

用固溶强化模型计算 InP 中等价 电子杂质对位错的钉扎力*

叶式中 杨保华

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1986年11月27日收到

本文根据固溶强化模型, 考虑了等价电子杂质在 InP 单晶中的溶解度以及掺入杂质与基质原子之间共价半径之差引起的弹性失配, 计算了这些杂质在 InP 中对位错的钉扎力可达 $10^9 \sim 10^{10}$ 达因/厘米², 从而很好地解释了等价电子杂质降低位错密度的作用。

主题词: InP, 等电子杂质, 固溶强化, 钉扎力

一、引言

InP 单晶广泛地用于光电器件和微波器件, 材料的完整性对器件的特性有重要的影响。长期以来, InP 单晶中的位错密度通常在 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。已知在晶体中掺入某些杂质可以大大降低位错密度, 在掺 Zn 和掺 S 的 InP 晶体中, 当掺杂浓度大于 10^{18} cm^{-3} 时可得到无位错单晶^[1,2]。近来一些作者研究了掺等价电子杂质来降低 InP 中的位错密度^[3-7], 从而解决了纯度、掺 Sn、掺 Fe 等杂质的 InP 单晶中位错密度高的问题。除 InP 外, GaAs 以及其他晶体也有同样现象, 人们称此为“杂质效应”。由于这些实验结果而产生了关于杂质效应的种种解释。Y. Seki^[1,2] 提出了单键能模型, S. Mahajan^[6] 提出了沉淀硬化模型, 正如后面要讨论的, 这两种模型不能很好地解释掺等价电子杂质 InP 单晶降低位错密度的实验结果。Kirkby^[7] 和 H. Ehrenreich 等^[8] 用固溶强化模型解释了 GaAs 中掺入等价电子杂质对位错的钉扎作用。

本文从点缺陷与位错的相互作用, 根据固溶强化模型, 结合等价电子杂质的特点, 考虑了这些杂质在晶体中的溶解度以及掺入杂质与基质原子之间由于共价半径之差而引起的弹性失配, 计算了由此而产生的对位错的钉扎力来解释等价电子杂质降低 InP 单晶中位错密度的实验结果。

二、等价电子杂质对位错密度的影响

影响晶体位错密度的因素很多, 在 LEC 法制备单晶的过程中, 不可避免地存在较高

* 国家自然科学基金资助课题。

的温度梯度，从而在晶体中产生热应力，当该应力超过晶体的临界屈服应力时，就会在晶体中产生位错，并在晶体中传播和增殖。这是位错产生最主要的原因。未掺杂 InP 单晶在(111)面上位错的分布为“W”型^[9]，且具有星状结构，这和 A. S. Jordan^[10] 计算的热应力分布是一致的，说明这些位错是由热应力引起的与{111}〈110〉滑移系有关的滑移位错。掺 Sn 的 n 型单晶及掺 Fe 的半绝缘单晶也有这种结果。当晶体中掺入某些杂质时可以提高晶体的屈服应力。实验证明，在这些材料中掺入 10^{19} — 10^{20} cm^{-3} 的等价电子杂质，例如 Ga、Sb 等杂质，就会改变位错的这种“W”型分布，可得到无位错或低位错且分布较均匀的单晶，并且载流子浓度可以按需要加以控制，并不限于载流子浓度为 10^{18} cm^{-3} ^[11]。表 1 列出了我们在 InP 中掺等价电子杂质所得的结果，可以看出等价电子杂质对位错密度的影响。

表 1 等价电子杂质对位错密度的影响

掺杂元素	晶体中等电子杂质的浓度 (cm^{-3})	位错密度 (cm^{-2})	载流子浓度 (cm^{-3})
未掺杂	0	10^4 — 10^8	1.1×10^{16}
Sn	0	10^4 — 10^8	5×10^{18}
Fe	0	10^4 — 10^8	10^7 — 10^{10}
Ga	$> 10^{19}$	~ 0	1.6×10^{14}
Sb	1×10^{20}	$\sim 10^2$	1.2×10^{16}
As	$9 \times 10^{20}**$	$n \times 10^3$	1.8×10^{16}
Ga 和 Sn	$> 10^{19}$	$(5-6) \times 10^3$	10^{17} — 10^{18}
Sb 和 Sn	$> 5 \times 10^{19}$	$(1-2) \times 10^3$	10^{17} — 10^{18}
Ga 和 Fe	$> 10^{19}$	$n \times 10^3$	10^7 — 10^{10}
Sb 和 Fe	$> 5 \times 10^{19}$	$n \times 10^3$	10^7 — 10^{10}

* 晶体中含 Fe 浓度 $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，深受主补偿而成为半绝缘体。

** InP 熔体中的 As 浓度。

三、等价电子杂质与位错间的互作用

杂质与位错之间存在弹性相互作用、电相互作用及化学相互作用等。一般来说，杂质与位错之间最主要的相互作用是通过各自弹性应变场产生的。等价电子杂质与 II、IV、VI 族施主或受主杂质相比有一些特点：等价电子杂质在 InP 中的溶解度远比 II、IV、VII 族元素大；等价电子杂质与所替代的基质原子的共价半径之差较大；另外等价电子杂质取代基质原子后为电中性，电相互作用可以忽略。根据这些特点，InP 中掺入等价电子杂质使它们与位错的弹性相互作用明显加强。

Cottrell^[12] 首先提出溶质原子与位错的弹性相互作用，用半径 R_0 的溶质原子代替半径为 R 的溶剂原子，由于两种原子的共价半径不同，使晶格发生形变，设由溶质原子的加入引起的应变能为 W_1 ，该应力场受到位错应力场的影响（只与刃型位错的流体静压分量有相互作用），应变能将变为 W_2 ，其增量 $\Delta W = W_2 - W_1$ 即为溶质原子与位错的相互作用能。利用弹性力学的知识并作如下假设即可求出相互作用能的表达式，这些基本假设

是：1. 晶体在弹性上为各向同性，可用线性弹性理论求解；2. 把溶质原子视为球状夹杂且溶质原子和基体具有相同的弹性常数；3. 把位错看作长直线。

设溶质原子中心为 O 点，表面上任一点为 P ，半径为 R ，在应力场 σ_{ij} 的作用下，在 P 点沿矢径 R 作用的正应力为

$$\sigma_{RR} = l_{Rx}^2 \sigma_{xx} + l_{Ry}^2 \sigma_{yy} + l_{Rs}^2 \sigma_{zz} + 2l_{Rx}l_{Ry}\sigma_{xy} + 2l_{Ry}l_{Rs}\sigma_{yz} + 2l_{Rx}l_{Rs}\sigma_{xz} \quad (1)$$

其中方向余弦 $l_{Rx} = \sin\theta \sin\phi$, $l_{Ry} = \cos\theta$, $l_{Rs} = \sin\theta \cos\phi$ 。作用于 P 点的球面元 $R^2 \sin\theta d\theta d\phi$ 上的张力为 $\sigma_{RR} R^2 \sin\theta d\theta d\phi$ ，用一个溶质原子代替一个溶剂原子引起半径变化为 Rs , $s = \frac{R_0 - R}{R}$ 为失配率。原子表面沿半径位移 Rs 时正应力做的功为

$$\Delta W = - \int_s R s (\sigma_{RR} R^2 \sin\theta) d\theta d\phi = - \frac{4}{3} \pi s R^3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2)$$

把刃型位错的应力公式

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= - \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} y \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} y \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

代入(2)式即得只考虑共价半径之差的相互作用能，溶质在垂直于位错线平面位置上，以极坐标表达式

$$\Delta W = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b_s s R^3 \frac{\sin\theta}{r} = \beta \cdot \frac{\sin\theta}{r} \quad (4)$$

其中 $\beta = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b_s s R^3$ 为相互作用常数。

μ 为切变模量，

b_s 为柏格矢量的刃型分量，

ν 为材料的泊松比，

r, θ 为溶质原子极坐标。

从式(4)中可知， $\theta = 90^\circ$ 时作用能最大， $r = 0$ 时弹性理论将不适用，一般定义 β/b 为最大作用能即

$$\Delta W_{\max} = \beta/b \quad (5)$$

杂质原子与位错的相互作用将改变位错周围的杂质浓度分布，在稳定状态下，即能量处于最低状态，相互作用能必须为负，决定相互作用能符号的只有 $\sin\theta$ 和 s 两个量。当 $s > 0$ 时即对于比溶剂原子大的溶质原子， $\sin\theta$ 必须为负，这时 $\pi < \theta < 2\pi$ ，大的溶质原子必然被吸引到位错下方受膨胀区域；反之当 $s < 0$ 时，对小的溶质原子必然被吸引到位错上方受压缩的区域。位错与杂质依靠这种相互作用可以彼此降低应变能，缓和内应力，因此位错周围常常吸附大量杂质原子，这种位错周围杂质的偏聚称为 Cottrell 气团。对于稀固溶体，在平衡情况下，位错周围杂质浓度服从波耳兹曼分布

$$C = C_0 \exp(-\Delta W/kT) \quad (6)$$

其中 C_0 为距位错远处的杂质浓度。

ΔW 为由上述诸因素决定的总相互作用能。

四、杂质气团对位错的钉扎作用

当具有 Cottrell 气团的位错受到外加应力的作用时，位错若要移动，就会扰乱气团中溶质原子所处的平衡位置，系统的应变能就会升高，这相当于溶质原子对位错产生了一个阻力以与外加的应力相抗衡，所以 Cottrell 气团有钉住位错阻滞位错移动的能力。如果假设杂质气团不动，位错移动距离 r ，那么单位长度总作用能将增加 $W(r)$ ，这将导致单位长度上形变力为 $F = \frac{\partial W}{\partial r}$ ，该力作用到位错上，钉扎它回到原位。最大作用力 $F_{\max} = \frac{\Delta W_{\max}}{b}$ ，位错脱离杂质气团必须克服的应 σ_B ，可按下式计算^[1]

$$F = \sigma_B b L \quad (7)$$

其中 L 为位错线附近杂质原子间距。

现把有关参数计算如下：

b_e ：由于 InP 单晶中滑移系为 $\{111\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ，以 InP 中常见的 $60^\circ \alpha$ 位错为例，具有柏格矢量 $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ ，因溶质原子只与刃型位错有互作用，取其刃型分量 $b_e = 3.6 \text{ \AA}$ 。

C_0 ：通常电活性杂质的溶解度小于 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，而等价电子杂质的溶解度大于 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，对电活性杂质 C_0 取 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，对等电子杂质取 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

表 2 InP 中杂质对位错的钉扎效果

杂质(占位)	共价半径* (\AA)	失配率 (\%)	相互作用常数 (\beta \times 10^{20} 厘米^2 \cdot 达因)	最大作用能 (\Delta E_{\max} eV)	钉扎力 (\sigma_B, 达因/厘米^2)
B(In)	0.88(1.44)	-38.9	3.241	0.562	2.39×10^{10}
N(P)	0.70(1.10)	-36.4	1.352	0.234	2.71×10^9
Ga(In)	1.26(1.44)	-12.5	1.041	0.181	1.69×10^9
Al(In)	1.26(1.44)	-12.5	1.041	0.181	1.69×10^9
Sb(P)	1.36(1.10)	23.6	0.876	0.152	1.27×10^9
As(P)	1.18(1.10)	7.3	0.271	0.047	2.58×10^8
S(P)	1.04(1.10)	-6.0	0.223	0.039	9.52×10^7
Sn(In)	1.40(1.44)	-2.8	0.233	0.040	1.00×10^8
Te(P)	1.32(1.10)	20.0	0.743	0.129	4.54×10^8
Zn(In)	1.31(1.44)	9.0	0.750	0.130	4.61×10^8
Ge(In)	1.22(1.44)	-15.3	1.275	0.221	1.13×10^9

* 共价半径引自[13]

L ：因为位错周围的杂质浓度 $C = C_0 \exp(-\Delta W/kT)$ 杂质浓度与杂质原子间距三次方成反比， $L \approx C^{-\frac{1}{3}}$ ，温度 T 可取 700°C 为杂质凝入温度。

μ 和 ν ：根据 A. S. Jordan^[10] 最近发表的关于 InP 的刚性模量 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 与温度的关系，

$$C_{11}(\text{达因}/\text{厘米}^2) = 1.076 \times 10^{12} - 1.397 \times 10^8 T$$

$$C_{12}(\text{达因}/\text{厘米}^2) = 6.080 \times 10^{11} - 8.344 \times 10^7 T$$

$$C_{44}(\text{达因}/\text{厘米}^2) = 4.233 \times 10^{11} - 4.035 \times 10^7 T$$

可以求得在 700°C 时

$$C_{11} = 9.40 \times 10^{11} (\text{达因}/\text{厘米}^2)$$

$$C_{12} = 5.27 \times 10^{11} (\text{达因}/\text{厘米}^2)$$

$$C_{44} = 3.84 \times 10^{11} (\text{达因}/\text{厘米}^2)$$

各向异性因数

$$H = 2C_{44} + C_{12} - C_{11} = 3.55 \times 10^{11} (\text{达因}/\text{厘米}^2)$$

$$\mu = C_{44} - \frac{1}{5} H = 3.13 \times 10^{11} (\text{达因}/\text{厘米}^2)$$

$$C_{12} = \frac{1}{5} H$$

$$\nu = \frac{2(C_{44} + C_{12} - \frac{2}{5} H)}{2(C_{44} + C_{12})} = 0.296 \approx 0.3$$

按照这些参数把计算结果列成表 2.

五、讨 论

关于掺杂而降低位错密度的杂质效应，一些作者曾讨论过。Y. Seki^[2] 提出单键能模型最易被人接受，该模型认为，位错无论滑移或攀移，必须把价键断开才能在晶体中运动，如果所替代的杂质原子与包围此杂质的四个基体原子之间构成的键能足够大，位错将在杂质处被钉扎。表 3 列出了 InP 单晶中常用杂质的单键能及晶格失配^[3]，可以看出，对 Ga、Sb 这两种常用的等价电子杂质，利用单键能不能很好地解释^[3]，Sb 和 In 构成的单键能虽小，实验证明它对降低 InP 中的位错是十分有效的（见表 1）。

表 3 InP 单晶中常用杂质的单键能和晶格失配率

价 键	Zn-P	In-S	In-Te	Ge-P	In-P	Sn-P	Ga-P	In-Sb	Al-P	B-P	In-N	In-As
键能(千卡/摩)	94.2	68.7	47.0	45.2	46.8	43.5	58.2	37.6	72.8	81.4	85.1	36.0
s %	9.0	-6.0	20.0	-15.3	0	-2.8	-12.5	23.6	-12.5	-38.9	-36.4	7.3

S. Mahajan^[6] 和 G. T. Brown^[14] 曾提出沉淀硬化机理来解释掺 Zn、掺 Ge 的 InP 单晶降低位错密度的原因。即在掺 Zn、掺 Ge 的 InP 单晶中存在细小、弥散、高密度的粒子能使晶体强化，从而增加晶体的屈服应力，使其不易范性形变。然而对于 InP 单晶中的 Ga、Sb 等价电子杂质，它们在 InP 中溶解度较大，沉淀不易发生，因此不能用沉淀硬化模型来解释 InP 单晶中等价电子杂质降低位错密度的结果。

根据固溶强化模型计算的结果来看（见表 2），对于等价电子杂质，在 InP 中对位错的钉扎应力要比电活性杂质所产生的钉扎力高得多。应该指出，由弹性失配引起的对位错的钉扎力的作用对电活性杂质同样适用。例如 Zn、Ge、Te 等杂质，它们与所代替的原子不在周期表中同一周期，共价半径差也较大，因此有些在 InP 中溶解度较大的电活性杂质

质也有较大的钉扎力。对于电活性杂质来说, 虽然电相互作用与弹性相互作用相比是比较小的, 但在计算钉扎力时也还应考虑在内。从计算表中可以看出, 用固溶强化模型可以圆满地解释 InP 中等价电子杂质降低位错密度的效果。而对比 S 和 Sn 两种杂质对位错的钉扎效果是相当的, 实际上 S 在 InP 中降低位错的作用比 Sn 要强, 这可能是由于在简化弹性互作用的计算时曾假设了溶质原子和基质原子具有相同的弹性常数。但是对两种溶解度和共价半径差异较小的掺杂剂相比较时, 掺入杂质本身的弹性性质与基体的弹性常数差异, 对相互作用能也会有明显的影响^[1]。

总之, 基于点缺陷与位错的相互作用, 结合掺入杂质的溶解度以及它和基质原子间的共价半径差, 所计算的掺入等价电子杂质对位错的钉扎力, 很好地解释了 InP 中等价电子杂质降低位错密度的作用。

参 考 文 献

- [1] Y. Seki, J. Matsui and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3374(1976).
- [2] Y. Seki, H. Watanabe and J. Matsui, *J. Appl. Phys.*, **49**, 822(1978).
- [3] G. Jacob, *Semi-Insulating III-V Materials*, Evian, 2(1982).
- [4] G. Jacob, M. Duseaux, J. P. Farges, M. M. B. Van Der Boom and P. J. Roksnoer, *J. Crystal Growth*, **61**, 417(1983).
- [5] S. Z. Ye, X. L. Liu, J. H. Jiao, B. H. Yang and J. Q. Zhao, 12th. Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds (1985), Inst. Phys. Conf. Ser. NO. 79, 61.
- [6] S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 165(1979).
- [7] P. A. Kirkby, IEEE, *J. Quantum Electronics*, **QE-11**, 562(1975).
- [8] H. Ehrenreich and J. P. Hirth, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 668(1985).
- [9] S. Shinoyama, S. Tohno and C. Uemura, *GaAs and Related Compounds*, 25(1981).
- [10] A. S. Jordan, *J. Crystal Growth*, **71**, 559(1985).
- [11] A. H. Cottrell, 晶体中位错和范性流变, 葛庭燧译, 科学出版社, (1960).
- [12] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*. 2nd edn. Chap. 18, (1982).
- [13] L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., 246 (Cornell University press, 1960).
- [14] G. T. Brown, *J. Crystal Growth*, **51**, 369(1981).
- [15] A. F. Gibson and R. F. Burgess, *Progress in Semiconductors*, **7**, 107(1960).

Calculation of Dislocation Pinning Forces in InP with Isovalent Impurities by Solid Solution Hardening Model

Ye Shizhong and Yang Baohua

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

On the basis of a solid solution hardening model, the authors have considered the solubility of isovalent impurities in InP and the elastic misfit arised from the differences of the tetrahedral radii between added impurities and host atoms. For isovalent impurities in InP, the pinning forces as large as 10^8 — 10^{10} dynes/cm² have been calculated. Thus, the reduction in dislocation density in InP single crystals doped with isovalent impurities can well be explained.

KEY WORDS: InP, Isoelectronic impurities, Solid solution hardening, Pinning force