

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Комаровский Никита Юрьевич

Развитие процедур измерения неоднородности структур, оценки сопротивления разрушению и приемов когнитивной графики для контроля и управления качеством монокристаллов GaAs

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н. Кудря Александр Викторович

Москва – 2026

Актуальность работы

Активное развитие твердотельной электроники, помимо роста спроса на монокристаллы группы $A^{III}B^V$ закономерно определяет также и рост требований к качеству исходного материала материала - подложки.

Изготовление интегральных схем - многостадийный и многофакторный процесс, который может насчитывать более 100 операций, включающий в себя различного рода механические (шлифование и полирование, диффузию, скрайбирование и др.) и термические воздействия на материал (-100 °С (криогенное травление) до $+1100$ °С при давлении от атмосферного до 10^5 Па (отжиг, окисление, диффузия, и др.) [1]. При этом разрушение интегральной схемы на протяжении всей производственной траектории сопряжено с нелинейным ростом экономических потерь. Часто необходимо, чтобы прибор мог выдержать воздействия акустического шума, вибрации в заданном диапазоне частот и ускорения, а также сохранял работоспособность при повышенных температурах и при различном давлении, а также в присутствии ионизирующего излучения [2], в связи с чем на материалы электроники распространяются требования к конструкционным материалам – прочность, пластичность и вязкость.

Их, в первую очередь вязкость, определяет технологически неизбежная при производстве материалов неоднородность строения структур, как одна из причин разброса физико-механических свойств материала. Отсюда необходимость в разработке технологических решений по ее нивелированию. Однако на данный момент нет единого представления как о критических параметрах структуры (и их значениях), лимитирующих неоднородность широкого спектра свойств материалов группы $A^{III}B^V$, так и о методах их оценки. В этой связи, в частности, не эффективны традиционные методы управления качеством, основанные на эмпирическом подборе оптимальных параметров процесса выращивания монокристалла. Отсутствуют также данные о применении статистических процедур для повышения стабильности процесса и качества продукта.

Современные средства мониторинга процесса роста монокристалла и контроля его качества по структуре и свойствам позволяют получать представительный экспериментальных объем данных - основы для разработки методов цифровой оценки структур и физико-механических свойств материала, так и эффективных инструментов ретроспективного анализа баз данных производственного контроля.

Цель данной работы: разработка процедур цифрового количественного анализа структуры, физических и механических свойств монокристаллов группы $A^{III}B^V$, а также управления их качеством на основе ретроспективного анализа баз данных производственного контроля.

Задачи работы

- разработка цифровых процедур количественного анализа структуры полупроводниковых монокристаллов (геометрии ямок травления и неравномерности их размещения), их метрологическое обеспечение;

– развитие процедур оценки трещиностойкости полупроводниковых монокристаллов GaAs на основе анализа системы трещин, возникающих при воздействии индентора при различных нагрузках;

– на основе анализа вида распределения значений управляющих и приемосдаточных параметров технологии выращивания (методом Чохральского) монокристаллов GaAs, предложить алгоритмы анализа баз данных производственного контроля, обеспечивающие выявление критических факторов технологии (или их сочетаний) в пределах поля допуска, ответственных за разброс свойств монокристаллов;

- определение границ применимости оптического метода, предназначенного для определения концентрации свободных носителей по спектрам отражения в средней и дальней инфракрасной области спектра;

Научная новизна:

– Предложен алгоритм выбора порога бинаризации, основанный на различии в уровнях серого, соответствующего ямкам травления и фону (256 оттенках серого) в единых координатах с учетом различий в интенсивности яркости ячеек и каркаса панорамы из сшитых изображений дислокационной структуры монокристаллов GaAs;

– Для оценки неоднородности размещения ямок травления на поверхности пластины GaAs применена статистика полиэдров Вороного, для определения порога фильтрации шумов - статистика распределения площадей темных объектов. Показано, что группам темных объектов, выделяемых «статистической» (на основе гистограмм распределения значений площадей) и «физической» (по прямым наблюдениям морфологии ямок травления в сканирующем электронном микроскопе) фильтрацией, в координатах «площадь объекта S – его периметр P », отвечали различные значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых на сводной зависимости. Линейность отдельных участков зависимости отражает самоподобие наблюдаемых физических явлений, а различие их параметров – отличие в природе объектов;

– Установлено, что наблюдаемое распределение значений параметров технологии выращивания монокристаллов GaAs методом Чохральского и его продукта в основном отлично от нормального вида -коэффициенты асимметрии (A_s) и эксцесса (E_s) изменялись в диапазонах $-5,44...0,87$ и $-0,95...15,62$, что определяет малую эффективность регрессии - коэффициент корреляции $R \in [0,23...0,47]$. Выявлены закономерности влияния параметров процесса выращивания на эффект канальной

неоднородности и предложен критерий ранжирования критических параметров процесса выращивания монокристаллов группы $A^{III}B^V$

– С использованием разработанных приемов когнитивной графики при ретроспективном анализе баз данных производственного контроля технологии выращивания монокристаллов GaAs методом Чохральского выявлены области с доминирующим типом зависимости критических параметров технологии, обеспечивающие выращивание монокристаллов GaAs с низкой плотностью дислокаций ($<1,8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$);

– Показано, что при воздействии индентора на поверхность монокристаллов GaAs в первую очередь образуются медианные трещины по грани летучего компонента. Установлено, что для контролируемого образования системы глубоких трещин по плоскостям скола $\{110\}$ необходим прецизионный подбор нагрузки. Поворот главных диагоналей индентора относительно указанных плоскостей приводит к активному развитию радиальных трещин в направлениях $<100>$ и неконтролируемому разрушению монокристалла.

Положения, выносимые на защиту:

– Научно-техническое обоснование метрологического обеспечения измерений цифровых изображений структуры монокристаллов группы $A^{III}B^V$;

– Граничные условия применения оптического метода, предназначенного для определения концентрации свободных носителей по спектрам отражения в средней и дальней инфракрасной области;

– Оценка масштаба различий статистической природы объектов исследования - разнообразия видов распределения значений управляющих и приемосдаточных параметров, входящих в базы данных производственного контроля; возможности извлечения информации о взаимосвязи значений управляющих и приемосдаточных параметров в связи с поиском причин различий в строении дислокационной структуры и в подвижности свободных носителей заряда;

– Технологические факторы, определяющие канальную неоднородность монокристаллов GaAs, такие как скорости вращения тигля с расплавом и затравочного кристалла;

– Подходы к определению критериев стойкости монокристаллов GaAs к хрупкому разрушению и неконтролируемому распространению трещин в различных кристаллографических направлениях.

Практическая значимость работы. Разработанные цифровые процедуры измерения структуры материала и методика оценки вязкости разрушения были

использованы в физическом институте имени П.Н. Лебедева РАН, что позволило сопоставить статистику распределения дефектов в монокристаллах с параметрами технологии и уточнить характеристики их трещиностойкости, повысив тем самым выход годной продукции. Применение предложенного в работе алгоритма ретроспективного анализа баз данных в производственных условиях АО «Гиредмет» позволило повысить качество выпускаемой продукции - обеспечить плотность структурных дефектов (дислокаций) на нижнем пределе поля допуска и улучшить однородность их распределения по сечению пластины (акты о внедрении и практическом использовании результатов работы в приложениях к диссертации).

Достоверность обеспечивается использованием современной исследовательской техники, массовых цифровых измерений структур и разрушения, программного обеспечения и корректных статистических методов обработки результатов, приемов когнитивной графики, учитывающих физику явлений и процессов, согласием с результатами, имеющимися в научно-технической литературе по данной проблеме. Надежность основных результатов подтверждена комплексным подходом к анализу результатов обработки больших массивов изображений структур, а также данных производственного контроля

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном планировании экспериментов, участии в них, разработке и апробации цифровых процедур, связанных с измерением структур и оценке влияния метрологических факторов цифровых процедур на результаты измерений, анализе баз данных производственного контроля процесса выращивания монокристаллов GaAs методом Чохральского, оценке сопротивления GaAs разрушению, интерпретации и оформлению результатов в виде статей. Основные положения диссертационной работы сформулированы автором.

Вклад соавторов

Научный руководитель Кудря А.В. – участие в постановке цели и задач научной диссертации, в обсуждении результатов исследования и полученных выводов. Князев С.Н. – консультант по вопросам технологических аспектов производства монокристаллов группы $A^{III}B^V$, Соколовская Э.А. – участие в разработке алгоритмов цифровизации измерений структур и ретроспективного анализа баз данных производственного контроля, Трофимов А.А. – помощь в разработке методов оценки трещиностойкости монокристаллических подложек, Молодцова Е.В. – помощь в отработке технологии выращивания монокристаллов, Белов А.Г. – помощь в проведении электрофизических измерений, Савиных Е.А. – помощь в обработке экспериментальных данных, Журавлев Е.О. – помощь в пробоподготовке образцов и получении изображений структур.

Благодарности. Автор выражает благодарность лаборатории высокотемпературных полупроводниковых соединений A^3B^5 во главе с начальником лаборатории к.т.н. Князевым С.Н. за предоставленный материал по теме диссертации, техническую помощь и поддержку.

Публикации

Основные результаты, полученные в ходе научной работы, опубликованы в виде 14 статей, входящих в базы данных Scopus и WoS, и 10 тезисов в сборниках различных конференций.

Апробация работы:

Результаты диссертации были представлены на 10 конференциях

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, 6 глав с описанием материалов и методик исследования, обсуждения результатов работы, выводов и списка литературных источников (209 источников). Диссертация изложена на 159 страницах, включает в себя 112 рисунков и 7 таблиц.

Основное содержание работы

Введение состоит из актуальности научной работы, цели и поставленных задач исследования, научной новизны и основных положений, которые выносятся на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы. Изучены методы исследования дислокаций и точечных дефектов. Описаны физико-химические закономерности процесса растворения и формирования ямок травления. Изучены методы исследования механических свойств монокристаллов группы $A^III B^V$, а также механизмы распространения трещин в монокристаллах. Приведены теоретические основы и существующие методы цифровой обработки изображений и анализа баз данных производственного контроля.

Вторая глава посвящена описанию материалов и методов исследования.

Монокристаллы InSb, легированные Te и Ge, и GaSb, легированные Ge, Si и Te были выращены по методу Чохральского в направлениях [100], [112], [111], в вакууме ($\sim 2 \cdot 10^{-1}$ мм.рт.ст.) и H_2 с давлением $\sim 0,3$ атм соответственно. Монокристаллы GaAs, легированные Te, Zn, Si и InAs легированные S диаметром 40 ... 55 мм, выращены методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (LEC) в кристаллографическом направлении [100] в атмосфере аргона (атм.). Фиксировались температурные и динамические параметры процесса выращивания: W_3 , W_T – скорость вращения затравки и тигля с расплавом; V_3 , V_T – скорость перемещения затравочного

кристалла и тигля; h – высота; тигля; $T_{\text{он}}$ – температура основного нагревателя; ток на фоновом нагревателе ($J_{\text{фн}}$) для InAs, GaAs

Образцами служили пластины, отрезанные перпендикулярно направлению вращения на станке дисковой резки. Поверхность пластин была подвергнута шлифованию и химическому полированию для удаления остаточного нарушенного слоя. Для выявления ямок травления образцы были подвергнуты селективному травлению [3]. Изображения дислокационной структуры были получены методами световой и электронной микроскопии. Микроиндентирование образцов были проведены на микротвердомере Tukon 1102 при нагрузке 50-1000 г. Электрофизические измерения проводились с использованием стандартной четырехконтактной геометрии (метод Ван дер Пау). Для определения концентрации свободных носителей (КСНЗ) оптическим методом снимались спектры отражения в дальней и средней инфракрасной области (при комнатной температуре), строились градуировочные кривые. Полученный спектр отражения обрабатывается с помощью соотношений Крамерса-Кронига; определяются спектральные зависимости действительной, ε_1 , и мнимой, ε_2 , частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ и вычисляется так называемая «функция потерь» - $LF = \text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$.

В качестве объекта ретроспективного анализа использовали базу данных производственного контроля штатной технологии выращивания монокристаллов GaAs. База данных представляла собой матрицу, количество строк в которой соответствовало количеству выращенных монокристаллов (168 штук), а число столбцов – числу фиксируемых параметров процесса и продукта (). Процедура ретроспективного анализа включала в себя построение корреляционных и регрессионных моделей, гистограмм, разрядность (k) которых определялась минимумом среднеквадратичного отклонения найденного распределения от истинного, что достигается при $k \approx N^{1/3}$, где N – объем экспериментальной выборки [4]. Вид распределений значений параметров технологии и продукта оценивали по величинам коэффициентов асимметрии A_s и эксцесса E_s соответствие нормальном виду распределения - по критерию согласия Смирнова, степень связи между параметрами процесса продукта рассчитывалась на основе парного коэффициента корреляции $|r_{xy}|$ - по шкале Чеддока.

В третьей главе приведены результаты цифрового количественного анализа панорамных изображений дислокационных структур монокристаллов. Предложен алгоритм цифровой обработки изображений – обоснование выбора порога бинаризации и фильтрации. На панорамном цифровом изображении дислокационной структуры в оттенках серого (рисунок 1) каждому пикселу соответствует свое значение интенсивности яркости I (от 0 до 255), что определяет поле яркости изображения в целом. Дислокационным ямкам травления соответствует пониженный, по сравнению со

светлым фоном, уровень яркости. Однако при формировании панорамного изображения возможно появление дополнительных аномалий поля яркости, в частности, связанных с образованием более темной «сетки» в местах наложения отдельных кадров при их совмещении. Отличие средних значений интенсивности пикселей в каркасе и ячейке было заметным: 159 ± 43 и 169 ± 39 ; 180 ± 42 и 184 ± 42 соответственно.

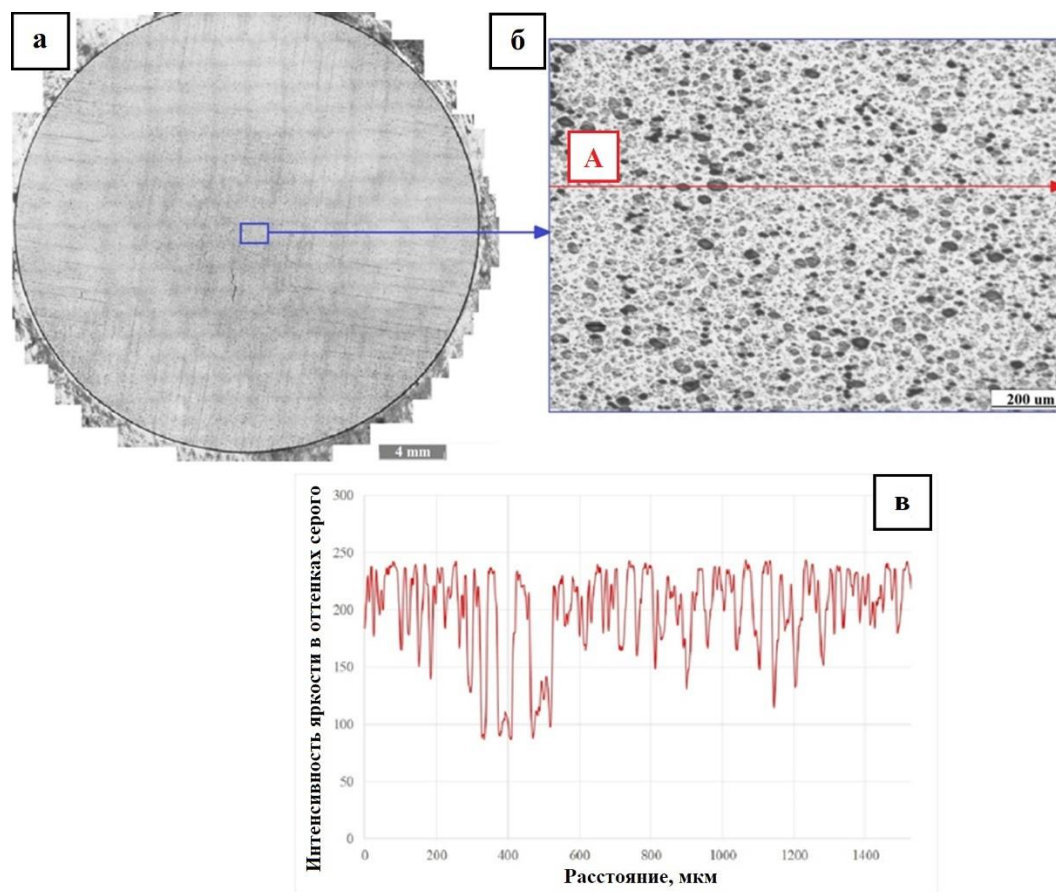


Рисунок 1 – Панорамное изображение ямок травления в GaAs (100) (а), в т.ч при большем увеличении (б); распределение интенсивности яркости пикселей вдоль секущей А (в).

Гистограммы распределения значений интенсивности яркости отдельных пикселей, соответствующих ямкам травления и фону на поверхности GaAs (100) (для каркаса и ячейки сетки), были сопоставлены в единых координатах (рисунок 2).

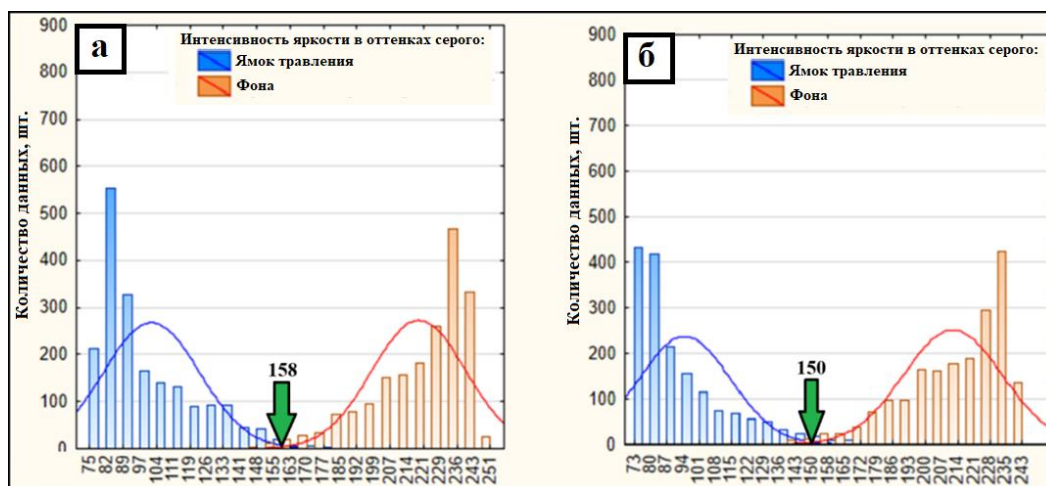


Рисунок 2 - Распределение значений интенсивности яркости в оттенках серого для ямок и фона в ячейке сетки (а) и её каркасе (б)

Показано, что пересечению гистограмм распределения значений яркости фона и ямок в ячейке и каркасе, отвечает интервал яркости 150 и 158 единиц серого соответственно. Очевидно, что ему принадлежит искомое значение порога бинаризации. Полученным бинарным изображениям отвечали гистограммы распределения величин площадей темных объектов – ямок травления (рисунок 3).

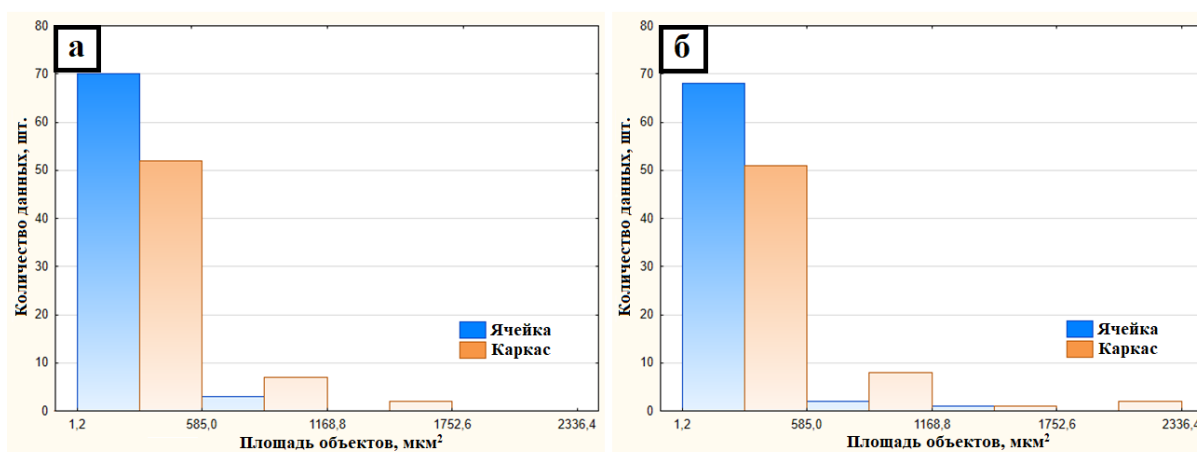


Рисунок 3 - Гистограммы распределения величин площадей темных объектов с привязкой к фрагментам ячеек и каркаса панорамного изображения ямок травления при пороге бинаризации 150 (а) и 158 (б) оттенков серого

Установлено, что распределения значений средних площадей темных объектов в ячейках и каркасе, как и распределения их интенсивности яркости, отличны друг от друга. Очевидно, что регистрируемые объекты размером от 1,2 до 585 мкм², скорее всего, имеют не дислокационную природу [5]. Такие объекты не более чем шум на исследуемом изображении, его можно устранить фильтрацией.

Из полученных результатов следует, что последовательное повышение порога бинаризации со 150 до 158 оттенков серого сопровождается двумя процессами:

образованием новых темных объектов вследствие достижения их нижней границы интенсивности яркости и увеличением размеров, ряда уже существующих объектов, с возможностью объединения некоторых из них в один. При этом, как следует из рис.6, количество крупных ямок травления (площадью более 900 мкм^2) от их общего числа было невелико - менее 1,8%, но при этом занимаемая ими доля черного для ячейки и каркаса составила 9-14 и 7-11 % соответственно.

Выделение искомым объектов на бинарном изображении – ямки травления, связанные с дислокационной структурой монокристалла (с использованием статистической фильтрации – площадью менее 585 мкм^2), выявило не только их различие в размерах, но и в размещении на поверхности шлифа: наличие областей их скопления и разрежения (рисунок 4а, б).

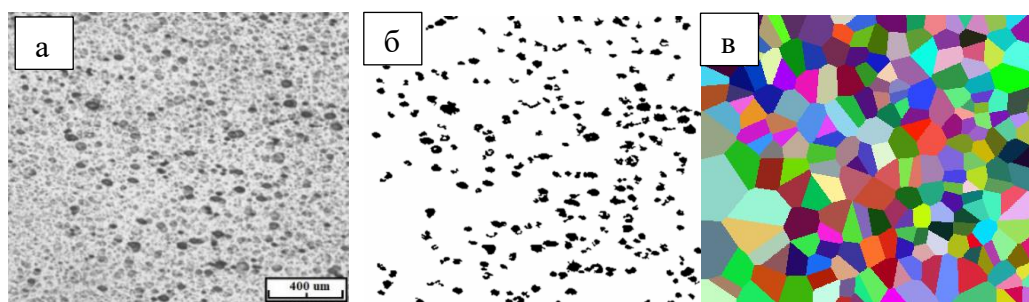


Рисунок 4 - Исходное изображение (а), бинаризация и фильтрация (б), разбиение изображения на полиэдры Вороного (в)

Для оценки неоднородности размещения ямок травления было использовано разбиение пространства на полиэдры Вороного-Дирехле – многогранники, внутри которых все точки (пиксели) располагаются ближе к их центру, чем центрам соседних областей (рисунок 4в) [6]. Такое разбиение позволяет объективно определить расстояние между ближайшими ямками травления. Из полученных результатов вытекает необходимость обоснования минимального объема экспериментальных данных для получения воспроизводимых результатов измерений плотности и характера размещения ямок травления на шлифе. На рисунке 5 представлены зависимости среднего расстояния между ямками травления (центрами полиэдров) от объемов измерения, изменявшихся в диапазоне \sim от 0,053 до $0,846 \text{ мм}^2$ (в масштабе пластины) для двух независимых участков панорамы.

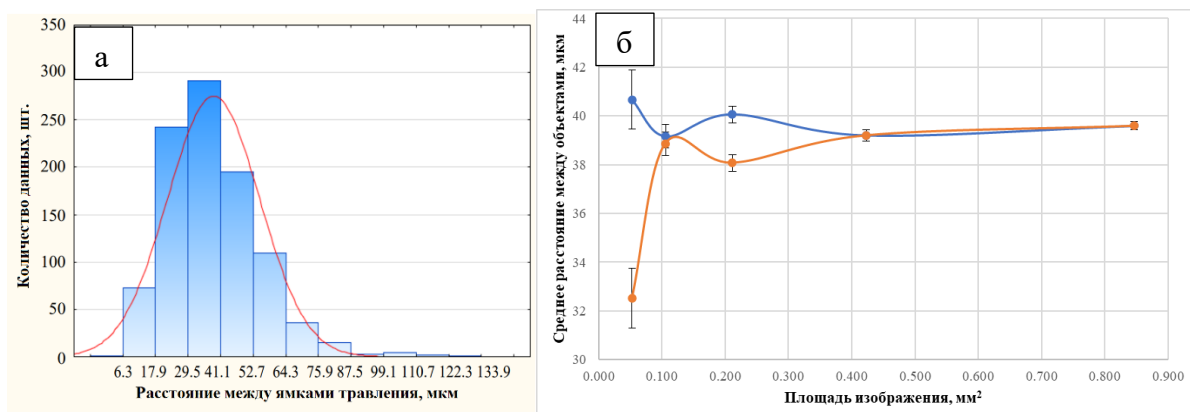
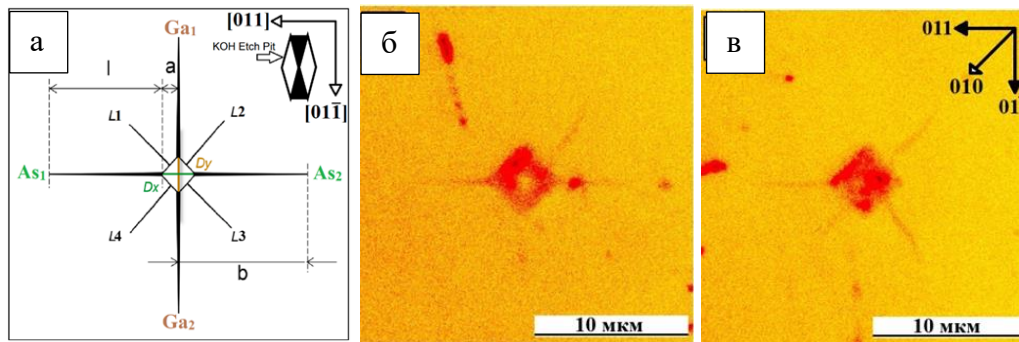


Рисунок 5 – Распределение расстояний между ямками травления $A_s = 1,12$, $E_s = 2,39$ (а) и изменение их средних значений в зависимости от размера исследуемой области (б)

Показано, что при увеличении площади измерения более $0,42 \text{ мм}^2$ значения получаемых характеристик стабилизируются, вне зависимости от выбранного участка панорамы, чем обеспечивается их воспроизводимость и сопоставимость. Следует также отметить, что в макромасштабе образца могут наблюдаться области, отличные по морфологии ямок травления, друг относительно друга

В четвертой главе оценены масштабы различий в сопротивлении монокристаллов разрушению и факторы, лимитирующие корректность его определения.

Согласно ГОСТ 9450–76 шероховатость исследуемого образца (R_a) должна быть не грубее $0,32 \text{ мкм}$. Однако при шероховатости более $0,1 \text{ мкм}$ нередко наблюдается нарушение геометрии поверхностного слоя (например, после дисковой резки), образование которого сопутствует появлению нечеткого контура отпечатка при индентировании, в частности, при испытании на вязкость разрушения и ошибок в его измерении. Так, на пластинах InSb (100), полированных в травителе CP-4, трещины могут возникать даже при нагрузке на индентор 25 г , тогда как на необработанных после резки пластинах трещины не образуются даже при нагрузке 1000 г , что хорошо согласуется с требованиями к подготовке поверхности керамических образцов, регламентируемыми ASTM C 1327. В случае же монокристаллов группы $A^{III}B^V$ зачастую не удастся избежать возникновения трещин при воздействии индентора на поверхность пластин. При этом трещины идут как от вершин отпечатка – непосредственно по плоскостям скола $\{110\}$, так и от его граней в направлении $[100]$ даже при малой нагрузке на индентор (10 г) – рисунок 6.



а – схема классификации; б – асимметричная $(01\bar{1})$ трещина; в – асимметричная $\{100\}$ трещина;
 Рисунок 6 – Трещины, возникающие в процессе микроиндентирования GaAs (100) при нагрузке 10 г

Согласно [7] трещины L , идущие в направлениях $[100]$, представляют собой трещины Палмквиста (радиальные), распространяющиеся по плоскостям скола $\{110\}$, наклоненных к поверхности пластины под углом 45° . В свою очередь, трещины, распространяющиеся по плоскостям скола (медианные), представляют собой полукруг или дугу в зависимости от симметрии распространения.

Установлено, что при низкой нагрузке на индентор на поверхности пластины в зависимости от выбора области исследования могут возникать трещины различной морфологии. Так, например, при нагрузке 10 г при микроиндентировании с шагом ~ 60 мкм (в зависимости от размеров отпечатка и трещин), на соседних отпечатках могут возникать принципиально разные системы трещины – As_1, As_2, L_2 и $As_1, As_2, L_1, L_2, L_3, L_4$, соответственно; при нагрузке 25 г с шагом ~ 90 мкм – $Ga_1, As_1, As_2, L_1, L_2, L_3$ и As_1, L_1, L_3 , соответственно. При этом распространение радиальных трещин может сдерживать развитие трещин по грани нелетучего компонента (рисунок 7).

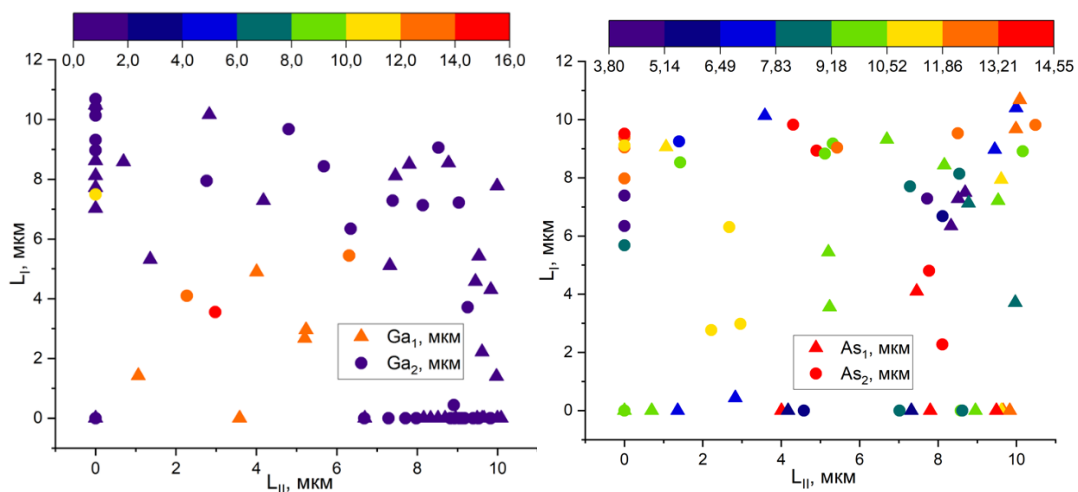


Рисунок 7 – Соотношение длин медианных трещин и радиальных трещин L_i при нагрузке на индентор 25 г

С увеличением нагрузки на индентор увеличивается как число возникающих на поверхности монокристалла трещин, так и их длина в сравнении с размером отпечатка (рисунок 8), а также происходит искажение профиля отпечатка – изменяется соотношение его площади и периметра (рисунок 9).

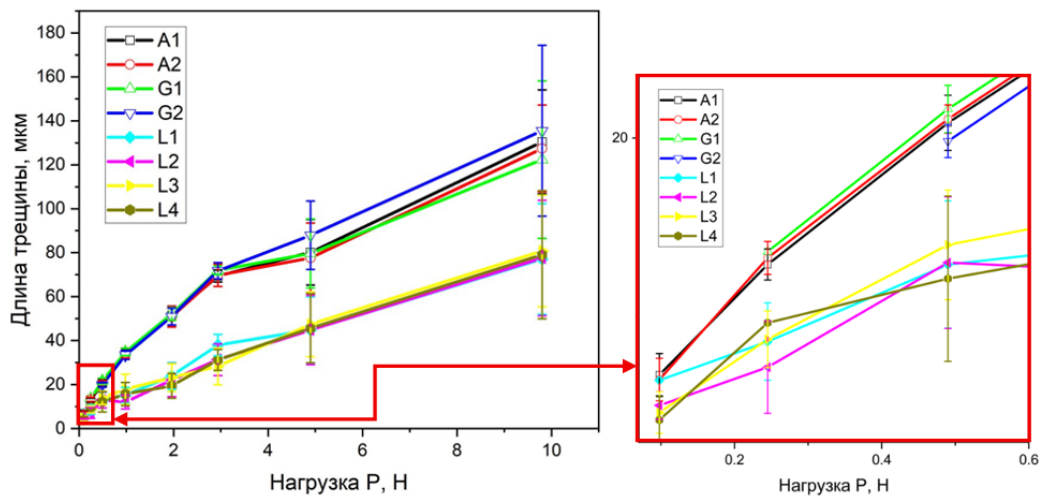


Рисунок 8 – Соотношение средних длин трещин и нагрузки на индентор

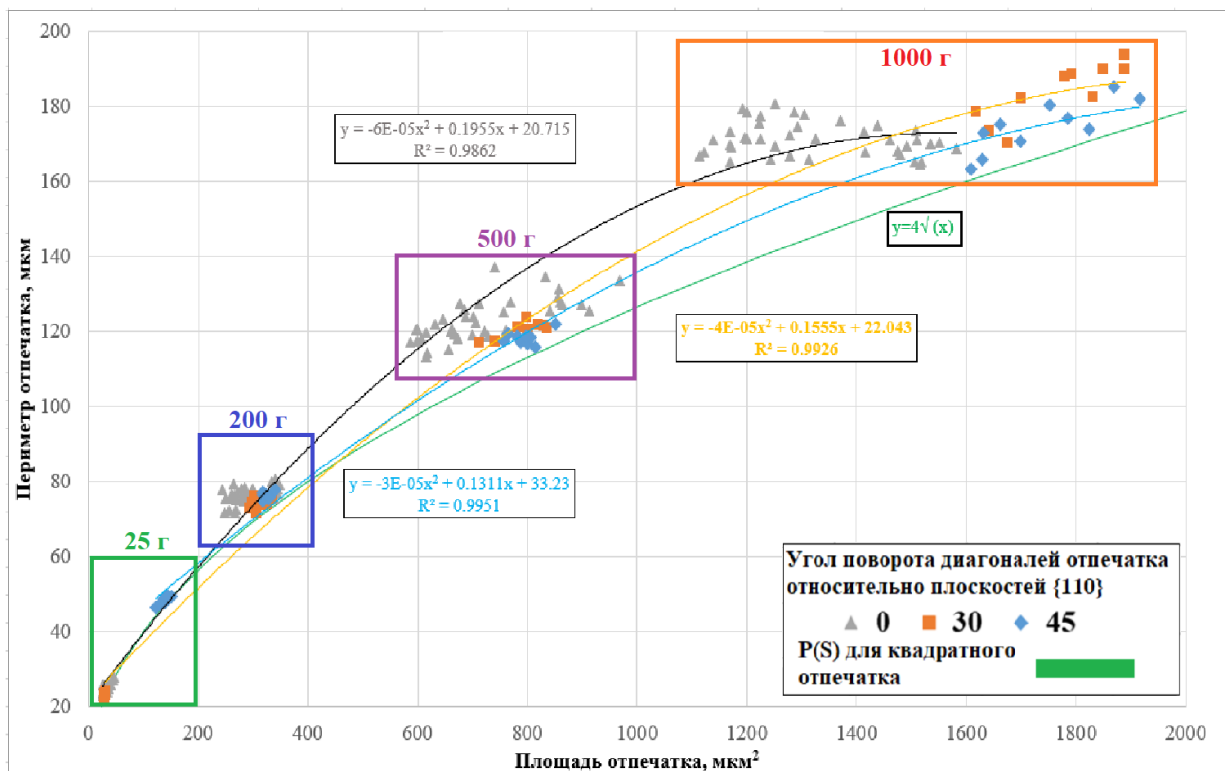


Рисунок 9 – Изменение геометрии отпечатка в зависимости от величины нагрузки при измерении твердости по Виккерсу и ориентации индентора относительно плоскостей скола {110}.

Поворот диагоналей индентора относительно плоскостей скола $\{110\}$ при одинаковом кратном изменении координат S и P сопряжен с нарушением неизменности самоподобия аппроксимирующих кривых, что наиболее отчетливо прослеживается при низких (25 г) и высоких (1 кг) нагрузках и может свидетельствовать о различии в механизме деформации. В предельном случае, когда диагонали индентора расположены по плоскостям $\{100\}$ наиболее активно идет распространение радиальных трещин под углом 45° к поверхности монокристалла, при этом образование медианных трещин затруднено. В координатах «площадь отпечатка S – его периметр P » при нагрузке 1 кг хорошо видно, как изменяется геометрия отпечатка в зависимости от характера распространения трещин – при сопоставимом периметре, отпечатки, полученные при повороте диагоналей относительно граней A_s , G_a обладают большей площадью, что свидетельствует о различной релаксации напряженного состояния. Данный факт хорошо согласуется с гипотезой о том, что трещины, распространяющиеся в направлениях $\langle 100 \rangle$ - неглубоки, тогда как медианные трещины, чье развитие происходит по плоскостям скола, проникают вглубь материала (их глубина h сопоставимы с их длиной l), а, следовательно, их образование и распространение сопряжено с большей релаксацией напряженного состояния.

Это необходимо учитывать на практике, при разделении гетероструктуры на чипы, возникновение радиальных трещин, одна из причин отбраковки заготовки [7]. Полученные результаты иллюстрируют важность прецизионного нанесения плоскостей базового среза по плоскостям скола $\{110\}$, выступающими, помимо прочего, ориентиром при разделении пластин. В свою очередь, вероятность неконтролируемого хрупкого разрушения с образованием дефектов (слияния трещин, сколов и др.) непосредственно связана с точностью кристаллографической ориентации режущего инструмента.

В пятой главе оценены границы применимости оптического метода, предназначенного для определения концентрации свободных носителей по спектрам отражения в средней и дальней инфракрасной области спектра. Построены градуировочные кривые, проведено сопоставление результатов с данными, получаемыми традиционным и нормативно регламентируемым методом Холла (Ван-Дер-Пау).

Одним из важнейших параметров материалов электронной техники является концентрация свободных носителей заряда (КСНЗ). Для ее нахождения обычно используют гальваномагнитные измерения, в первую очередь, эффект Холла в традиционной шестиконтактной, либо четырехконтактной геометрии измерения (метод Ван дер Пау). Принципиальная особенность всех этих методов заключается в необходимости нанесения на образец омических контактов, что, во-первых, в ряде

случаев является сложной технической задачей, а во-вторых, предполагает некое воздействие на образец (например, локальный разогрев приконтактной области) [8]. Оптические методы в отличие от электрических не требуют нанесения контактов и не разрушают образец в процессе проведения измерений.

Оптические методы выгодно отличаются от электрофизических еще и тем, что их локальность определяется диаметром светового пятна (в нашем случае ≈ 4 мм). Перемещая исследуемый образец (пластину) относительно светового пучка, можно определить значение КСНЗ в разных точках, что принципиально необходимо для исследования распределения КСНЗ по площади пластины – рисунок 10.

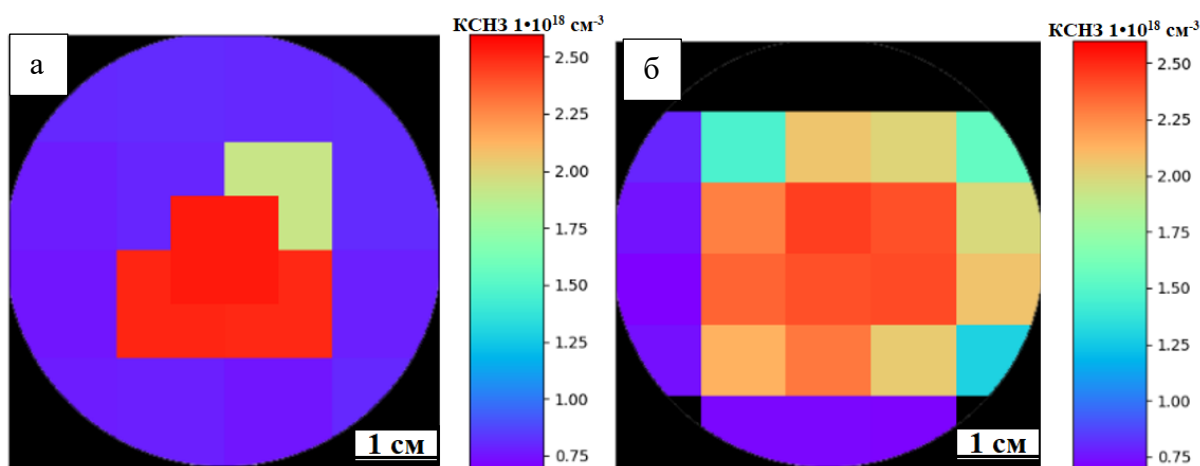
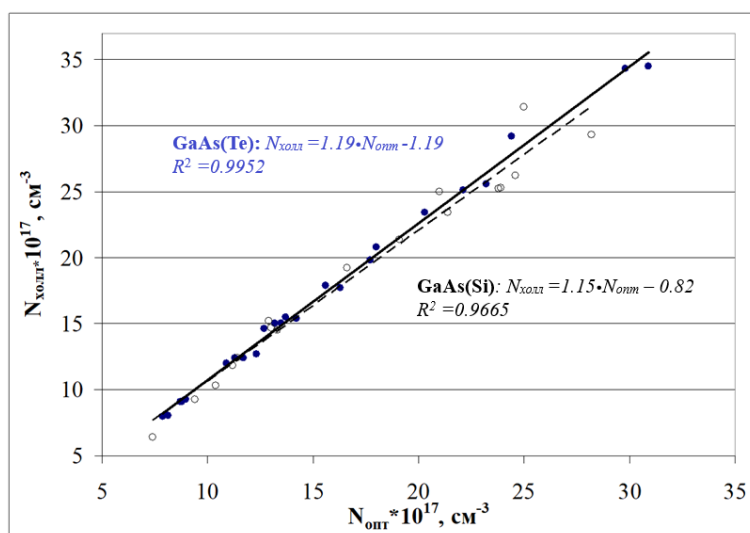


Рисунок 10 – Концентрационная неоднородность в монокристалле InSb [111]

а – начало; б – конец

Необходимо отметить, что оптические измерения позволяют получить информацию, относящуюся к приповерхностному слою образца, тогда как холловские – ко всему его объёму. Если принять допущение, что в качестве приповерхностного выступает скин-слой, то его толщину можно рассчитать. Учитывая, что толщина скин-слоя – это расстояние, на котором интенсивность электромагнитной волны убывает в « e » = 2,71 раза (основание натурального логарифма), можно утверждать, что толщина приповерхностного слоя материалов $A^{III}B^V$ составляет ~ 1 мкм. Так для образца n-GaAs с $N = 1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($v_+ = 390 \text{ см}^{-1}$) и $\mu = 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ толщина скин-слоя составляет 0,69 мкм [8].

Исходя из изложенного выше, можно предположить, что значения N_{opt} и $N_{холл}$ могут отличаться друг от друга. Так, значения холловской концентрации превышают аналогичные значения оптической концентрации для n-GaAs, когда как n-InSb, n-InAs наблюдается обратная картина. При этом данная закономерность не определяется природой легирующей примеси. На рисунке 11 представлены экспериментальные данные ($N_{холл}$ и N_{opt}) для образцов GaAs, легированных теллуром и кремнием.



● - GaAs, легированный Te; ○ - GaAs, легированный Si.

Рисунок 11 – Значения $N_{\text{холл}}$ и $N_{\text{опт}}$ для монокристаллов GaAs. Темные кружки – образцы, легированные теллуром; светлые – кремнием.

Показано, что «наборы» экспериментальных точек мало отличаются между собой. То же самое относится и к их линейным аппроксимациям. Иначе говоря, никакой принципиальной разницы в поведении легирующих примесей теллура и кремния применительно к исследованным образцам не наблюдается.

Нижний предел диапазона значений КСНЗ, определяемых оптическим методом, зависит от конкретного спектрального прибора, используемого для проведения измерений. В нашем случае это был фурье-спектрометр Tensor-27 ($\nu_{\text{мин}} = 340 \text{ см}^{-1}$). В таблице 1 представлены минимальные значения КСНЗ для различных полупроводниковых материалов, которые можно получить, используя упомянутый прибор.

Таблица 1 – Минимальные значения концентрации свободных носителей заряда, определяемые оптическим методом в интервале волновых чисел от 350 до 1500 см^{-1} .

Материал	Лигатура	Тип проводимости	Минимальное значение КСНЗ, $\cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
GaAs	Te, Si	n	7,7
	Zn	p (тяжелые дырки)	40,0
InSb	Te	n	7,0
	Ge	p (тяжелый дырки)	74,0

Анализ градуировочных кривых показал, что в случае, когда не учитывается плазмон-фононное взаимодействие, значение КСНЗ определяется с заметной погрешностью. Так, максимальное расхождение результатов определения КСНЗ с учетом плазмон-фононного взаимодействия и без него составило для n-InSb и GaAs 30 и 20%, соответственно, тогда как для n-InAs – 10%

В 6 главе приведены результаты исследования влияния технологических параметров на развитие канальной неоднородности в монокристаллах InSb. Проведен ретроспективный анализ базы данных производственного контроля процесса выращивания монокристаллов GaAs. Показано, в частности, что гипотеза о нормальном распределении значений параметров противоречит наблюдениям.

Возникновение в монокристаллах группы $A^{III}B^V$ канальной неоднородности (эффекта грани - facet effect), оказывающей в первую очередь негативное влияние на их однородность, определяет также и широкий исследовательский интерес, в виду возможности наглядного отображения влияния варьирования параметров процесса на параметры материала [9]. Так, образование плоского фронта кристаллизации за счет снижения скорости вращения тигля с расплавом приводит к увеличению канала в монокристаллах InSb до размеров кристалла, однако в ходе дальнейшего роста происходит изменение морфологии канала – переход его на периферию слитка (рисунок 12). Интересно, что при разрастании канала до размеров монокристалла InSb за счет изменения соотношения его массы к массе расплава в стационарных динамических условиях ($W_3, V_3, W_T - \text{const}$), независимо от конструкционных особенностей теплового узла ростовой печи аналогичной картины не наблюдается – канал не вырождается в сегменты на периферии слитка.

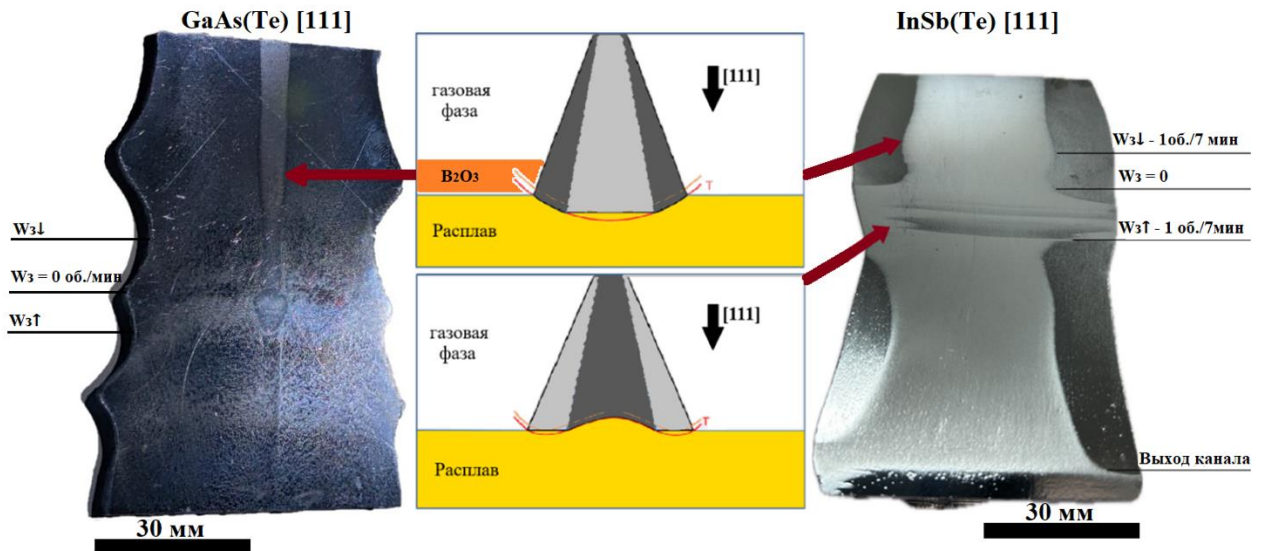


Рисунок 12 – Развитие канальной неоднородности в InSb и GaAs в зависимости от изменения динамических параметров процесса выращивания (в пределах поля допуска)

Установлено, что снижение скорости вращения тигля с расплавом и увеличение скорости вращения затравочного кристалла независимо от конструкции теплового узла (количества экранов) приводит к спрямлению фронта кристаллизации – разрастанию канала. Однако это также приводит к повышенной плотности дислокаций в начале монокристаллов InSb с $5 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^3$ см⁻², что наиболее вероятно вызвано температурной и химической неоднородностью расплава. Увеличение же скорости вытягивания монокристалла ($V_3 \uparrow$) приводит к выпуклому (в расплав) фронту кристаллизации, сдерживающему разрастание канала, а также к росту плотности дислокаций в InSb с $5 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^3$ см⁻². В свою очередь, снижение тока на нагревателе позволяет снизить плотность дислокаций с $1 \cdot 10^3$ см⁻² до $5 \cdot 10^2$ и лимитировать развитие канальной неоднородности.

Понимание общих закономерностей влияния параметров процесса на параметры монокристаллов InSb, являющегося «модельным» материалом, позволило перейти к решению более сложной задачи – выявлению критических параметров технологии, определяющих качество монокристаллов GaAs, выращенных методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава. Наличие флюса и кратно большая температура плавления определяют необходимость применения инструментов ретроспективного анализ баз данных производственного контроля.

Корреляционный анализ показал, что в парах «технологические факторы-параметры качества» - теснота взаимосвязи слабая ($|r_{xy}| < 0,3$), исключая влияние V_T , $T_{он}$, W_T , на плотность дислокаций в начале (0,37, 0,41, 0,42 соответственно) и $I_{фн}$ (-0,32) на подвижность свободных носителей заряда в конце монокристалла, соответствовало

умеренной силе связи. Такой результат может быть следствием совместного влияния температурных и динамических параметров на уровень качества и брака, что обычно описывают уравнением линейной регрессии $\gamma_i(\xi_k)$. Прогноз плотности дислокаций (N_d) и подвижности свободных носителей заряда (μ) относительно температурных и динамических параметров процесса выращивания монокристалла GaAs - $W_T, V_T, W_3, V_3, T_{он}, I_{фн}$ в рамках регрессионной модели выявил высокое расхождение фактических и прогнозируемых результатов (рисунок 13) - коэффициент корреляции R варьировался в диапазоне 0,23...0,47.

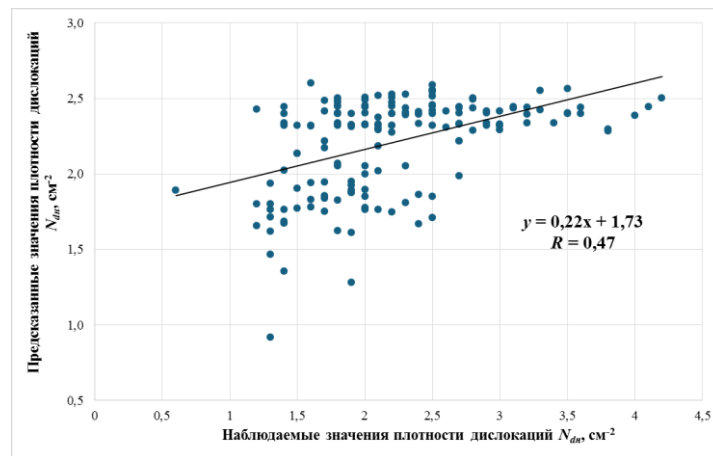


Рисунок 13 – Соответствие наблюдаемых и предсказанных значений плотности дислокаций

Одним из условий выполнения регрессии является соответствие вида распределения управляющих параметров нормальному закону. Однако в нашем случае распределения значений W_3 и $T_{он}$ являются бимодальными и имеют две выраженные моды в интервалах 988...1078; 1257...1347 °C и 11,6...12,6; 14,8...15,8 об/мин (рисунок 6.4). Для распределения значений V_3, V_T была характерна левосторонняя асимметрия A_s (-5,4 и -2,86) при остром его пике ($E_s = 46,99$ и 15,62), тогда как для величин $W_T, I_{фн}$ - правосторонняя (1,26 и 0,87) и значения коэффициента эксцесса E_s (1,11 и 0,87) соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается и при анализе распределения значений показателей качества монокристалла GaAs: значения коэффициентов асимметрии и эксцесса для μ и N_d составили 1,31...2,06 и 0,39...0,70; 11,67...14,26 и -0,33...0,34 соответственно. И если для характеристики качества для $N_{дк}$ гипотеза о нормальном распределении не отвергается (при $A_s=0,39 < A_{скр} = 0,48$, с риском $\alpha < 0,01$) [Мэлниченко], однако нередко это отражает симметричность распределения значений, но не всегда - соответствие нормальному закону

В нашем случае применение непараметрического критерия Смирнова показало, что распределение значений плотности дислокаций в конце монокристаллов GaAs подчиняется нормально закону – $t_{\text{эсп}} = 0,1$ при $t_{\text{табл}} = 0,3$ и риске $\alpha < 0,001$. В этой связи может быть полезно определение влияния технологических параметров на качество продукции, оцениваемой по совокупности значений её характеристик на верхнем и нижнем пределах их распределений (хвосты соответствующих гистограмм распределения (рисунок 14)).

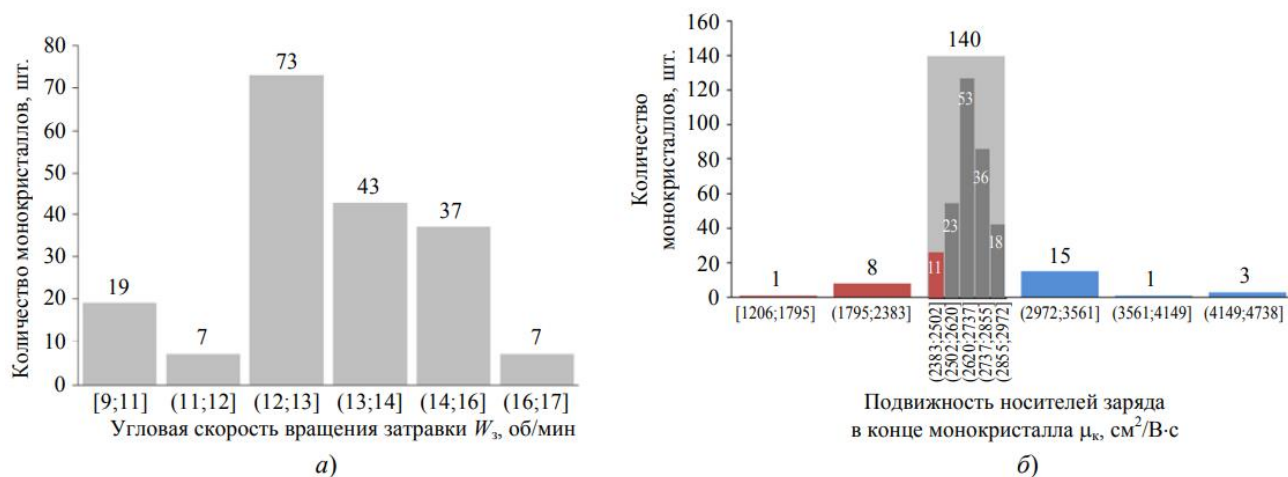
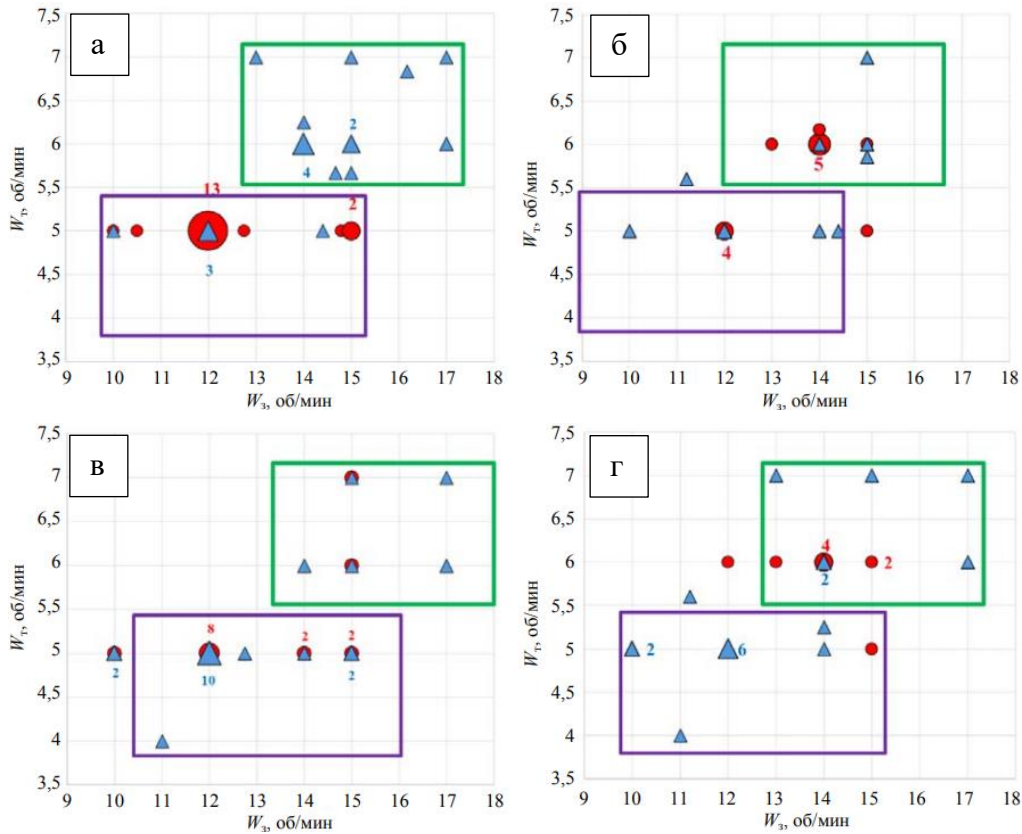


Рисунок 14 - Гистограммы распределений скорости вращения тигля (а), а также подвижности свободных носителей заряда в конце (б) монокристалла GaAs

Оценку совместного влияния параметров процесса на предельные значения характеристик качества материала проводили на основе поиска и разделения «плотных» облаков точек при отображении зависимости $\gamma_i(\xi_k)$ на разные плоскости $\xi_k-\xi_m$. При выборе оптимальной плоскости $\xi_k-\xi_m$ учитывали действующие физические закономерности. В частности, для снижения уровня напряжений и улучшения дислокационной структуры GaAs необходимо снижение неоднородности теплового поля (снижение осевого $\nabla T_o \downarrow$ и радиального $\nabla T_r \downarrow$ градиентов температур), - спрямление фронта кристаллизации. К более плоскому фронту кристаллизации и ярко выраженной огранке монокристалла приводит также повышение скорости вращения заправки W_3 и снижение скорости вращения тигля W_T (рисунок 15).



▲ - $N_{dk} < 1,4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$; $N_{dk} < 1,8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$; ● - $N_{dk} > 3,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$; $N_{dk} > 6,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$; ▲ - $\mu_n > 3437 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; $\mu_n > 2972 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ● - $\mu_n < 2992 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; $\mu_n < 2502 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$

Рисунок 15 – Совместное влияние скоростей вращения тигля с расплавом W_T и затравки W_3 на плотность дислокаций (N_d) и подвижность свободных носителей заряда (μ) в начале (а,б) и в конце (в,г) монокристалла GaAs соответственно

Установлено, что снижение скорости вращения тигля с расплавом ниже 5 об/мин закономерно (за счет снижения его конвективного перемешивания), привело к увеличению количества структурных несовершенств и снижению подвижности свободных носителей заряда. Скомпенсировать влияние такого возмущения на подвижность свободных носителей μ_n оказалось возможным за счет установления следующих температурных и динамических условий – $T_{он} > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_{фн} > 90 \text{ А}$, $W_3 > 14 \text{ об/мин}$, а на $\mu_n N_{dk}$ при скорости вращения затравки $< 15 \text{ об/мин}$. В свою очередь, эффект, связанный с повышением плотности дислокаций N_{dk} при пониженной скорости вращения затравки ($W_3 < 17 \text{ об/мин}$), был нивелирован изменением величины соотношения $T_{он}/I_{фн}$ с 10,69 до 10,58 $^\circ\text{C}/\text{А}$, например, за счет повышения тока на фоновом нагревателе, что вероятно связано с изменением осевого радиального градиента на фронте кристаллизации.

Выводы

1. Для панорамных изображений ямок травления в 256 оттенках серого в единых координатах из сопоставления распределений значений интенсивности яркости пикселей (в градациях серого), соответствующих ямкам травления и фону (с учетом различий в яркости ячеек панорамы и её каркаса – стык смежных кадров) выявлен критерий перевода изображения в бинарное – точки пересечения гистограмм яркости однотипных элементов изображения. Из статистики распределения площадей темных объектов - порог фильтрации шумов.

2. Для оценки неоднородности размещения ямок травления на панорамном изображении использовано его разбиение по методу Вороного, с последующей оценкой статистики распределения (по величинам коэффициентов асимметрии и эксцесса) расстояний между темными объектами (центрами полиэдров Вороного) и числа ближайших соседей. Показано, что для получения воспроизводимых результатов цифровых измерений изображений ямок травления (геометрии объектов, их размещения) необходимо накопление представительного объема измерений.

3. Установлено, что при воздействии индентора на поверхность монокристалла GaAs:

- в первую очередь образуются трещины по грани летучего компонента. Для образования системы трещин по плоскостям скола $\{110\}$ с минимальным риском неконтролируемого хрупкого разрушения необходим прецизионный подбор нагрузки;

- поворот главных диагоналей индентора относительно плоскостей скола $\{110\}$ приводит к активному развитию радиальных трещин в направлениях $\langle 100 \rangle$. Их слияния сопряжено с риском образования сколов.

4. Оценены значения концентрации свободных носителей заряда, рассчитываемые по спектрам отражения в интервале волновых числе от 350 см^{-1} до 1500 см^{-1} .

5. Оптические и электрофизические измерения концентрации электронов проводимости образцов n-GaAs, легированных теллуром и кремнием не выявили влияния природы примесей на определение концентрации свободных носителей зарядов.

6. Установлено, что распределение значений параметров технологии выращивания монокристаллов GaAs методом Чохральского и его продукта, не подчиняются нормальному закону (за исключением распределения значений плотности дислокаций в конце монокристаллов GaAs – в соответствии с критерием Смирнова $t_{\text{эсп}} = 0,1 < t_{\text{табл}} = 0,3$ с риском $\alpha < 0,001$), в связи с чем, закономерно наблюдалось существенное расхождение между фактическими и прогнозируемыми в рамках регрессионной модели результатами (коэффициент корреляции $R = 0,23 \dots 0,47$).

7. Подтверждена эффективность приемов когнитивной графики для выявления критических параметров технологии (и зон их риска в пределах поля допуска), что было использовано при составлении блок-схемы сценариев прохождения процесса выращивания монокристаллов GaAs. Её наличие - основа для корректировки технологии выращивания с целью повышения качества монокристаллов GaAs.

Список использованных источников

1. Л.П. Ануфриев, С.В. Бордусов, Л.И. Гурский и др. Технология интегральной электроники: учебное пособие // «Интегралполиграф», - Минск – 2009 г. – с.350
2. Полищук А. Полупроводниковые материалы и приборы для жестких условий эксплуатации //Современная электроника. – 2006. – №. 4. – С. 20
3. Sangwal K. Etching of crystals: theory, experiment and application. – Elsevier, 2012.
4. Ченцов Н. Н. Статистические решающие правила и оптимальные выводы. М.: – 1972. 520с.
5. Соколовская Э.А., Кудря А.В., Пережогин В.Ю., Танг В.Ф., Кодиров Д.Ф., Сергеев М.И. Возможности цифровизации измерений в металловедении для внесения в оценку структур и разрушения количественной меры. *Металлург.* 2022. № 7. С. 48-57
6. Кудря А. В., Соколовская Э.А., Нинь Л.Х., Траченко В.А., Скородумов С.В., Папина К.Б., Чыонг Ч.Х Оценка строения изломов и структур в конструкционных сталях с использованием компьютеризированных процедур //Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2015. – №. 4. – С. 44-52
7. Pouvreau C. Indentation Fracture of Gallium Arsenide: diss. – Verlag nicht ermittelbar, 2007. – p. 167
8. Komarovskiy N. Yu., Belov A.G, Kladova E. I., Knyazev S. N., Molodtsova E.V., Parfenteva I.B., Trofimov A.A. Determination of electron concentration by IR reflection spectra in n-GaAs samples doped with tellurium and silicon //Applied physics. – 2023. – №.6. – С. 54
9. Gray N. W. et al. Interface and facet control during Czochralski growth of (111) InSb crystals for cost reduction and yield improvement of IR focal plane array substrates //Infrared Sensors, Devices, and Applications IV. – SPIE, 2014. – Т. 9220. – С. 19-30.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Комаровский Н. Ю. и др. Определение концентрации электронов по спектрам ИК-отражения в образцах n-GaAs, легированных теллуром и кремнием //Applied Physics. – 2023. – №. 6. – С. 54. (Komarovskiy N. Yu., Belov A.G, Kladova E. I.,

Knyazev S. N., Molodtsova E.V., Parfenteva I.B., Trofimov A.A. Determination of electron concentration by IR reflection spectra in n-GaAs samples doped with tellurium and silicon //Applied physics. – 2023. – №.6. – С. 54. DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-54-59)

2. Комаровский Н. Ю. и др. Определение критерия морфологической классификации ямок травления, образующихся в монокристаллах InSb, выращенных методом чохральского в кристаллографическом направлении [111] и легированных теллуром //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – №. 7. – С. 32-39. (Komarovskiy N.Yu., Zhuravlev E.O., Molodtsova E.V., Kudrya A.V., Kozlov R.Yu., Belov A.G., Kormilitsina S.S. Determination of the criterion for the morphological classification of etching pits formed in InSb single crystals grown by the Czochralski method in the crystallographic direction [111] and doped with tellurium. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2024;90(7):32-39 <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-32-39>)

3. Комаровский Н. Ю. и др. Исследование зависимости прочностных характеристик монокристаллического InSb от кристаллографической ориентации и условий роста //Прикладная физика. – 2023. – Т. 3. – С. 63-72. (Komarovskii, N.Y., Molodtsova, E.V., Trofimov, A.A. et al. Investigation of the Strength Properties of Single-Crystal InSb Depending on Crystallographic Orientation and Growth Conditions. J. Commun. Technol. Electron. 68 (Suppl 2), S157–S162 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1064226923140097>)

4. Комаровский Н. Ю. и др. Метрологическое обеспечение цифровых измерений изображений неоднородности ямок травления в монокристаллах GaAs //Прикладная физика. – 2025. – №. 4. – С. 59. (N. Y. Komarovskiy, S. N. Knyazev, E. A. Sokolovskaya, A. V. Kudrya, A. S. Sukhanova, V. E. Antonova, E. V. Molodtsova Metrological support of digital measurements of images of etch pit inhomogeneity in GaAs single crystals // Applied physics. 2025. №4 DOI: 10.51368/1996-0948-2025-4-59-67)

5. Комаровский Н. Ю. и др. Измерение масштабов неоднородности размещения дислокационных ямок травления на цифровых изображениях монокристаллов GaAs //Прикладная физика. – 2025. – №. 5. – С. 85. (N. Y. Komarovskiy, S. N. Knyazev, E. A. Sokolovskaya, A. V. Kudrya, A. S. Sukhanova, V. E. Antonova, E. V. Molodtsova Measurement of the scales of inhomogeneity in the placement of etch dislocation holes in digital images of GaAs single crystals // Applied physics. 2025. №5 DOI: 10.51368/2949-561X-2025-5-71-78)

6. Комаровский Н. Ю. и др. Анализ данных производственного контроля для управления качеством монокристаллов GaAs //Прикладная физика. – 2025. – №. 6. – С. 14. (N. Y. Komarovskiy, S. N. Knyazev, A. A. Trofimov, E. A. Savinykh, E. A. Sokolovskaya, A. V. Kudrya Application of retrospective analysis of production control databases for quality

control of GaAs single crystals// Applied physics. 2025. №6 DOI: 10.51368/1996-0948-2025-6-14-20)

Список основных тезисов конференции по теме диссертации

1. Князев С.Н., Комаровский Н.Ю., Чернышова Е.В., Кудря А.В. Трещиностойкость монокристаллов GaAs, легированных теллуром // XI-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур. – 2023. – с.160
2. Комаровский Н.Ю., Князев С.Н., Кудря А.В., Молодцова Е.В., Ющук В.В. Оценка возможностей цифровой световой микроскопии в рамках аттестации качества полупроводниковых материалов группы $A^{III}B^V$ //Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение». – 2022. – с. 141
3. Князев С.Н., Комаровский Н.Ю., Тихонов Д.А., Молодцова Е.В. Проблемы концентрационной и структурной неоднородности в монокристаллах группы $A^{III}B^V$ //Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение». – 2024. – с. 285
4. Комаровский Н.Ю. К вопросу об управлении качеством полупроводниковых материалов на основе анализа баз данных производственного контроля //Научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов НПО «Орион». – 2026 г. – с. 89
5. Савиных Е.А., Тихонов Д.А., Князев С.Н., Комаровский Н.Ю., Кудря А.В. К вопросу о вязкости разрушения монокристаллического GaAs //Научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов НПО «Орион». – 2026 г. – с. 137
6. Комаровский Н.Ю., Князев С.Н., Чернышова Е.В., Кудря А.В. К вопросу о структурной неоднородности монокристаллов GaAs // Научно-техническая конференция АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника-2023». – 2023.г – с. 36
7. Комаровский Н.Ю., Князев С.Н., Козлов Р.Ю., Кудря А.В. О возможности цифровой обработки изображений в рамках аттестации качества монокристаллов GaAs // 14 Международная Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «Мокеровские чтения». – 2023. - 136