

УДК 546.28:621.315.592

## МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaP⟨Dy⟩

© 2012 г. Д. И. Бринкевич\*, Н. В. Вабищевич\*\*, В. С. Просолович\*

\* Белорусский государственный университет, Минск

\*\* Полоцкий государственный университет, Белоруссия

e-mail: brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 21.11.2011 г.

Методом микроиндентирования исследованы физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP, полученных методом жидкофазной эпитаксии из растворов-расплавов на основе индия. Установлено, что выращивание эпитаксиальных слоев GaP из растворов-расплавов на основе индия приводит к снижению их микротвердости, микрохрупкости и трещиностойкости. Добавление в раствор-расплав примеси PЗЭ неоднозначно влияет на прочностные характеристики эпитаксиальных слоев. При малых концентрациях в зависимости от условий выращивания возможно как снижение микротвердости эпитаксиальных слоев, так и их упрочнение. В образцах с включениями PЗЭ на случайном распределении значений микротвердости наблюдаются два максимума, один из которых ответственен за включения PЗЭ, а другой — за область монокристалла, не содержащую примеси лантаноида в значительном количестве.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый к эпитаксиальным слоям (ЭС) фосфида галлия, обусловлен возможностью изготовления на их основе оптоэлектронных приборов видимого диапазона [1]. С другой стороны, легирование соединений  $A^{III}B^V$  лантаноидами перспективно с точки зрения применения указанных материалов при разработке источников излучения для волоконно-оптических линий связи [2–4].

О влиянии лантаноидов на микротвердость ЭС соединений  $A^{III}B^V$  существуют противоречивые данные. Так, авторы [5] наблюдали значительное (до 25%) упрочнение ЭС GaAs при введении в раствор-расплав иттербия. Однако в [6] таких существенных изменений микротвердости при легировании лантаноидами ЭС GaAs не наблюдалось. Причем поведение лантаноидов значительно отличалось: Gd способствовал упрочнению ЭС; Tb не оказывал существенного влияния; Dy снижал микротвердость ЭС. Отметим, что данные о микромеханических свойствах GaP⟨PЗЭ⟩ в литературе отсутствуют.

Актуальность исследований физико-механических свойств ЭС обусловлена также тем, что в процессе изготовления полупроводниковых приборов (скрайбирования, посадки в корпус и т.д.) эпитаксиальные структуры подвергаются механическим воздействиям, приводящим к их короблению и образованию микротрещин. Указанные процессы во многом определяются прочностными свойствами ЭС и приводят к снижению выхода годных приборов.

Цель данной работы — исследование физико-механических свойств ЭС GaP, легированных Dy в процессе жидкофазной эпитаксии, и изучение влияния легирующей примеси Zn на прочностные свойства ЭС GaP⟨Dy⟩.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом микроиндентирования исследовали физико-механические характеристики (микротвердость, микрохрупкость, трещиностойкость) ЭС GaP (толщиной 6–9 мкм), выращенных на подложках GaP⟨S⟩ (ориентация (111)B) и легированных Dy в процессе кристаллизации из растворов-расплавов на основе In в температурном интервале 850–975°C. Скорость охлаждения растворов-расплавов составляла ~1°C/мин. Концентрацию Dy в растворе-расплаве варьировали в пределах 0.05–1.5 мас. %.

Параметры ЭС представлены в табл. 1. Содержание фоновой изовалентной примеси In во всех ЭС близко к пределу растворимости в GaP (~1 мас. %).

Легирование ЭС примесью Zn (табл. 1, образцы 3, 4) осуществляли в процессе диффузии при 600°C в течение 4 ч. Для ряда образцов с целью получения особо чистых ЭС (табл. 1, образец 4) для удаления летучих фоновых примесей проводили переборку реактора и многократный (до 5 раз) высокотемпературный нагрев при 975°C пересыщенного раствора-расплава длительностью до 33 ч в вакууме (до начала процесса эпитаксии).

Концентрацию носителей заряда в ЭС измеряли методом эффекта Холла при комнатной температуре [7]; она составляла  $(1-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Методом емкостной спектроскопии электрически активных дефектов с глубокими уровнями в ЭС GaP⟨Dy⟩ (в концентрации свыше  $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) не обнаружено. Введение в раствор-расплав Dy приводило к резкому снижению концентрации свободных носителей заряда (вплоть до инверсии типа проводимости на дырочный), а также к неоднородному распределению концентрации носителей заряда в ЭС при высоких концентрациях Dy.

Микротвердость ( $H$ ) измеряли на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В качестве индентора использовали алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине  $\alpha = 136^\circ$ . Нагрузку ( $P$ ) на индентор варьировали в пределах 0.50–2 Н. Для обработки экспериментальных данных использовали стандартные методы математической статистики [8]. Каждую точку на представленных далее зависимостях получали по результатам усреднения и статистической обработки не менее 30 измерений микротвердости в одной серии. При нормальном (гауссовом) законе случайного распределения величин микротвердости вычисляли среднеквадратичную ошибку

$$s_n = \sqrt{\sigma_n^2/n}$$

среднего значения  $H$ , где

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum(H - H_i)^2}{n - 1}$$

– дисперсия измеренных значений  $H_i$  при  $n \geq 30$ .

При сравнении средних значений микротвердости исходных подложек ( $H_0$ ) и ЭС ( $H_{ЭС}$ ) вычисляли статистическую значимость принимаемой гипотезы об их различии по критерию Стьюдента [8]:

$$t = \frac{H_0 - H_{ЭС}}{H_0} \sqrt{\frac{n_0 n_{ЭС}}{n_0 + n_{ЭС}}}$$

Анализ полученных экспериментальных данных для монокристаллов GaP показал, что при относительных изменениях микротвердости  $(H_0 - H_{ЭС})/H_0 > 0.025$  статистическая оценка полученных величин по критерию Стьюдента показывает, что при числе степеней свободы

$$n = n_0 + n_{ТО} - 2 = 30 + 30 - 2 = 58$$

с более чем 95%-ным уровнем вероятности должна быть принята гипотеза о том, что взаимно соответствующие значения  $H_0$  и  $H_{ЭС}$  в каждой паре принадлежат к выборкам из различных генеральных совокупностей, т.е. различаются значимо. В соответствии с изложенным погрешность измерения микротвердости составляла 2.5% (с доверительной вероятностью 0.95).

**Таблица 1.** Параметры ЭС GaP и GaP⟨Dy⟩

№ образца	Толщина ЭС, мкм	Dy, ат. %	Примечание
1	7.0	–	–
2	6.6	0.05	–
3	6.9	0.05	Диффузия Zn
4	7.1	0.05	Очистка + диффузия Zn
5	7.0	1.5	–

Микрохрупкость ( $Z$ ) определяли по стандартной методике [9] с погрешностью 5–7%. Рассчитывали также коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость) ( $K_{IC}$ ), оцениваемый по средней длине радиальной трещины согласно формуле [10]:

$$K_{IC} = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{L^{3/2}},$$

где  $E$  – модуль Юнга (для кремния  $1.5 \times 10^{11}$  Па),  $L$  – длина трещины. Погрешность измерений  $K_{IC}$  составляла 8%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование физико-механических свойств ЭС показало, что отпечаток индентора четкий, близкий по форме к квадрату, что указывает на отсутствие анизотропии (рис. 1). Ступенек, свидетельствующих о неомогенной деформации, не наблюдалось. Вокруг отпечатков имеет место интенсивное трещинообразование, причем трещины формируются как возле углов, так и около сторон отпечатка. Поэтому сколы чаще всего формируются не по всей стороне отпечатка (рис. 1б). Полного разрушения отпечатков при использованных нагрузках практически не наблюдалось. Светлые ореолы вокруг отпечатков, вероятнее всего, связаны с так называемыми “навалами”, обусловленными выносом материала из-под индентора. Их размеры существенно возрастают при увеличении нагрузки.

В отличие от монокристаллического кремния [11] в исходных пластинах монокристаллического GaP не наблюдается эффект приповерхностного упрочнения – величина  $H$  практически не зависит от нагрузки (рис. 2, кривая 5). В ЭС, как не легированных, так и легированных Dy, такое приповерхностное упрочнение имело место (рис. 2, кривые 1 и 2). Технологическая очистка ЭС (кривая 4) приводила к исчезновению эффекта приповерхностного упрочнения и снижению величины микротвердости. Диффузия мелкой легирующей примеси Zn не оказывала определяющего

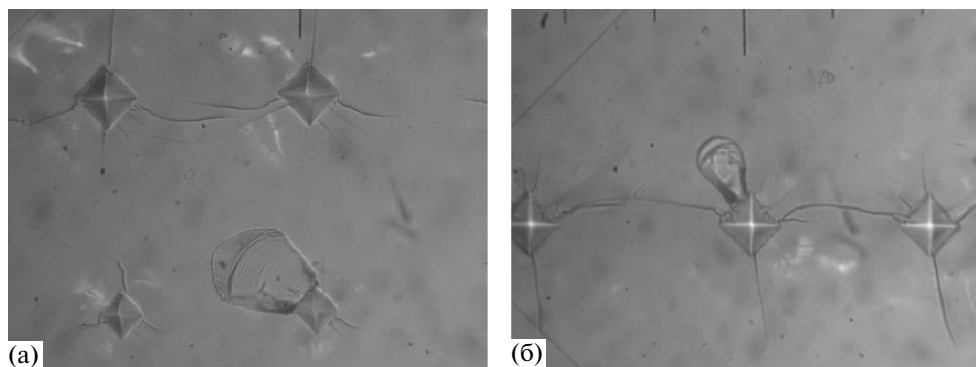


Рис. 1. Фотографии характерных отпечатков индентора на исходных пластинах (а) и ЭС (б).

влияния на эффект приповерхностного упрочнения и величину микротвердости (ср. кривые 2 и 3).

Введение в раствор-расплав Ду весьма сложным образом влияло на величину микротвердости выращенных из этих растворов-расплавов ЭС. При низких концентрациях Ду в растворах-расплавах (0.05–0.2 мас. %) наблюдался незначительный (близкий к погрешности измерения) рост величины микротвердости ЭС (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2). При высоких концентрациях Ду (0.9–1.5 мас. %) на кривых случайного распределения величин микротвердости появлялись два максимума (рис. 3), один из которых практически совпадает с максимумом, характерным для нелегированных ЭС, а второй наблюдается при существенно более высоких значениях  $H$ .

Микрохрупкость ( $Z$ ) исследовавшихся образцов увеличивалась с ростом нагрузки (табл. 2). Такое же поведение  $Z$  характерно и для элементарных полупроводников, в частности для кремния

[12]. При больших нагрузках (1–2 Н) микрохрупкость ЭС была ниже, чем  $Z$  исходной подложки. Отметим также, что очистка от технологических примесей приводила к небольшому снижению микрохрупкости ЭС. Это может быть обусловлено более низкими значениями микротвердости в указанных ЭС.

Трещиностойкость  $K_{IC}$  также снижалась при увеличении нагрузки (табл. 2). Существенных различий указанных прочностных характеристик подложки и нелегированных ЭС не наблюдалось. Введение в раствор-расплав Ду приводило к заметному уменьшению трещиностойкости и эффективной энергии разрушения, которое наиболее ярко наблюдалось при малых (0.50 Н) нагрузках. При высоких концентрациях Ду в растворе-расплаве (0.9–1.5 мас. %) резко возрастал разброс величин как  $K_{IC}$ , так и  $Z$  (до 30–40% при максимальной концентрации Ду 1.5 мас. %), что может быть связано с неоднородностью образцов. Ука-

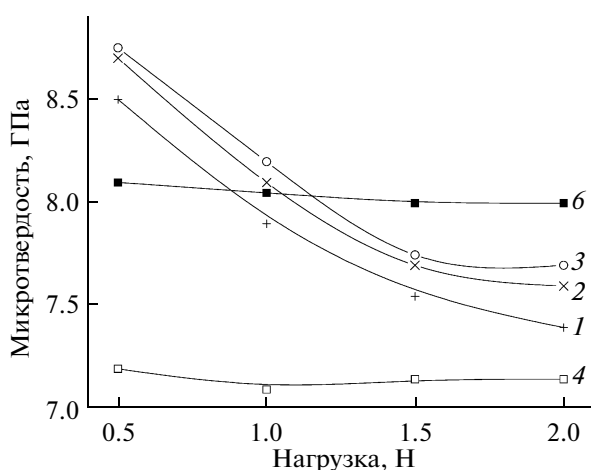


Рис. 2. Зависимость микротвердости ЭС GaP (1) и GaP(Du) (2–4) и исходной подложки (6) от нагрузки. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

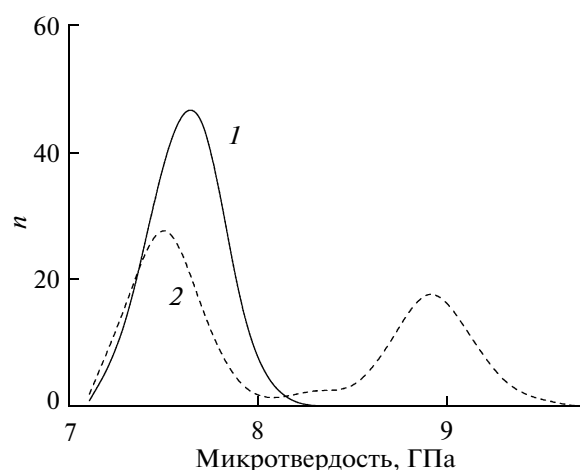


Рис. 3. Случайное распределение величин микротвердости в ЭС, специально нелегированных (1) и выращенных из растворов-расплавов с содержанием диспрозия 1.5 ат. % (2); нагрузка – 1.5 Н.

**Таблица 2.** Прочностные характеристики ЭС GaP и GaP<Dy> при нагрузках 0,5, 1, 2 Н

№ образца*	Z, баллы			$K_{1C} \times 10^{-6}$ , Па м <sup>1/2</sup>		
	0,5 Н	1 Н	2 Н	0,5 Н	1 Н	2 Н
Подложка	2.1	3.3	3.8	2.3	1.2	1.1
1	2.0	3.0	3.2	2.5	1.5	1.0
2	2.0	3.0	3.2	1.4	1.2	0.9
3	2.0	3.0	3.2	1.4	1.2	0.85
4	2.0	2.8	3.0	1.2	1.0	0.8

\* Номера образцов соответствуют номерам образцов в табл. 1.

занное обстоятельство затрудняло анализ полученных экспериментальных данных, поэтому в табл. 2 данные по этим образцам не приводятся.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить со следующих позиций. Индий является изовалентной примесью в GaP и замещает атомы галлия в подрешетке галлия. При этом вследствие несоответствия ковалентных радиусов In и Ga в фосфиде галлия возникают упругие напряжения, приводящие к увеличению длины связи и, как следствие, к уменьшению микротвердости ЭС, выращенных из растворов-расплавов на основе In. Аналогичный эффект снижения микротвердости при легировании изовалентными примесями наблюдался также в монокристаллах Si<Ge> [13] и ЭС кремния, выращенных из растворов-расплавов на основе олова [14]. Отсутствие существенных различий микротвердости монокристаллов и ЭС GaAs, наблюдавшееся в [5], обусловлено, вероятно, тем, что в данной работе ЭС выращивались из растворов-расплавов на основе галлия.

РЗЭ в растворе-расплаве соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> эффективно взаимодействуют с примесями VI группы (в частности с серой, являющейся основной примесью в подложке) и в значительно меньшей степени с элементами II и III групп [3]. Кроме того, лантаноиды легко реагируют с примесями IV группы (углеродом, кремнием) с образованием шлаков, которые отгесняются в расплав и не входят в твердую фазу [15, 16]. Указанные обстоятельства способствуют очистке (геттерированию) ЭС и монокристаллов A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> от фоновых технологических (основными из которых являются Si и С) и донорных (сера, теллур) примесей. С другой стороны, при высоких концентрациях лантаноидов в растворе-расплаве возможно вхождение комплексов РЗЭ–примесь в ЭС в виде включений второй фазы размерами до 10 мкм и выше [2, 12], что приводит к генерации дислокаций вокруг этих включений и, соответственно, к увеличению микротвердости.

Влияние лантаноида на микротвердость GaP во многом определяется его локализацией в ре-

шетке ЭС. Межузельные атомы Dy должны способствовать упрочнению ЭС, поскольку, как известно [17, 18], межузельные дефекты увеличивают микротвердость полупроводников. Замещение атомами РЗЭ атомов галлия приводит к увеличению концентрации межузельных атомов Ga<sub>i</sub>, что также должно увеличить микротвердость. С другой стороны, локализация атомов лантаноида в узловой позиции, как в подрешетке галлия, так и в подрешетке фосфора (что менее вероятно), приводит к увеличению параметра решетки вследствие различия в размерах примесного и собственного атомов, что должно снижать величину *H*.

Указанные различия в размерах примесного и собственного атомов должны приводить к генерации упругих напряжений, что может существенным образом изменить дефектно-примесный ансамбль кристалла и, соответственно, величину микротвердости. Кроме того, необходимо учитывать эффект геттерирования лантаноидами технологических примесей. Как известно [5, 17], технологические примеси упрочняют монокристаллы и ЭС полупроводниковых материалов. Поэтому вполне логично предположить, что очистка от указанных примесей приведет к снижению микротвердости. Действительно, разупрочняющий эффект очистки наблюдался нами в особо чистых ЭС GaP<Dy> (табл. 1, образец 4), прошедших переборку реактора и многократный (до 5 раз) высокотемпературный нагрев при 975°C (для удаления летучих фоновых примесей) пересыщенного раствора-расплава (рис. 2, кривая 4).

При анализе экспериментальных результатов необходимо учитывать все вышеизложенные возможные механизмы влияния лантаноида на прочностные свойства ЭС соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. Вклад каждого из них определяется условиями выращивания ЭС. В конечном итоге РЗЭ могут как упрочнять, так и разупрочнять ЭС. Указанное обстоятельство объясняет противоречивость экспериментальных данных различных авторов относительно влияния лантаноидов на микротвердость ЭС соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. Наблюдавшееся в нашем

эксперименте небольшое упрочнение GaP⟨Dy⟩ обусловлено, вероятнее всего, тем, что атомы PЗЭ при легировании преимущественно располагаются в междоузлиях. Указанный эффект характерен для монокристаллов полупроводников [3].

При использовании больших (~1 мас. %) концентраций PЗЭ в растворе-расплаве имеет место формирование в ЭС включений второй фазы (комплексов PЗЭ—примесь) микронных размеров [2, 5]. Наличие второй фазы приводит к появлению на случайном распределении значений микротвердости двух максимумов (рис. 3). Отметим, что два максимума на случайном распределении значений микротвердости на образцах полупроводников с включениями второй фазы наблюдается довольно часто (см., например, [19]). Один из этих максимумов близок к максимуму распределения  $H$  в нелегированных ЭС, а второй наблюдается при существенно больших значениях  $H$ . Первый максимум обусловлен областями, в которых концентрация лантаноида мала. Небольшое смещение этого максимума в сторону меньших значений  $H$  (рис. 3) по сравнению с максимумом микротвердости в нелегированных ЭС обусловлено геттерирующим эффектом PЗЭ. Как отмечалось ранее, указанный эффект должен приводить к разупрочнению ЭС. Второй максимум обусловлен включениями PЗЭ. Вокруг включений генерируются дислокации, которые способствуют увеличению микротвердости указанной области.

Отметим, что авторами [5] на случайном распределении микротвердости ЭС GaAs, выращенных из растворов-расплавов с концентрацией PЗЭ Yb 0.83 мас. % и выше, также наблюдались два четких максимума, причем положение и величина одного из них (по нашей версии связанного с включениями PЗЭ) зависела от концентрации лантаноидов в растворе-расплаве. Однако объяснения указанному экспериментальному факту [5] не дано.

Эффект приповерхностного упрочнения в исследованных ЭС GaP, вероятнее всего, связан с повышенной концентрацией фоновых технологических примесей вблизи поверхности ЭС. Об этом свидетельствует тот факт, что в образце 5 (табл. 1), полученном с использованием дополнительных методов очистки, указанный эффект отсутствует. Отметим, что межзерельные фоновые технологические примеси в кремнии упрочняют монокристалл [17]. Существенное увеличение неоднородности легирования ЭС фоновыми технологическими и легирующими примесями при введении в раствор-расплав примеси PЗЭ, вероятнее всего, ответственно за снижение трещиностойкости  $K_{IC}$  и эффективной энергии разрушения ЭС GaP⟨Dy⟩ (табл. 2).

Относительно отсутствия существенного влияния диффузии легирующей примеси Zn на прочностные характеристики ЭС GaP следует отметить следующее. Микротвердость является интегральной характеристикой дефектно-примесного состава. В [20] при анализе спектров фотолюминесценции ЭС GaP⟨Dy⟩ показано, что диффузия цинка не приводит к существенным изменениям дефектно-примесного ансамбля ЭС. Поэтому в диффузионно-легированных цинком ЭС (табл. 1, образцы 3, 4) заметных изменений микротвердости не наблюдается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что выращивание ЭС GaP из растворов-расплавов на основе индия приводит к снижению их микротвердости, микрохрупкости и трещиностойкости.

Добавление в раствор-расплав примеси Dy сложным образом влияет на прочностные характеристики ЭС. При его малых концентрациях в зависимости от условий выращивания ЭС возможно как снижение микротвердости ЭС, так и их упрочнение.

В образцах с включениями Dy на случайном распределении значений микротвердости наблюдаются два максимума, один из которых ответственен за включения Dy, а другой — за область монокристалла, не содержащую примеси лантаноида в значительном количестве.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М.: Наука, 1986. 144 с.
2. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Просолович В.С., Янковский Ю.Н. Редкоземельные элементы в монокристаллическом кремнии. Новополоцк: ПГУ, 2003. 204 с.
3. Мастеров В.Ф., Захаренков Л.Ф. Редкоземельные элементы в полупроводниках  $A^3B^5$  // ФТП. 1990. Т. 24. № 4. С. 610–630.
4. Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Shtel'makh K.F. Avalanche Breakdown-Related Electroluminescence in Single Crystal Si : Er : O // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 14. P. 1930–1932.
5. Арбенина В.В., Кабанова Е.Г. Прочностные характеристики эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированного различными примесями // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 12. С. 1420–1424.
6. Кулиш У.М., Гамидов З.С., Кузнецова И.Ю. и др. Микротвердость эпитаксиальных слоев GaAs, легированного PЗЭ // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 10. С. 1741–1743.
7. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Сов. радио, 1974. 328 с.
8. Калоша В.К., Лобко С.И., Чикова Т.С. Математическая обработка результатов эксперимента. Минск: Вышш. шк., 1991. 164 с.

9. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1982. 240 с.
10. Колесников Ю.В., Морозов Е.М. Механика контактного разрушения. М.: Наука, 1989. 220 с.
11. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. и др. О распределении величины микротвердости по глубине образца // ФТТ. 1999. Т. 41. № 7. С. 1225–1227.
12. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Просолович В.С., Явид В.Ю. Механизм влияния Nd на прочностные характеристики монокристаллов кремния // Перспективные материалы. 2007. № 7. С. 31–34.
13. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Петров В.В. Влияние примесей III и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 4. С. 297–300.
14. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Просолович В.С. Микротвердость слоев кремния, выращенных методом жидкофазной эпитаксии // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1159–1163.
15. Петров В.В., Просолович В.С., Чесноков С.А. Исследование процессов геттерирования технологических примесей в кремнии, легированном редкоземельными элементами // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. 1991. № 6 (260). С. 36–38.
16. Салманов А.Р., Александрова Г.И., Воронкова Г.И. и др. Взаимодействие примесей редкоземельных элементов с углеродом в кремнии // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 1. С. 85–88.
17. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттерирующую обработку // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 20–22.
18. Богданова В.А., Давлеткильдеев Н.А., Нукенов М.М., Семиколонова Н.А. Влияние корреляции в распределении примесных дефектов на микромеханические свойства монокристаллов GaAs:Te // ФТТ. 2008. Т. 50. № 2. С. 236–241.
19. Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Вабищевич С.А., Петлицкий А.Н. Влияние фоновых примесей на формирование дефектов упаковки в пластинах кремния // Микроэлектроника. 2006. Т. 35. № 2. С. 112–116.
20. Алешин В.Д., Борщевский В.В., Бринкевич Д.И. и др. Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев  $Al_xGa_{1-x}P$  // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 8. С. 1013–1016.