 8. С. 12.