

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.91:621.315.52

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С ДВОЙНИКОВАНИЕМ
В ПРОЦЕССЕ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ
МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2020 г. А. А. Югов¹, Б. В. Пугачев¹, Т. Г. Югова^{1,*}, С. Н. Князев¹

¹АО “Гиредмет”, Москва, Россия

*E-mail: P_Yugov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2019 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 03.03.2020 г.

Рассмотрены структурные особенности, связанные с двойникованием в кристаллах арсенида галлия, легированных оловом и теллуrom, в процессе роста кристаллов методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава борным ангидридом. Показано, что двойники роста и краевые грани возникают на периферии кристаллов в области переохлажденного расплава. В области двойника концентрация легирующей примеси всегда выше, чем в области без двойника. Наблюдается изменение направления прорастания дислокаций в кристалле в процессе двойникования.

DOI: 10.31857/S0023476120060417

ВВЕДЕНИЕ

При выращивании кристаллов арсенида галлия методом Чохральского из-под слоя борного ангидрида в ряде случаев в кристаллах наблюдаются двойники. Источниками образования двойников роста в монокристаллах являются большие термические и механические напряжения на фронте кристаллизации. В 80–90-е годы прошлого столетия появилось большое количество работ [1–6], посвященных определению параметров, приводящих к образованию двойников при росте кристаллов полупроводников методом Чохральского. К таким параметрам относятся температурный градиент [1], флуктуация температур на фронте кристаллизации [2], форма фронта кристаллизации [3], стехиометрия расплава [4], концентрация и природа легирующей примеси [5], различные примесные включения [6].

В ростовых двойниках плоскость двойникования совпадает с плоскостью плотной упаковки атомов из семейства плоскостей {111} и является когерентной границей, т.е. ростовой, а двойник относится к двойникам первого рода. Когерентные границы обладают наименьшей энергией, поэтому в кристаллах с решеткой алмаза и сфалерита двойникование происходит преимущественно по плоскостям {111} [7].

Двойникование при росте кристалла связано с механизмом роста кристалла. Вероятность двойникования пропорциональна отношению скорости роста к величине температурного градиента на фронте кристаллизации [8].

Двойникование при выращивании существенно зависит от формы фронта кристаллизации. Считается, что образование двойников роста происходит при переохлаждении расплава [9, 10].

Попадание инородных частиц на поверхность роста или боковую поверхность растущего кристалла вблизи фронта кристаллизации может также способствовать двойникованию [6]. При выращивании кристаллов соединений двойникование может усиливаться при отклонении состава расплава от стехиометрического [4]. Отчасти это может быть вызвано концентрационным переохлаждением расплава. Поверхностно-активные примеси (например, теллур в арсениде галлия), снижающие энергию дефекта упаковки, также способствуют образованию двойников роста. В кристаллах, выращиваемых в одном из направлений семейства $\langle 100 \rangle$, двойникование обычно происходит под углом $\sim 35^\circ$ к оси роста. Заключение о том, что в монокристаллах арсенида галлия образуются ростовые двойники, сделано в [11] на основании отсутствия остаточных напряжений на двойниковых границах при исследовании методом фотоупругости.

Несмотря на обширную информацию по двойникованию в кристаллах полупроводников, мало изучено влияние двойникования на коэффициент распределения легирующей примеси в частях кристалла с различной ориентацией, а также на направление прорастания дислокаций в различных частях кристалла с двойником. Изучению этих проблем посвящена данная работа.

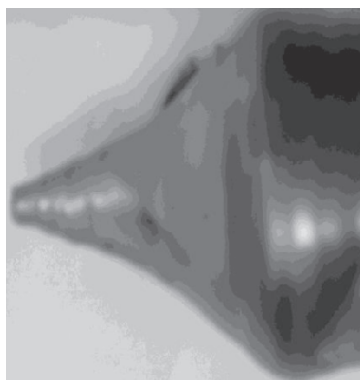


Рис. 1. Монокристалл арсенида галлия диаметром 40 мм с двойником, легированный теллуром.

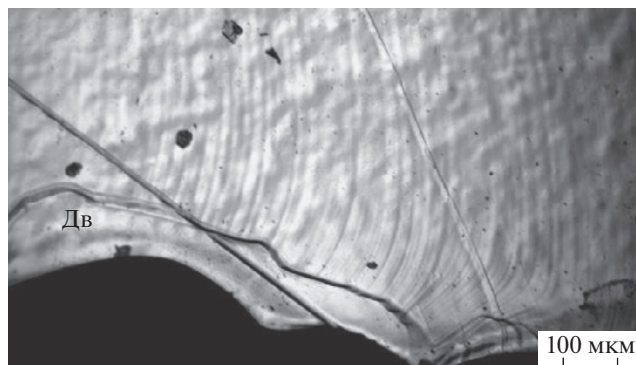


Рис. 2. Участок кристалла GaAs, легированного теллуром, с двойником после проекционного травления.

МЕТОДИКИ

Изучено влияние двойников на структурные свойства монокристаллов арсенида галлия (GaAs), выращенных в направлении $[100]$ и легированных оловом и теллуром. Из кристаллов с двойниками вырезали пластины вдоль плоскости $(0\bar{1}1)$ так, чтобы место зарождения двойника находилось на краю этой пластины. Эта плоскость параллельна направлению выращивания и перпендикулярна границам двойников. Исследованы образцы, вырезанные из конусообразной и цилиндрической частей кристалла с двойником.

Поверхность пластин готовили путем шлифовки, полировки и химического травления. В работе использовали как метод избирательного травления в расплаве щелочи КОН, выявляющего дислокационные ямки травления на плоскости (100) , так и метод проекционного травления [12] в травителе Абрахамса–Бьюочи (АВ) [13]. Проекционное травление осуществляли в АВ-травителе при вращении в “пьяной бочке” в течение 30 мин. Этот травитель выявляет на продольном срезе кристалла проекции дислокаций на плоскости травления [14]. Кроме этого, травитель выявляет полосы роста (примесная неоднородность), форма которых определяется формой фронта кристаллизации (граница раздела кристалла и расплава, из которого этот кристалл вытягивают).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный пример двойника, возникшего при увеличении диаметра кристалла арсенида галлия при разращивании, показан на рис. 1. Плоскость двойникового (111) расположена под углом примерно 35° к направлению выращивания $[100]$ и перпендикулярна плоскости среза $(1\bar{1}0)$.

Авторы [14], изучая возникновение двойников при росте кристаллов арсенида галлия методом Чохральского, пришли к выводу, что в процессе роста сначала происходит расплавление перифе-

рии кристалла, потом очень быстрый рост этой области, и, наконец, формируется двойниковая линия. Область быстрого роста определяется по отсутствию в ней полос роста. Скорость роста в этой области примерно в 25 раз выше, чем в других местах, что определяется по разделению полос роста. Расплавы и области быстрого роста, предшествующие образованию двойников в кристаллах GaAs, получаемых методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава, свидетельствуют о резких изменениях температуры и напряжений. Для того чтобы обеспечить напряжения в точке двойникового расплава, температурное возмущение в этой точке должно быть достаточно большим. Расплавы появляются из-за тепловых колебаний атомов, вызванных турбулентной конвекцией [15].

Проведенные исследования подтвердили эти предположения. На рис. 2 показан участок кристалла GaAs с двойником после проекционного травления в АВ-травителе. Над двойником наблюдается область без полос роста, что говорит о том, что в этой области ранее произошло расплавление периферии кристалла, а потом быстрая кристаллизация. Кроме этого, виден сильный загиб полос роста в области кристалла над двойником, что свидетельствует о сильном переохлаждении расплава в области над двойником. Однако на другой стороне образца толщиной 5 мм в области над двойником изгиб полос роста не наблюдался. Следовательно, в процессе роста произошло только локальное переохлаждение расплава шириной менее 5 мм. Локальное переохлаждение расплава было выявлено и в [4]. Выходящие на поверхность раздела фаз (кристалл–расплав) двойники обеспечивают быстрый рост и уменьшают переохлаждение [2].

В [10] методом математического моделирования показано, что при выращивании кристалла кремния методом Чохральского увеличение скорости роста до определенного значения вызывает появление под растущим кристаллом области пе-

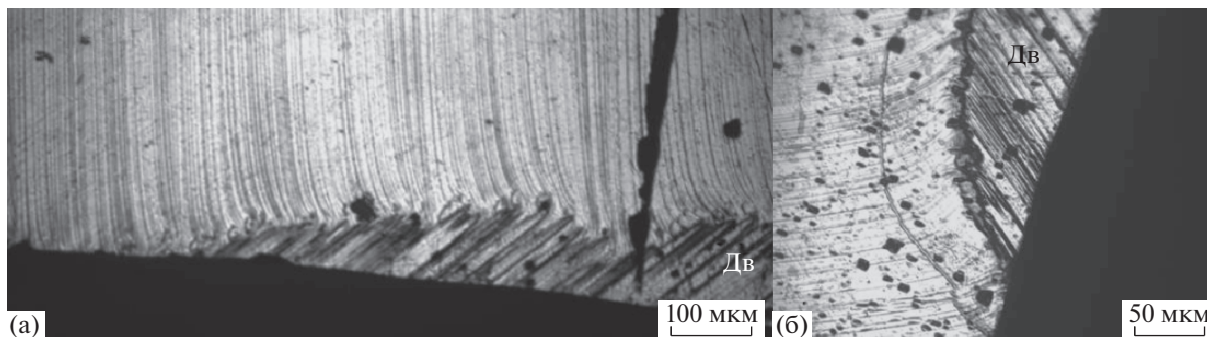


Рис. 3. Картина проекционного травления образцов с краевыми гранями, образовавшимися в области кристалла без двойника (а) и в области кристалла, где ранее прошло двойникование по плоскости (111) (б).

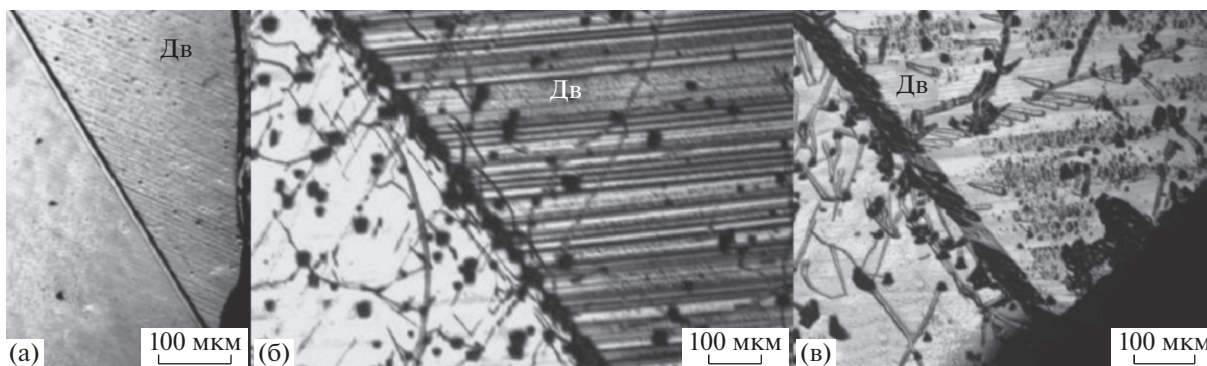


Рис. 4. Картины проекционного травления областей кристаллов с двойниковой границей (Дв). Кристалл, легированный оловом ($n \sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) (а) и легированный теллуром ($n \sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (б). “Мелкоточечный фон” в области двойника в кристалле GaAs, легированном теллуром (в).

реохлажденного расплава, что приводит к возникновению двойника в кристалле.

В кристаллах GaAs, так же как и в кристаллах InP [15], на периферии обнаружены области, в которых наблюдается множество коротких прямых борозд, лежащих в плоскости (111). Эти борозды назвали краевыми гранями. Типичный пример области с краевыми гранями показан на рис. 3. Полосы роста указывают на форму фронта кристаллизации, но из-за присутствия краевых граней очень трудно определить точную форму фронта кристаллизации у периферии кристалла. Сопоставляя полосы роста в области вне граней с бороздками, получаем, что края граней врезались в расплав. Причина, по которой краевые грани имеют форму острия, может быть объяснена скоростью роста. Известно, что рост на плоскости (111), где появляются краевые фасетки, идет медленно в направлении [111] и очень быстро в направлении [211]. Направление [111] перпендикулярно плоскости краевой фасетки, а направление [211] параллельно ей. Эта разница в темпе роста объясняет форму граней с острыми краями. Наблюдение краевых граней показало, что глубина проникновения граней меняется по мере роста кристалла. Это изменение, вероятно, связано с

колебаниями в переохлаждении и разницей в степени переохлаждения на границе раздела твердое/жидкое [16], поскольку увеличение переохлаждения усиливает разницу в скорости роста в каждом направлении.

Краевые грани наблюдались в области кристалла, где раньше прошло двойникование по плоскости (111) (рис. 3б). Следовательно, образование краевых граней не влияет ориентация прилегающей к ним области кристалла.

Следует отметить, что в обоих случаях при проекционном травлении выявляется изгиб полос роста вблизи области окончания краевых граней из-за переохлаждения расплава при стыковке области с краевыми гранями и основным объемом кристалла.

По мере травления образца граница области краевых граней сдвигается ближе к поверхности кристалла (рис. 3б). Это означает, что область с краевыми гранями имеет произвольную форму и меняется по толщине, иногда исчезая совсем.

Установлено, что четкость выявления полос роста улучшается с увеличением концентрации примеси. Это хорошо видно при наблюдении картин травления областей кристалла по обе стороны двойниковой границы в кристаллах арсени-

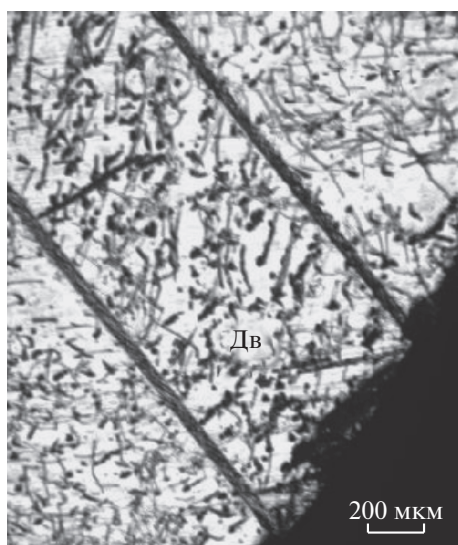


Рис. 5. Распространение линий дислокаций вдоль направления роста в различных областях кристалла, легированных теллуром, с двойниковой ламелью.

да галлия, легированных оловом (рис. 4а) и теллуром (рис. 4б).

В области двойника полосы роста выявлены более четко (рис. 4). С увеличением концентрации легирующей примеси четкость выявления полос роста улучшается (рис. 4а, 4б). Более четкое выявление полос роста в области двойника свидетельствует о том, что концентрация примеси в этой области выше, чем в области без двойников. Следовательно, коэффициент распределения примеси больше в области двойника. По-видимому, это связано с изменением ориентации растущей поверхности кристалла после двойникового. Плоскостью растущей поверхности двойника при выращивании в направлении $[100]$ является плоскость (221) [17]. Эта плоскость в отличие от плоскостей (111) и (100) в арсениде галлия не является плотноупакованной. В связи с этим легирующая примесь легче встраивается в

решетку, тем самым увеличивая коэффициент распределения примеси. Это позволяет заключить, что имеется зависимость коэффициента распределения примеси (олова и теллура) от ориентации различных плоскостей в кристалле. Кроме того, при сильном легировании теллуром в области двойника выявляется “мелкоточечный фон” (недислокационные ямки травления) (рис. 4в), который связан с образованием микродефектов при сильном легировании кристалла.

Обнаружено влияние ориентации растущей поверхности на распространение дислокаций вдоль направления роста. На рис. 5 показан участок кристалла с двойниковой ламелью, с двух сторон окруженной несдвоенным кристаллом.

Выявленные линии на рис. 5 показывают проекцию линии дислокаций на плоскость травления, которая находилась в области кристалла, стравленной с поверхности образца. То есть направление дислокации вдоль оси кристалла в области двойниковой ламели отличается от распространения дислокаций в основном объеме кристалла.

Подавляющее большинство дислокаций в монокристаллах GaAs являются 60° -ными, которые распространяются скольжением в плоскости $[111]$. Тогда проекции дислокации на картинах проекционного травления в области кристалла ориентации $[100]$ должны распространяться под углом $\sim 35^\circ$ к оси кристалла по двум плоскостям семейства $\{111\}$, проходящим под углом 70° друг к другу. Одна из этих плоскостей проходит параллельно границе двойникового. Действительно, на рис. 5 наблюдаются дислокации, проекции которых идут параллельно границе двойникового. В области двойниковой ламели плоскости $\{111\}$ идут под другим углом к границе двойникового. Следовательно, и следы дислокаций идут по другим направлениям, чем в области кристалла ориентации $[100]$.

Как при избирательном травлении плоскости (100) , так и при проекционном травлении выяв-

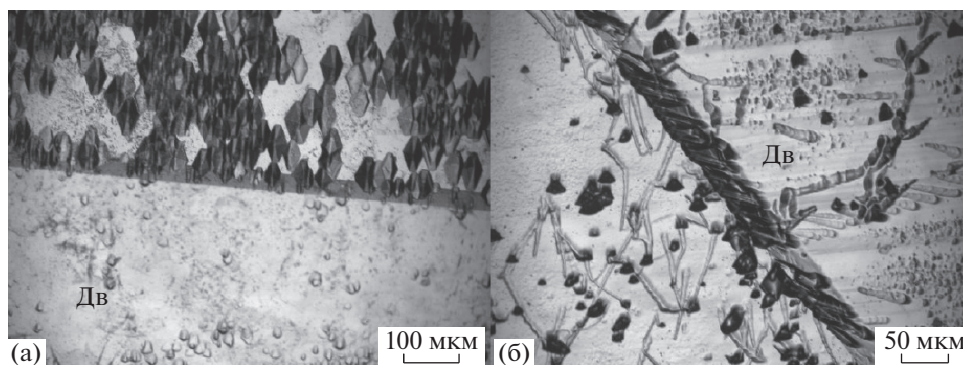


Рис. 6. Дислокации, выявленные на двойниковой границе при избирательном (а) и проекционном травлении (б) в кристалле, легированном теллуром.

лены дислокации, находящиеся на двойниковой границе (рис. 6). Поэтому двойниковые границы в монокристаллах GaAs, выращенных методом Чохральского, не являются когерентными.

Границы двойников могут служить барьером для скользящих дислокаций и приводить к образованию плоских скоплений дислокаций [7] (рис. 6). Следовательно, двойниковая граница препятствует распространению дислокаций из основной области кристалла в область двойника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружены двойники и краевые грани в кристаллах арсенида галлия, выращенных методом Чохральского из-под слоя борного ангидрида. Показано, что образованию двойников и краевых граней в кристаллах GaAs способствует локальное переохлаждение расплава в области под растущим кристаллом, возникающее на границе раздела твердое/жидкость. Кроме этого, двойникование кристалла влияет как на концентрацию примеси в областях кристалла различной ориентации, так и на направление распространения дислокаций вдоль оси кристалла.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Павлову и В.Н. Чернову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen T.P., Guo Y.D., Huang T.S., Chen L.J.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 103. P. 343.
2. *Koh H.J., Choi M.H., Park I.S., Fukuda T.* // Crys. Res. Technol. 1995. V. 30. P. 397.
3. *Rudolph P., Matsumoto F., Fukuda T.* // J. Crystal Growth. 1996. V. 150. P. 43.
4. *Steinemann A., Zimmerli U.* // Solid State Electron. 1963. V. 6. P. 597.
5. *Hashio K., Sawada S.* // J. Crystal Growth. 1997. V. 173. P. 33.
6. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 495 с.
7. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 240 с.
8. *Родес Р.Г.* Несовершенства и активные центры в полупроводниках. М.: Металлург, 1968. 101 с.
9. *Iseler G.W.* // J. Crystal Growth. 1981. V. 54. P. 16.
10. *Kalaev V., Sattler A., Kadinski L.* // J. Crystal Growth. 2015. V. 413. P. 12.
11. *Herle D.T.* // J. Crystal Growth. 1995. V. 147. P. 239.
12. *Селиваниов В.А., Мусик А.М., Преснов В.А.* Арсенид галлия. Томск: Изд-во ТГУ, 1968. 427 с.
13. *Stirland D.J., Orgen R.* // Phys. Status. Solidi. A. 1973. V. 17. P. K1.
14. *Abrachams M.S., Buiocchi C.J.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2855.
15. *Tower J.P., Tobin R., Pearah P.J. et al.* // J. Crystal Growth. 1991. V. 114. P. 665.
16. *Shibata M., Sasaka Y., Inada T., Kuma S.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 102. P. 557.
17. *Шашков А.Я.* Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлург, 1989. 267 с.