



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
İyun  
June 2005  
Июнь

səhifə  
page 224-226  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## ПРОБЛЕМЫ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$

АЛИЕВ В.А.

*Институт Физики НАН Азербайджана  
AZ 1143, г.Баку, пр. Джавида 33, E-mail: vugar@lan.ab.az*

Настоящий доклад посвящен анализу результатов практических работ по применению тройных слоистых полупроводников типа  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ . Выявлены два типа неупорядоченностей, создающие проблемы при техническом применении слоистых кристаллов типа  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ : неупорядоченности, обусловленные физико-химическими критериями образования соединений и неупорядоченности, связанные несовершенством технологии выращивания кристаллов. В отдельности исследованы неконтролируемые примеси и нарушения стехиометричности, линейные дефекты, дислокации, полосы роста и внутренние напряжения.

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое техническое применение любого полупроводникового кристалла основывается на превосходные рабочие характеристики и их воспроизводимости. Существуют такие области электронной техники (например, в пилотируемых космических станциях), где один кристаллический детектор выбирается из тысячи. Таким образом, рабочие параметры характеризуют детекторы, однако их широкое техническое применение однозначно зависит от воспроизводимости этих параметров. Воспроизводимость параметров детектора в большей степени зависит от реальной – структуры ее активного элемента, т.е. кристалла. Реальная структура кристалла включает все отклонения от трехмерно- периодического строения решетки.

Настоящий доклад посвящен анализу результатов практических работ по применению тройных слоистых полупроводников типа  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ . Расшифровка структуры слоистых кристаллов  $A^{II}B^{III}C^{VI}_2$  страдало до сих пор тем, что при всех исследованиях выбор подходящего для этого монокристалла был затруднен из-за сильных явлений неупорядоченности. Обзор литературы по кристаллам  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  показывает, что по характеру можно выделить два типа неупорядоченностей:

- неупорядоченности, обусловленные физико-химическими критериями образования соединений;
- неупорядоченности, связанные несовершенством технологии выращивания кристаллов.

Физико-химические исследования квазибинарных и тройных разрезов системы  $A^{III} - B^{III} - C^{VI}$  выявили

некоторые критерии образования соединений  $A^{II}B^{III}C^{VI}_2$  обуславливающие неупорядоченность выращенных монокристаллов.

### НЕКОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПРИМЕСИ

Неконтролируемые примеси были исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), эмиссионной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ .

Рентгеновские спектры характеристического излучения кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  помимо линий компонентов наблюдаются также линии кремния ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta 1}$ ). Это свидетельствует о наличии в составе кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  одной неконтролируемой примеси – кремния, что подтвердилось дальнейшим количественным анализом на микроанализаторе КАМЕБАКС и спектрографе ДФС-8. Концентрация кремния в слитке вблизи стенок ампулы составляет  $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Исследования показали, что загрязнение кремнием характерно для всех кристаллов  $A^{II}B^{III}C^{VI}_2$  выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера в кварцевой ампуле. Процесс выращивания и последующего отжига длился 15 дней при 950-1150К. По видимому, в течении столь длительного времени кварц взаимодействует с кристаллом. Ранее другие авторы также наблюдали загрязнение кремнием и, как полагали, кремний образуется в результате взаимодействия галлия (и индия) с материалом контейнера в процессе синтеза, который проводится в кварцевой ампуле.

Предельная растворимость кремния в  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  при низких температурах неизвестна. Если она невелика, то может иметь место выделение богатой кремнием фазы и ее захват при охлаждении. Однако нам не удалось наблюдать включений кремния. Это свидетельствует о хорошей растворимости кремния в  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ . Концентрация кремния убывает от стенок ампулы к ее центру по параболическому закону.

Исследования фотоэлектрических и оптических свойств нелегированных кристаллов показали наличие широкого спектра глубоких центров в запрещенной зоне. К сожалению, по сей день не проводились исследования по химической идентификации глубоких центров. Поэтому, трудно судить какие центры ответственны за неконтролируемые примеси кремния. Обычно в широкозонных кристаллах кремний создает глубокие центры. Следует добавить, что примеси, создающие глубокие состояния, как правило, обладают высокой миграционной способностью и поэтому, зачастую ответственны за наблюдаемую деградацию различных полупроводниковых приборов. Быстрое старение и деградация характерна для представителей слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ .

Таким образом, неконтролируемая примесь кремния в составе слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  является следствием несовершенства технологии получения монокристаллов.

## ПРОБЛЕМА СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ХАЛЬКОГЕНА

Стехиометричность кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  проверяли методом РСМА. Результаты РСМА выявили существенные нарушения стехиометрии. Эти нарушения уникальны тем, что наблюдается нехватка металла, иными словами избыток селена. В то время как следовало ожидать обратное. Обычно на практике наблюдается нехватка легколетучего компонента. В частности, для кристаллов  $TlGaSe_2$  нехватка таллия и галлия составляет соответственно 1,54 и 1,12 % ат., а избыток селена - 1,71% ат. Однако, эти нарушения не выходят за пределы области гомогенности соединения  $TlGaSe_2$ . При определении состава предел обнаружения был не хуже  $10^{-3}$  масс.%. Однако, на фоне 36,55 масс.% селена, соответствующего стехиометрическому составу  $TlGaSe_2$ , не удалось получить растрового изображения включений избыточного селена.

При получении кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ , компоненты взвешивались нами, по стехиометрическому составу, в то время как процесс взаимодействия происходит по составу соответствующему максимуму на диаграмме плавкости. Поэтому, наблюдается нарушение стехиометрии.

## ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Нарушение стехиометричности слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  примечательно тем, что концентрация халькогена больше стехиометрической. Ранее предложенная нами модель неоднородного полупроводника, содержащего в основной матрице широкозонные включения, объясняла все

экспериментально установленные закономерности фотоэлектрических свойств слоистых кристаллов  $A^{II}B^{III}C^{VI}_2$ , в частности  $TlGaSe_2$ . Эти включения могут образоваться в результате сегрегации избыточного селена вдоль линейных дефектов. Для установления наличия в кристаллах линейных дефектов их легировали малыми (<0,1 мол.%) примесями. При этом предполагали, что во-первых, если в кристаллах  $TlGaSe_2$  имеются линейные дефекты, то при кристаллизации легированных кристаллов в процессе выращивания должна происходить сегрегация этих примесей вдоль линейных дефектов имеется какая-либо закономерность, то это должно отразиться на растровых изображениях распределения легирующей примеси. Для этого выращивали монокристаллы, легированные диспрозием в количестве 0,1 мол.%. Растровые изображения участка поверхности в характеристическом рентгеновском излучении атомов примеси показало, что легирующая примесь образует включения, имеющие большую пространственную протяженность и расположенные вдоль прямых. Поперечные сечения включений примеси имеют круговой вид, что дает основание считать их цилиндрической формы. Размер включений, достигающих 200 мкм, указывает на невозможность их образования за счет процессов, протекающих в твердой фазе. Появление таких включений, вероятно, возможно за счет образования у фронта кристаллизации самостоятельной фазы примеси с последующим включением ее в растущий кристалл. Исследование формы и размеров включений позволило сделать следующий вывод: имеются линейные дефекты, вдоль которых происходит сегрегация сверх-стехиометрического селена. Концентрация включений селена составляет  $10^7$  см<sup>-3</sup>.

Обнаруженные линейные дефекты по размерам можно отнести к грубым линейным нарушениям, которые распространяются преимущественно в одном измерении. Такие структуры возникают, когда какие-либо грубые нарушения продолжают формироваться вместе с растущим кристаллом и вследствие этого сохраняют линейную протяженность. Из растровых изображений участка поверхности слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  следует, что линейные нарушения расположены почти в плоскости скола. Плоскость скола в слоистых кристаллах  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  выращенных из расплава преимущественно располагается под углом  $45^\circ \div 60^\circ$  к оси кристаллизации. Это значительно ускоряет выход линейных нарушений на боковую поверхность монокристалла. Из вышесказанного, мы предполагаем косой фронт роста (т.е. не перпендикулярно к продольному направлению слитка), чтобы достичь выхода дефектов на боковую поверхность кристалла.

В нелегированных ("чистых") кристаллах, линейные дефекты будут сильно декорированными собственными дефектами и могут стимулировать образование дислокаций, особенно сильно декорированных собственными примесями. Согласно результатам исследования реальной структуры роль этих примесей могут играть: неконтролируемые примеси кремния или избыточная концентрация вакансий катионов.

## ДИСЛОКАЦИИ

Результаты количественного РСМА монокристаллов слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  показали, что основной источник собственных дефектов в этих соединениях - нарушения стехиометрии. Избыточная концентрация вакансий катионов и наличие линейных дефектов создает благоприятные условия переползания дислокаций.

Исследования дислокационной структуры монокристаллов  $TlGaSe_2$  проводились на ПЭМ марки TEM-100C. Поверхность образца - (001). Ширина изображения 2 мкм. Толщина образца  $0,01 \div 0,1$  мм. Концентрация дислокаций составляет  $400 \div 600$  мм<sup>-2</sup>. Из однообразия обнаруженных геликоидальных дислокаций вытекает, что они обусловлены единым температурным диапазоном образования дислокаций и уровнем действующих напряжений при выращивании.

## ПОЛОСЫ РОСТА

Полосчатая неоднородность распределения компонентов - очень широко распространенное явление при выращивании монокристаллов. Понятие "полосчатость" отражает картину в продольном сечении кристалла, на самом деле соответствующие области простираются в двух измерениях параллельно в зависимости от способа выращивания флюктуациями температуры или процессов переноса, связанных с концентрацией растворенных компонентов перед фронтом роста, с понижением  $T_{пл}$ , с вариацией  $k_{эфф}$  и т.д. Лучше всего явление исследовано для способа Чохральского, но соответствующие явления имеют место и при других методах выращивания, в том числе метода Бриджмена-Стокбаргера. Следует заметить что, полосчатость не всегда легко наблюдать и поэтому ее можно не заметить.

Опыт выращивания монокристаллов слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  показывает, что наибольшее влияние на образование полос роста имеют флюктуации температуры в зоне кристаллизации. Флюктуации температуры могут быть различными. Если температурное поле асимметрично, тогда микроскопическая скорость роста кристалла будет отличаться по сечению тигля. Температурные флюктуации появляются также вследствие конвекции в ампуле. На эту конвекцию в значительной степени влияет температурный градиент в зоне кристаллизации. Большой градиент, применяемый нами при выращивании слоистых кристаллов  $A^{II}B^{III}C^{VI}_2$  ведет к более сильным флюктуациям.

Любое неоднородное распределение компонентов в кристаллах, в том числе полосы роста не соответствуют термодинамическому равновесию; поэтому разница концентраций должна выравниваться посредством диффузии в кристаллической фазе и обмена вещества с исходной фазой. Однако, по большей части такого

выравнивания на практике не бывает или оно бывает неполным, так, что вопросы обусловленного кристаллизацией неоднородного распределения какого-либо компонента для выращивания очень важны.

## ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Обнаруженные нами различные дефекты в слоистых кристаллах  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ , в частности нарушения стехиометрии, образование включений, линейных дефектов, дислокаций и т.д. и т.п. причины приводят к внутренним напряжениям. Внутренние напряжения в кристаллах являются единственными проявлениями "несубстантивной" дефектности, которые оказывают большое влияние на качество продуктов выращивания. Напряжения сохраняются в кристалле лишь постольку, поскольку они не ликвидируются процессами скольжения.

Исследования физических свойств выявили, что температурные характеристики - стационарных и кинетических неравновесных процессов - слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  меняются после каждого измерения. В качестве причин такого поведения известны: смена модификации с объемными эффектами, расползания дислокаций, неоднородность распределения примесей и прочее. После каждого температурного измерения, внутренние напряжения кристалла изменяются. Поэтому, мы предлагаем предварительный длительный термический отжиг выращенных слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ , при достаточно высоких температурах и последующим равномерным и осторожным охлаждением. Технически напряжения в кристаллах можно обнаружить с трудом.

Нами была предпринята попытка легализации внутренних напряжений в слоистых кристаллах  $A^{II}B^{III}C^{VI}_2$ . Учитывая хрупкость этих кристаллов, мы искали случаи растрескивания монокристаллов в результате сильных внутренних напряжений, вдоль плоскостей спайности. Метод Бриджмена - Стокбаргера был использован нами для выращивания кристаллов из расплава. Как показывает опыт, слоистые соединения  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ , также как и  $A^{III}B^{VI}$ , склонны к переохлаждению, т.е. начало кристаллизации расплава осложняется явлением переохлаждения, вследствие которого частицы твердого тела начинают выделяться не при истинной температуре начала кристаллизации, а при более низкой. Этому явлению противопоставлено увеличение температурного градиента до 13- 15 град/см. С другой стороны при этом методе вследствие большого температурного градиента возникают особенно сильные внутренние напряжения вплоть до растрескивания плоскостей спайности слоистых кристаллов  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ , сразу после выращивания.

[1]. Isaacs T.J. J. Appl. Crystallography, 1973, v.6, N5, pp.413-416

[2]. Алиев В.А., Гусейнов Г.Д. Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, 1987, т.23, №2, с.342-344