

В. П. Кладько

Институт физики полупроводников НАН Украины
Украина, 252028 Киев-28, просп. Науки, 45

**ОСЦИЛЛИРУЮЩИЙ ХАРАКТЕР ДИФФУЗИИ
ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ДЕФОРМАЦИОННОМ
ПОЛЕ, ВЫЗВАННОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ
ПОВЕРХНОСТИ InAs**

Исследовались монокристаллические подложки InAs (100) толщиной 150—400 мкм. Рентгеновскими методами изучался процесс временной релаксации системы точечных дефектов, образованных механической обработкой одной из поверхностей пластин. Предложено объяснение механизма осциллирующего характера диффузии дефектов при релаксации напряжений в подложках и роли концентраторов напряжений в этих процессах.

Досліджувались монокристалічні підкладки InAs (100) товщиною 150—400 мкм. Рентгєнівськими методами вивчалися процеси часової релаксації системи точкових дефектів, утворених при механічній обробці однієї з поверхонь пластин. Запропоновано пояснення механізму осцилюючого характеру дифузії дефектів при релаксації напруг в підкладках і ролі концентраторів напруг в цих процесах.

The monocrystalline InAs (100) thickness 150—400 μm was investigated. The kinetics of long-time relaxation of the point-defects' system after the abrasive working surface was studied by X-ray method. The oscillating mechanism of defects' diffusion in a stress field under its relaxation has been proposed.

Ключевые слова: упругие напряжения, релаксация, диффузия, точечные дефекты.

Явления неустойчивости физических параметров монокристаллов, вызванные различными технологическими обработками, изучены в работах [1—3]. В частности, в [1] установлен осциллирующий характер изменения оптических свойств и стехиометрии на рабочей поверхности пластин GaAs, после шлифования их обратной стороны (эффект дальнего действия). На волновой характер процесса релаксации при пластической деформации в металлах указывается и в работе [4]. Однако, хотя в этих работах и указано на решающую роль в изменении физических свойств кристаллов влияния преобразований в системе точечных дефектов и примесей, механизм положительной обратной связи остается не выясненным.

Интерес к изучению влияния механических обработок (резка, шлифовка) на свойства кристаллов вызван их широким использованием в технологии подготовки подложек. Поэтому целью настоящей работы было объяснение механизма осциллирующего характера диффузии при релаксации упругих напряжений в кристаллах InAs, подвергнутых механической обработке, и выяснение роли собственных и введенных точечных дефектов и примесей в этих процессах.

Теория

Описание деформационных процессов в кристаллах под действием внешних возбужде-

ний включает в себя вопросы зарождения дефектов различного типа в локальных зонах деформации (концентраторах напряжений) и их эволюции под действием внешних сил. В основе метода, описывающего поведение кристалла в условиях сильных внешних воздействий, лежит предположение о возникновении в кристалле сильновозбужденных состояний, не связанных с фононами [5]. По своей сути эти состояния далеки от равновесия со структурой, не характерной для основного состояния кристалла, и их устойчивость поддерживается внешним воздействием.

Под действием напряжения σ в зоне концентратора напряжений упругая энергия в расчете на один атом возрастает на величину

$$E = \sigma^2 / (2Cn), \quad (1)$$

где C — модуль упругости, n — число атомов в единице объема.

Переход кристалла в сильновозбужденное состояние означает увеличение энергии химического взаимодействия у N_h атомов вблизи концентратора напряжений, что приводит к изменению ближнего порядка в расположении атомов. Тогда общее увеличение энергии указанного числа атомов $E_{hc} = N_h E_h$, где E_h — энергия, приходящаяся на один возбужденный атом. Наиболее вероятное значение N_h находим из условия максимума W

$$W = N! / N_h! (N - N_h)!$$

при сохранении E_{hc} . Здесь W — число различных конфигураций размещения N , возбужденных атомов по N конфигурациям.

Далее, следуя [6], введем величину η , которая имеет смысл вероятности заполнения состояния с энергией E_h в сильновозбужденном состоянии либо концентрации этих атомов:

$$\eta = N_h / N = \exp\left(-\frac{1}{x^2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{1}{x^2}\right) \right], \quad (2)$$

$$x = \sigma / \sigma_c, \quad \sigma_c = (2CnE_h)^{1/2}. \quad (3)$$

По порядку величины E_h равняется разности энергий между двумя кристаллическими структурами кристалла. Его значение можно

оценить, используя следующие соображения. При переходе из одного минимума в другой в конфигурационном пространстве необходимо преодолеть седловую точку с энергией $E_{ю}$. Напряжения, при которых это достигается, близки к теоретической прочности. Поэтому, полагая $\sigma_i \approx \sigma_c$, из (3) находим для InAs $E_{ю} \approx 10^{-3}$ эВ/атом. Очевидно, что $E_h < E_{ю}$. Анализ (2) показывает, что с ростом σ возрастает вероятность возникновения сильновозбужденных состояний. Эти состояния с точки зрения структуры можно рассматривать как кластер с ближним порядком в расположении атомов, отличным от исходного состояния. Процесс их образования зависит от размеров концентратора напряжений через число атомов в его зоне, свойств кристалла и величины энергии возбуждения E_h . При изменении структурного состояния образца (механическая обработка) локально изменяется σ в зоне концентратора напряжений, увеличивая вероятность образования сильновозбужденных состояний. Квадратичная зависимость E от σ приводит к резкой зависимости η от x . Зависимость от E_h более слабая — корневая. Поэтому условие $\sigma < \sigma_i < \sigma_c$ (σ_c — теоретическая прочность) означает возможность зарождения дефектов при напряжениях на один-два порядка меньше теоретической прочности, однако вероятность их зарождения при $x < 0,1$ очень мала и кристалл ведет себя как упругое тело.

Дальнейшая эволюция образовавшегося сильновозбужденного состояния определяется характером распределения напряжений в зоне действия концентратора напряжений. Снятие напряжений может привести к необратимым изменениям в кристалле в виде образования дефектов. Критерий образования дефекта:

$$E_{hc} > E_d. \quad (4)$$

Если это условие не выполняется, то в кристалле сохраняются структуры с нехарактерным для него ближним порядком.

Таким образом, при таком рассмотрении для зарождения дефекта не требуется преодоление высокого потенциального барьера. Экспериментально определяя образовавшееся в

кристалле после обработки неравновесное количество дефектов (изменение параметра отклонения от стехиометрии), можно оценить их энергии образования.

Методика эксперимента

Исследование процессов образования точечных дефектов, их диффузии в полях упругих напряжений и изменения стехиометрии проводилось рентгенодифрактометрическими методами [7, 8]. Измерялась интегральная интенсивность I_R разрешенных 400 и квазизапрещенных 200 рефлексов с использованием CuK_α -излучения. Методика, описанная в [8], чувствительна к изменению стехиометрии кристаллов. Суть методики состоит в том, что $I_R \sim (c_\alpha f_\alpha - c_\beta f_\beta)$ (c_i — атомная концентрация компонентов, f_i — функции атомного рассеяния компонентов) и малейшие изменения в концентрации компонентов на уровне $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ приводят к вариациям интегральной интенсивности, которые регистрируются в эксперименте. Как показано в [7, 8], интенсивность таких рефлексов малочувствительна к макродеформациям кристалла, поскольку отношение отражательных способностей рассчитанных для идеально-мозаичного и идеального кристаллов ~ 1 . Макроизгиб кристаллов контролировался по изменению положения пика отражения (рефлекс 400) при сканировании кристалла перед пучком рентгеновских лучей, микроизгиб измерялся по изменению углового расстояния между линиями дублета CuK_α .

Исследовались монокристаллические пластины (толщина 150–400 мкм) InAs (100), легированные S и Sn с плотностью дислокаций порядка 10^4 см^{-2} . После измерения параметров в исходном состоянии обратная поверхность пластин шлифовалась абразивом M20 и снова проводились измерения в тех же областях через определенные промежутки времени t .

Результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, кристаллы в исходном состоянии обладали из-

бытком металлического компонента (значение 1.00 по оси ординат на рисунке соответствует уровню стехиометрического состава). После шлифовки интегральная интенсивность резко упала до уровня ниже стехиометрического значения, т. е. преобладания атомов As, а кристалл изогнулся выпуклостью со стороны нарушенного слоя. На величину изгиба влияют глубина нарушенного слоя и толщина пластин, а уменьшение интенсивности, как следует из эксперимента, оказывается различным в зависимости от радиуса изгиба пластины. Средняя кривизна пластины оказывается сильно модулированной (рис. 2) — осциллирует с шагом несколько сотен нанометров. Это свидетельствует о том, что деформации в исследуемом нарушенном слое кристалла латерально неоднородны, несмотря на пространственную удаленность нарушенного слоя. Поэтому эффект уменьшения интенсивности после шлифовки по-разному проявляется в различных областях пластины. Это еще раз подчеркивает важность учета распределения деформаций вдоль поверхности пластин при изучении поведения точечных дефектов. Кроме того, модуляция кривизны связана с макронеоднородностями распределения состава (примесей), которые являются концентраторами напряжений, по площади пластины.

Как следует из [9], эти модуляции кривизны создают поперечную составляющую деформации (вдоль поверхности пластины), а следовательно, и градиент распределения собственных точечных дефектов и примесей. В

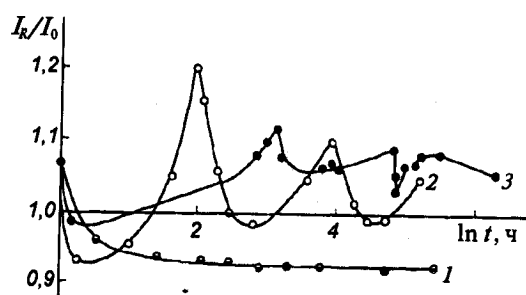


Рис. 1. Изменение отношения интегральных интенсивностей рентгеновского рефлекса 200 обработанного кристалла I_R к значению I_0 для стехиометрического кристалла (степени изменения нестехиометрии) со временем. 1 — исходный упруго-деформированный кристалл, 2, 3 — обработанные (шлифованные) кристаллы толщиной, соответственно, 170 и 400 мкм

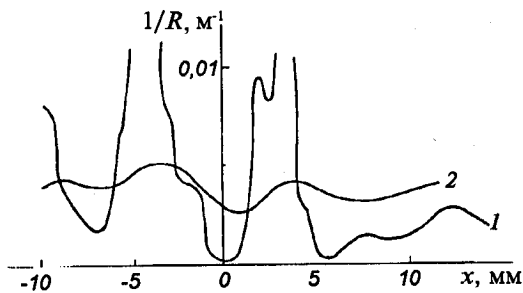


Рис. 2. Распределение параметра кривизны пластины InAs ($t = 170$ мкм) вдоль направления [100]. 1, 2 — кристаллы с толщиной нарушенного слоя, соответственно, 53 и 7 мкм

нормальных (равновесных) условиях эта составляющая себя не проявляет и лишь при нарушении равновесия в системе (шлифовка обратной стороны) включается этот механизм деформации.

Таким образом, спад интегральной интенсивности сразу после шлифовки можно объяснить влиянием и этой составляющей. После шлифовки уровень локальных напряжений достигает критической величины и начинается выравнивание (перераспределение) концентрации компонентов в плоскости пластины.

Нарушенный слой, в свою очередь, является мощным источником точечных и протяженных дефектов. Как показано в [10], нарушенный слой создает точечные дефекты не только в самом слое или вблизи от него, но и во всем объеме кристалла. Механизм этого дефектообразования описан выше. В поле упругих деформаций начинается диффузионное движение точечных дефектов к рабочей поверхности. Это движение, поскольку точечные дефекты есть во всем объеме, должно включиться сразу же после механического воздействия и достигнуть максимума в момент, когда точечные дефекты от нарушенного слоя достигнут рабочей поверхности пластины диффузионным путем. Таким образом на зависимости $I_R = f(t)$ формируется первый максимум (рис. 1). В момент достижения дефектами рабочей поверхности уровень деформации на локальных неоднородностях снова достигает критической величины и происходит сброс деформации за счет поперечной составляющей диффузии собственных точечных дефектов и примесей.

Поскольку кристалл InAs является сложным соединением, то в нем присутствуют дефекты различных типов с отличающимися скоростями диффузии, т. е. дефекты достигают рабочей поверхности за различное время. Таким образом, можно объяснить наличие нескольких максимумов на экспериментальной зависимости релаксации в системе точечных дефектов.

Проанализируем теперь энергетику образования точечных дефектов в процессе механической обработки. С учетом (1)–(3) перепишем (4) в виде

$$E_d < n l^3 E_n \eta, \quad (5)$$

где l — характерный размер концентратора напряжений (в нашем случае определяется глубиной нарушенного слоя).

Параметр η имеет смысл относительной концентрации сильновозбужденных атомов N_n , которая оценивается из вариаций интегральной интенсивности рефлекса 200 ($\Delta I \sim N_n$) и составляет величину $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Рассчитывая σ из радиуса кривизны пластины, аналогично [12], и используя формулу (3), получаем оценочное значение E_n . Параметры для расчета E_d сведены в таблицу. Подставляя найденные значения в (5), находим интервал изменения $E_d \sim 0,1 - 0,5 \text{ эВ}$.

Именно эти дефекты и будут осуществлять массоперенос из зоны концентратора напряжений в поле упругих деформаций на рабочую поверхность пластины. В пользу этого высказывания свидетельствует тот факт, что при деформации кристалла без нарушенного слоя осцилляции экспериментально не наблюдаются, хотя уровень собственных точечных дефектов в кристаллах $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Если в зоне

Параметры для расчета энергии активации точечных дефектов

$N_n, \text{ см}^{-3}$	η	x	$\sigma_n, \text{ дин/см}^2$	$E_n, \text{ эВ}$	$E_d, \text{ эВ}$
10^{18}	10^{-4}	0.33	$1.20 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,1
10^{19}	10^{-3}	0.38	$1.05 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,5

$$n = 1,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}, \quad l \approx 10^{-5} \text{ см}, \quad \sigma_{\text{экс}} = 4,04 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2, \quad \sigma_c \approx 2,8 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2.$$

сильновозбужденных состояний имеется несколько уровней, то в кристалле одновременно могут рождаться несколько типов дефектов, которые последовательно фиксируются на экспериментальной зависимости.

Как отмечалось выше, движение собственных точечных дефектов и примесей имеет чисто диффузионный характер, следовательно, можно оценить и коэффициенты диффузии того или иного дефекта в кристалле в поле упругих деформаций. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует об изменении коэффициента диффузии на порядки в сторону увеличения. Такое значительное изменение свидетельствует о большом вкладе упругих деформаций, вызванных наличием нарушенного слоя, на процессы диффузии в объеме кристалла. Этот результат можно объяснить, если учесть упругие свойства InAs (высокая хрупкость и низкая прочность). Кроме того, как известно [11], нарушенный слой приводит к возникновению области с большой плотностью дислокаций, которые, являясь стоками (источниками) точечных дефектов, могут значительно изменять условия диффузии.

Как показали предварительные исследования, период осцилляций интегральной интенсивности зависит от толщины кристалла, вида обработки, степени легирования. После снятия нарушенного слоя химическим травлением параметры подложек не возвращались к исходным значениям.

Таким образом, механическая обработка обратной поверхности пластин, даже при значительной их толщине (~400 мкм), оказывает существенное влияние на процессы дефектообразования. Упругие напряжения, возникающие при этом, становятся существенным фак-

тором, определяющим эффективный коэффициент диффузии и, следовательно, физические свойства подложек. Изменения, происходящие в кристаллических подложках в процессе хранения, приводят к деградации параметров приборов.

1. Кладько В. П., Крыштаб Т. Г., Семенова Г. Н. // Письма в ЖТФ. — 1992. — 18, вып. 24. — С. 1.
2. Кладько В. П., Крыштаб Т. Г., Клейнфельд Ю. А. и др. // ФТП. — 1992. — 26, вып. 2. — С. 368.
3. Фролов К. В., Панин В. Е., Зуев Л. Б. и др. // Изв. вузов. Физика. — 1990. — № 2. — С. 9.
4. Панин В. Е. // Изв. вузов. Физика. — 1990. — № 2. — С. 4.
5. Панин В. Е., Егорушкин В. Е., Савушкин Е. В., Хон Ю. А. // Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 1. — С. 9.
6. Хон Ю. А., Панин В. Е. // ФТТ. — 1996. — 38, вып. 6. — С. 767.
7. Даценко Л. И., Кладько В. П., Кисловский Е. Н., Хруна В. И. // Кристаллография. — 1984. — 29, вып. 5. — С. 1066.
8. Fujimoto I. // Jap. J. Appl. Phys. — 1984. — 23, No. 5. — P. 287.
9. Тхорик Ю. А., Хазан Л. С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. — Киев: Наук. думка, 1983.
10. Любченко А. В., Максимюк П. А., Фомин А. В. и др. // Электронная обработка материалов. — 1995. — № 2. — С. 3.
11. Богоунов В. Г., Кужкина О. Н., Ишутинова Л. Н. и др. // Электронная техника. Материалы. — 1987. — № 4 (225). — С. 4.
12. Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М., Фаттахов Э. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. — Москва: Радио и связь, 1982.

Получено 29.05.1997 (оконч. вариант — 25.09.1997)