

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.734:548.4

ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

© 2021 г. Е. Н. Коробейникова^{1,*}, И. А. Прохоров¹, И. Ж. Безбах¹, И. Л. Шульпина²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: enkorob@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Проведен анализ особенностей формирования концентрационных неоднородностей в кристаллах, выращенных методами Чохральского ($\text{GaSb} : \text{Te}$, $\text{Ge} : \text{Ga}$) и Бриджмена ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$, ZnGeP_2 , $\text{GaSb} : \text{Te}$, $\text{Ge} : \text{Ga}$). На основе цифровой обработки изображений полос роста (ПР) показано наличие строгой периодичности в распределении ПР по длине слитка для кристаллов, выращенных методом Чохральского (вращательные ПР), и отсутствие системного распределения ПР для кристаллов, выращенных методом Бриджмена. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых закономерностей вариации состава кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476121030115

ВВЕДЕНИЕ

Повышение макро- и микронеоднородности распределения легирующей примеси в выращиваемых монокристаллах является одной из важнейших задач материаловедения. Установление причины и механизма сегрегации примеси важно для оптимизации технологических решений с целью получения необходимых концентрационных профилей в выращенных из расплава кристаллах.

Изменение состава растущего кристалла контролируется диффузией, конвективными течениями в расплаве, а также параметрами процесса выращивания. В условиях нестационарной конвекции в расплаве осцилляции мгновенной скорости роста, связанные с флуктуациями температуры и величины переходного пограничного слоя вблизи фронта кристаллизации (ФК), приводят к неравномерному захвату примеси растущим кристаллом и формированию концентрационных неоднородностей в виде микросегрегационных полос роста (ПР) [1–7]. Характерный пространственный период их расположения в кристалле составляет от нескольких десятков до сотен микрон. При этом вариации концентрации легирующей примеси в ПР могут достигать порядка величины [2].

Такие концентрационные неоднородности отражают особенности тепломассопереноса вблизи ФК и являются в настоящее время основным источником информации как об особенностях процесса кристаллизации, так и о возмущающих эф-

фектах различных внешних факторов [8, 9]. Поэтому получение количественной информации об амплитуде и пространственных характеристиках флуктуации состава важно не только для разработки эффективных методов повышения однородности кристаллов, но и при анализе сложных процессов кристаллизации.

Модулированные профили распределения примеси вызывают соответствующие изменения периода кристаллической решетки, которые могут быть зарегистрированы методами рентгеновской топографии, а также металлографии. Эти методы обладают высокой чувствительностью и пространственным разрешением, что позволяет получать комплексную информацию о взаимосвязи структурных и концентрационных неоднородностей в кристаллах.

В настоящей работе по методике [10] проведена цифровая обработка рентгенотопографических и металлографических изображений ПР в кристаллах, выращенных методами Чохральского ($\text{GaSb} : \text{Te}$, $\text{Ge} : \text{Ga}$) и Бриджмена ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$, ZnGeP_2 , $\text{GaSb} : \text{Te}$, $\text{Ge} : \text{Ga}$), и проанализированы возможные причины наблюдаемых особенностей распределения примеси и основных компонентов в кристаллах, выращенных из расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований выбраны кристаллы, относящиеся к различным типам ма-

Таблица 1. Условия выращивания кристаллов Ge : Ga

Образец	Скорость роста, мм/ч	Наличие свободной поверхности расплава
1	5	нет
2	5	нет
3	0.5	да
4	0.5	нет

териалов и выращенные методами Чохральского и Бриджмена:

– монокристалл алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12} : Nd$ (АИГ : Nd), выращенный методом Бриджмена в направлении $\langle 110 \rangle$ по методике [11]. Концентрация неодима в кристалле составляла $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (111);

– монокристалл тройного соединения $ZnGeP_2$ со структурой халькопирита, выращенный вертикальным методом Бриджмена в направлении $\langle 001 \rangle$ по методике [12]. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (100);

– монокристалл $GaSb : Si$ со структурой сфалерита, полученный в рамках работ по наземной отработке космического эксперимента, проводимого на автоматическом космическом аппарате “Фотон-М3” [13]. Выращенный методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$ исходный кристалл частично перекристаллизовывался вертикальным методом Бриджмена. Таким образом, полученный слиток состоял из затравочной части (ЗЧ), выращенной методом Чохральского, и перекристаллизованной части (ПЧ), полученной методом Бриджмена. Концентрация кремния в исходном кристалле составляла $\sim 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Равновесный коэффициент распределения Si в $GaSb$ близок к единице [14]. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (110);

– монокристаллы Ge : Ga (структура алмаза), выращенные методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$ и частично перекристаллизованные вертикальным методом Бриджмена. Перекристаллизацию проводили с различными скоростями роста и при различном состоянии поверхности расплава (табл. 1) для изучения влияния конвекции Марангони на однородность кристаллов. Концентрация галлия в исходном материале составляла $C_{Ga} = (1-5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Равновесный коэффициент распределения галлия в германии $K_{Ga} = 0.087$ [15]. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (110).

Вырезанные из всех кристаллов пластины подвергали полному циклу механической обработки

с финишной химико-механической полировкой с целью удаления нарушенного слоя.

Методы исследований. Исследование однородности и структурных особенностей кристаллов проводили методами рентгеновской дифракционной топографии в белом пучке синхротронного излучения (СИ), двухкристальной рентгеновской топографии, аномального прохождения рентгеновских лучей (АПРЛ) и металлографии.

Топографические исследования в белом пучке СИ проводили на станции “Медиана” Курчатовского источника СИ. Изображения записывали с помощью двухкоординатного детектора на основе матрицы CCD с размером пикселя 8.9 мкм. Кристалл устанавливали в симметричной геометрии Лауэ с горизонтальной плоскостью дифракции, отражение регистрировали детектором, расположенным на расстоянии 30 см от кристалла. Поскольку размер кристалла превышал высоту пучка, кристалл смещали по высоте и итоговую топограмму составляли из нескольких изображений, полученных при разных положениях кристалла. Время съемки одного изображения составляло 1 с [16].

Исследования методом плосковолновой топографии проводили на лабораторном источнике (двухкристальный рентгеновский дифрактометр, излучение $CuK_{\alpha 1}$). Для расширения пучка и формирования почти плоской волны использовали сильно асимметричное отражение 511 от монокроматора из высокосовершенного бездислокационного кристалла германия (угол Брэгга $\theta \sim 45.07^\circ$, фактор асимметрии отражения $b \sim 0.01$, расходимость пучка после монокроматора $\sim 0.5''$). Исследования кристаллов проводили в отражениях, хорошо согласующихся по брэгговскому углу с отражением от монокроматора.

Рентгенотопографические исследования на просвет сильно поглощающих кристаллов $GaSb : Si$ проводили методом АПРЛ в MoK_{α} -излучении [10].

Изучение ПР в кристаллах Ge : Ga топографическими методами малоэффективно, так как Ga практически не деформирует решетку Ge из-за близости ковалентных радиусов атомов Ge и Ga ($r_{Ge} = 1.22$, $r_{Ga} = 1.26 \text{ \AA}$ [17]). Поэтому выявление ПР и первичного ФК в кристаллах Ge : Ga осуществляли металлографически с использованием селективного травления в составе $HNO_3 : HF : CH_3COOH = 5 : 3 : 3$ при комнатной температуре [18].

При известной скорости роста спектральный анализ распределения яркости изображения ПР позволяет определить характерные частоты воздействий на расплав в функции времени. Это является основанием для проведения анализа структурного отклика кристаллов на конкретные виды возмущений процесса кристаллизации [10, 16, 19, 20], что не раз было использовано при про-

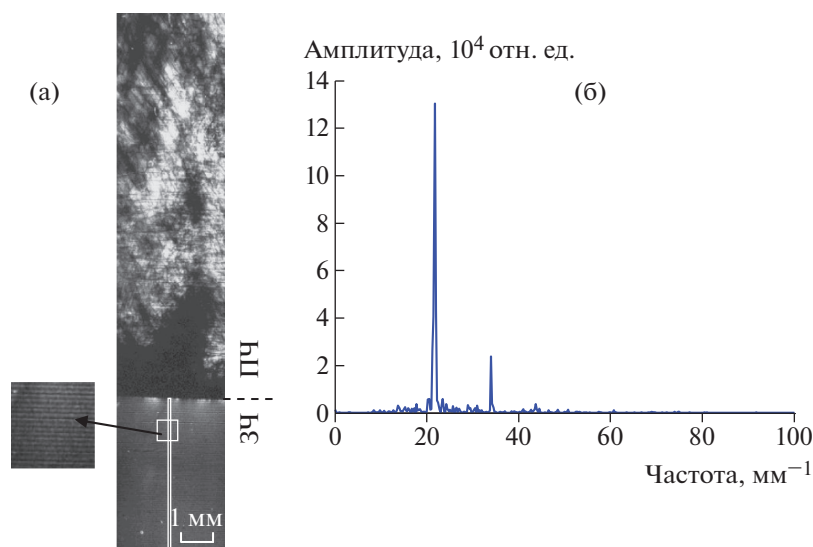


Рис. 1. Рентгеновская топограмма (а) и результат спектрального анализа распределения ПР (б) продольного (110) среза кристалла GaSb : Si. Метод АПРЛ, MoK_α -излучение, асимметричное отражение 220.

ведении экспериментов на борту космических аппаратов [20–22].

Для получения количественной информации об особенностях вариации состава кристаллов проведена цифровая обработка топографических и металлографических изображения ПР по методике [10]:

- усреднение яркости изображения ПР по ширине исследуемых областей (выделены прямоугольником на топограммах) с целью минимизации влияния иного типа структурных дефектов и артефактов изображения на результаты обработки;
- представление усредненной яркости изображения в виде функциональной зависимости от координаты;
- выделение и спектральный анализ полезного сигнала изображения ПР.

Это позволяет получить картину изменения яркостных и частотных характеристик изображения ПР по длине образца и таким образом дает некоторые количественные характеристики однородности кристалла. При этом узкая ширина частотной полосы свидетельствует о явно выявляемой периодичности ПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов и последующей цифровой обработки рентгено топографических и металлографических изображений ПР в исследованных кристаллах получены следующие результаты.

Кристаллы GaSb : Si (образец 1). На рис. 1а представлена рентгеновская топограмма продольного (110) среза кристалла GaSb : Si. В за-

травке, выращенной методом Чохральского, выявляются ПР. Их образование связывают с вариацией микроскопической скорости роста при несовпадении оси вращения кристалла с осью тепловой симметрии тигля (вращательные ПР) [3]. Цифровая обработка изображения ПР проведена в области, выделенной белым прямоугольником. Видно (рис. 1б), что частота гармоники с максимальной амплитудой отчетливо выявляется и находится в пределах $22\text{--}23\text{ мм}^{-1}$, что соответствует количеству ПР на 1 мм изображения. Полushiрина частотной полосы составляет менее 1 мм^{-1} , что свидетельствует о высокой степени периодичности распределения ПР в этой части кристалла.

В ПЧ этого образца полосы роста на топограмме не выявляются, что свидетельствует о стационарности тепловых условий вблизи ФК и резком снижении интенсивности конвективных течений при выращивании кристаллов вертикальным методом Бриджмена при осесимметричном подводе тепла сверху по сравнению с методом Чохральского [1, 2, 10]. Однако наблюдается значительное повышение плотности дислокаций до уровня $N_D \sim 10^4\text{ см}^{-2}$ в отдельных областях, что характерно для контейнерных методов выращивания кристаллов.

Кристаллы ZnGeP₂ (образец 2). На рис. 2а представлена топограмма одного из образцов кристалла ZnGeP₂, полученная в белом пучке СИ. Видны скопления дислокаций, сгруппированные в малоугловые границы и идущие вдоль оси роста. Они делят кристалл на области, разориентированные по данным [16] на углы от единиц до нескольких десятков угловых секунд. Кроме того,

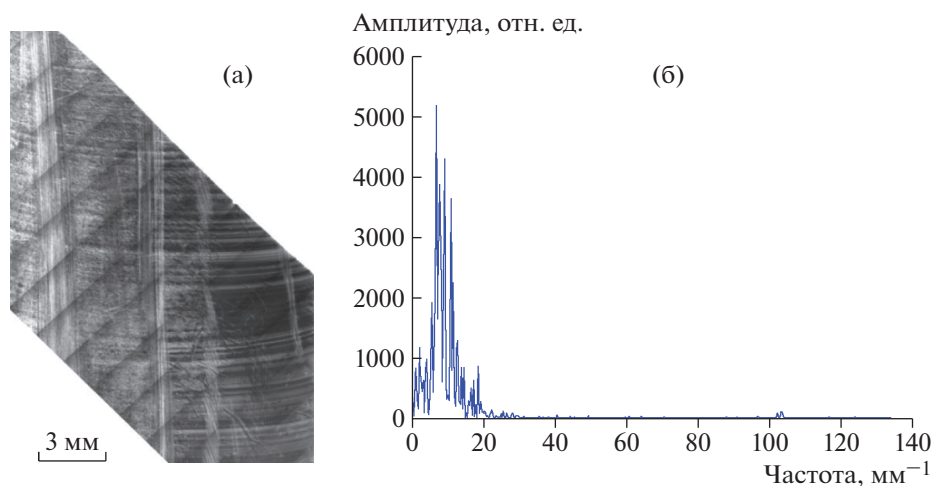


Рис. 2. Рентгеновская топограмма в белом пучке СИ (а) и результат спектрального анализа распределения ПР (б) пластины ZnGeP_2 .

отчетливо выявляются ПР, расположенные перпендикулярно направлению выращивания и повторяющие форму ФК. Диагональные полосы на топограмме выявляются вследствие того, что полное изображение составлено из отдельных топограмм, полученных при различных положениях кристалла относительно пучка.

По результатам цифровой обработки пространственная частота гармоник с максимальной амплитудой составляет $\sim 8 \text{ мм}^{-1}$ (рис. 2б), что соответствует количеству ПР на 1 мм топографического изображения. Достаточно широкая область пространственных частот свидетельствует об отсутствии четко выраженной периодичности ПР. Полуширина частотной полосы составляет $\sim 10 \text{ мм}^{-1}$, что более чем на порядок превышает соответствующее значение для ПР в кристаллах, выращенных по методу Чохральского (рис. 1б), где строгая периодичность ПР обусловлена вращением кристалла в процессе роста (вращательные ПР). Структура конвективных течений в расплаве по мере роста кристалла меняется из-за уменьшения объема (высоты) расплава. Это, возможно, и приводит к наблюдаемой квазипериодичности распределения ПР.

Кристаллы АИГ: Nd (образец 3). На рис. 3а представлена двухкристалльная рентгеновская топограмма пластины АИГ: Nd (111), полученная на малоугловом склоне кривой качания в асимметричном отражении 880. Наблюдается специфическое ячеистое распределение дислокаций с формированием слегка разориентированных об-

ластей. При съемке на противоположном дальнем склоне кривой качания происходит обращение контраста изображения этих областей, свидетельствующее о том, что угол разориентации лежит в пределах полуширины кривой качания $\Delta\omega_{1/2} \sim 15^\circ$. Полосы роста расположены перпендикулярно направлению выращивания $\langle 110 \rangle$. Цифровая обработка изображения ПР проведена в области, выделенной прямоугольником на топограмме. Спектральный анализ яркости изображения ПР (рис. 3б) показал отсутствие строгой периодичности их распределения: полуширина частотной полосы составляет $\sim 7 \text{ мм}^{-1}$, частота гармоник с максимальной амплитудой — $\sim 18 \text{ мм}^{-1}$. Особенности распределения дислокаций (так же, как и технологические диагональные полосы на рис. 2) могут влиять на ширину частотной полосы.

Кристаллы Ge : Ga (образец 4). На рис. 4 представлен результат металлографического исследования пластины, вырезанной вдоль кристалла Ge : Ga по плоскости (110). На изображении, которое представляет собой коллаж из отдельных снимков, выявляются ПР в затравочной и перекристаллизованной частях, а также граница раздела между этими частями. Цифровую обработку оптических изображений ПР проводили отдельно на ЗЧ и ПЧ вдоль областей, выделенных прямоугольниками. Аналогично были исследованы остальные образцы Ge : Ga.

Спектральный анализ распределения ПР в затравочной части пластин Ge : Ga (выращены методом Чохральского) показал, что во всех образ-

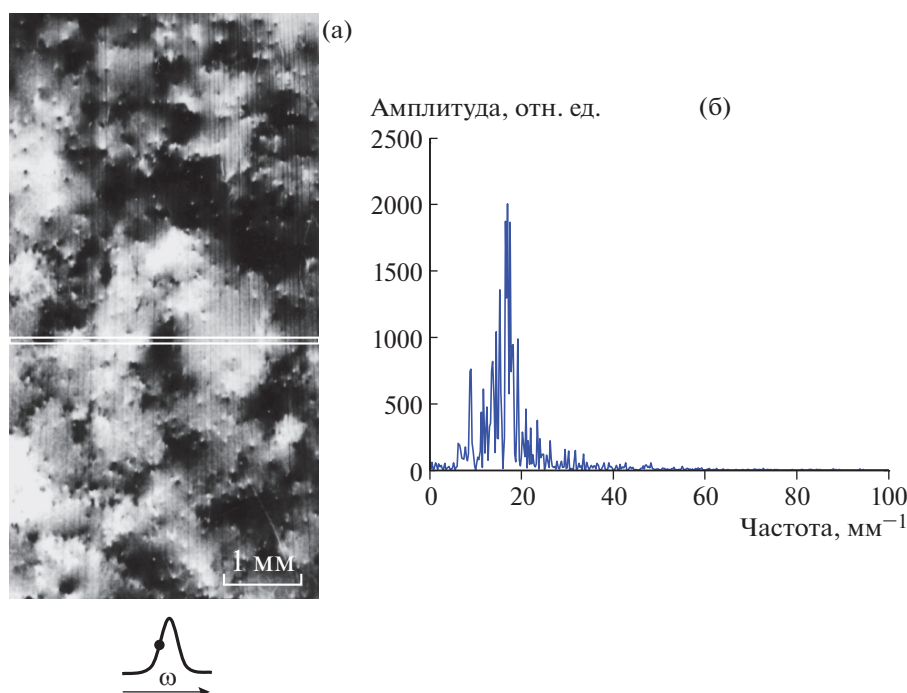


Рис. 3. Двухкристальная рентгеновая топограмма пластины АИГ : Nd (а) и результат спектрального анализа распределения ПР (б). $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, отражение 880, ω_B — геометрическая схема дифракции, точкой отмечено угловое положение образца в процессе экспозиции.

цах в ЗЧ ясно выявляется частота гармоник с максимальной амплитудой (рис. 5). Она находится в пределах 12 мм^{-1} , что соответствует количеству ПР на 1 мм изображения.

Результат анализа ПЧ этих же пластин оказался более разнообразным (рис. 6). В образце 2 полос роста в ПЧ не выявлено. В образцах 1, 3 и 4 ПР визуализировались, их распределение по ПЧ носило различный характер. Если в образцах 1 и 4 частота гармоник с максимальной амплитудой

вполне различима и имеет значение ~ 8 и 11 мм^{-1} соответственно (рис. 6а, 6в), то в образце 3 преобладающей частоты не выявляется, что может говорить о другом характере проведения эксперимента, сопровождавшемся нарушением периодичности процессов в расплаве при кристаллизации. Такая разница может объясняться тем, что все об-

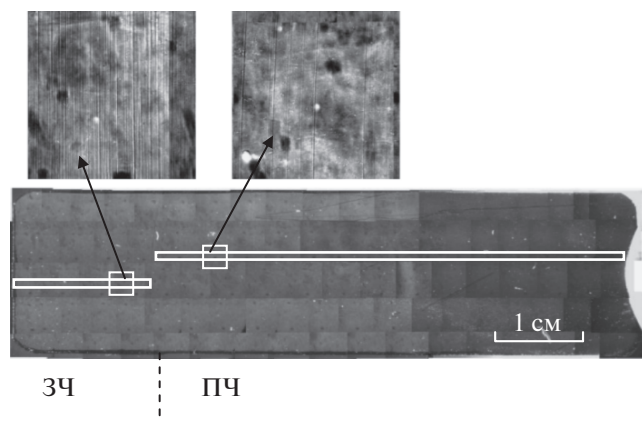


Рис. 4. Металлографическое изображение структурных особенностей продольной пластины Ge : Ga. На вставках видны ПР, выявляемые в ЗЧ и ПЧ.

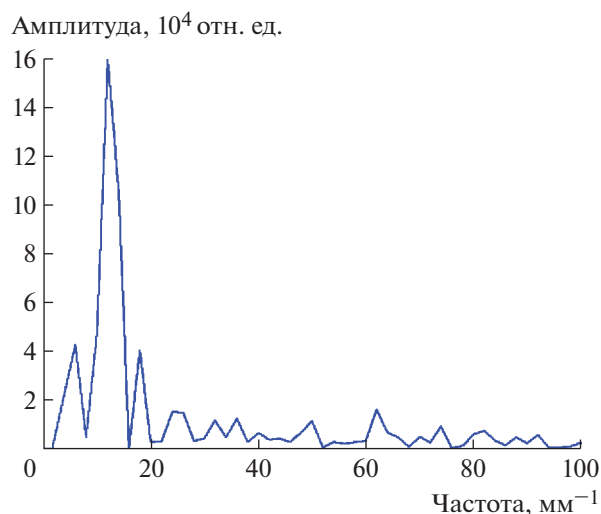


Рис. 5. Спектральная плотность распределения полезного сигнала изображения ПР вдоль затравочной части продольной пластины Ge : Ga.

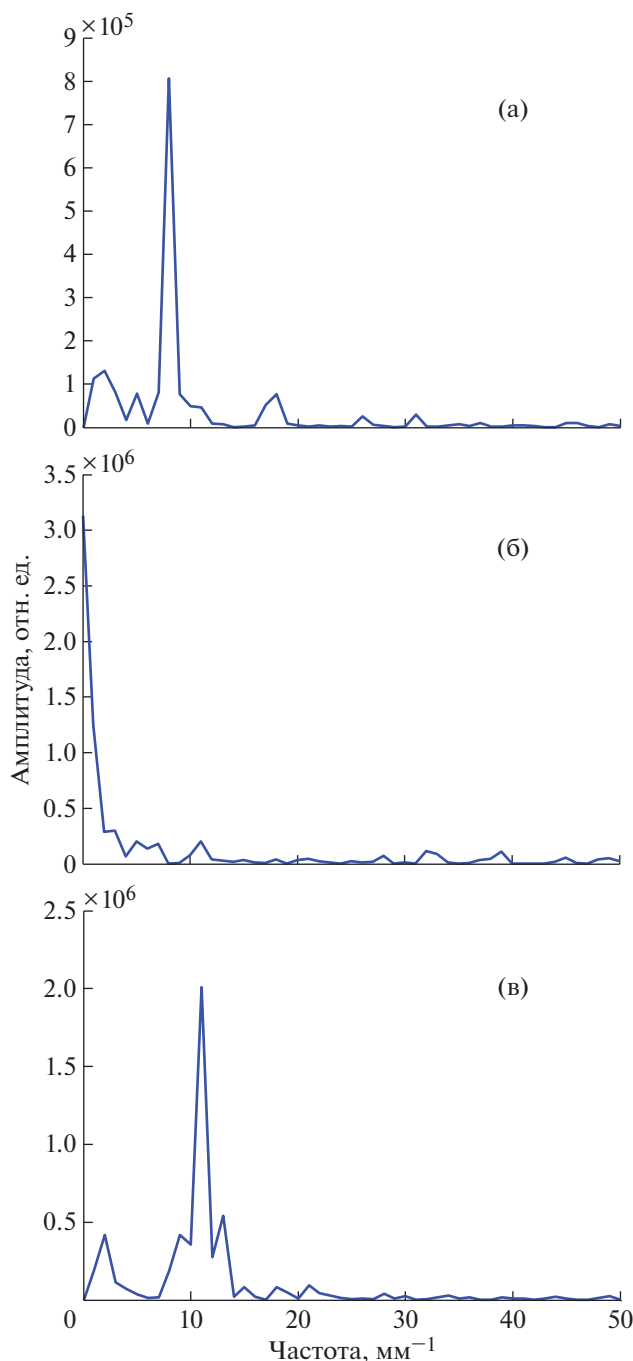


Рис. 6. Спектральная плотность распределения полезного сигнала изображения ПР в пластинах, вырезанных из кристаллов Ge : Ga: а – образец 1, б – 3, в – 4.

разцы Ge : Ga, кроме № 3, были получены в условиях отсутствия свободной поверхности расплава во время проведения процесса кристаллизации, что исключало развитие конвекции Марангони. Отметим, что разница между характеристической частотой полезного сигнала для образцов 1 и 4 может быть вызвана тем, что выращивание этих кристаллов проводилось с различными скоростями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что распределение полос роста в кристаллах, выращенных методом Чохральского, носит более регулярный характер по сравнению с кристаллами, выращенными методом Бриджмена, и обусловлено вращением кристалла в процессе выращивания (вращательные ПР).

Условия выращивания разных кристаллов полупроводников по методу Чохральского имели специфические особенности. Но во всех без исключения случаях методом оцифровки ПР выявлялась высокочастотная доминанта в периодичности полос, обусловленная вращением кристаллов (так называемые вращательные ПР). Она совпадала с периодичностью, определяемой непосредственно из топограмм. Кроме нее спектральный анализ дополнительно выявлял вариации интенсивности полос с другими, более низкочастотными периодами. Это свидетельствует о сложности процессов и действии нескольких механизмов формирования концентрационных неоднородностей при выращивании кристаллов по методу Чохральского. Было замечено, что низкочастотная область спектра с несколько другими периодичностями в дополнение к доминантной изменяется вдоль кристалла. Это характеризует слабые вариации концентрации и температуры в области ростовой поверхности, вызванные главным образом турбулентными конвективными потоками расплава.

Особенности распределения ПР в кристаллах, выращенных методом Бриджмена, показывают, что в этом случае условия роста на фронте кристаллизации изменяются менее регулярным образом по сравнению с методом Чохральского. В отсутствие интенсивной вынужденной конвекции в расплаве решающую роль в распределении примеси в растущем кристалле начинают играть другие факторы: нестационарная термогравитационная конвекция, конвекция Марангони, неравномерность подвода–отвода тепла, отклонение установки от вертикального положения, случайные механические и вибрационные воздействия, изменение высоты расплава в ходе процесса кристаллизации, вариации скорости кристаллизации.

Цифровая обработка изображений ПР в кристаллах позволяет получить полезную количественную информацию об однородности и особенностях роста кристаллов. В то же время известно, что поиск гармонических составляющих в данных измерений является коварной задачей. Если амплитуды найденных гармоник малы и нет априорной уверенности в физических причинах существования таких гармоник, то вывод об их обнаружении может оказаться ошибочным [23]. Гармоники с малыми амплитудами могут порождаться случайными ошибками в эксперименталь-

ных данных. Поэтому выявление физически значимых гармонических составляющих в полученном частотном спектре требует специального анализа.

Авторы выражают благодарность К.М. Подурцу и А.А. Калояну (НИЦ “Курчатовский институт”) за проведение синхротронных исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Работа И.Л. Шульпиной выполнена в рамках Госзадания Отделения физики диэлектриков и полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 143 с.
2. Carlson D.J., Witt A.F. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. P. 508.
3. Wang C.A., Carlson D., Motakef S. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 565.
4. Голышев В.Д., Гоник М.А. Устройство для выращивания кристаллов. Патент РФ № 1800854, 1990.
5. Ostrogorsky A.G. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 233.
6. Волков П.К., Захаров Б.Г., Серебряков Ю.А. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 935.
7. Моризейн К., Вутт А., Гейтос Х. // Проблемы роста кристаллов / Под ред. Шефтеля Н.Н., Гиваргизова Е.И. М.: Мир, 1968. С. 251.
8. Prokhorov I.A., Shul'pina I.L., Strelov V.I. et al. // Phys. Status Solidi. С. 2005. V. 2. P. 1902.
9. Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Стрелов В.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2005. № 6. С. 23.
10. Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A., Zakharov B.G. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 24. P. 5477.
11. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом: методы выращивания и свойства монокристаллов. Препринт ХФТИ 2004-2. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004. 16 с.
12. Verozubova G.A., Okunev A.O., Gribenyukov A.I. et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1122.
13. Серебряков Ю.А., Марченко М.П., Прохоров И.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 2. С. 58.
14. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. М.: Металлургия, 1967. 727 с.
15. Trumbore F.A., Porbansky E.M., Tartaglia A.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 11. P. 239.
16. Kaloyan A.A., Podurets K.M., Prokhorov I.A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2018. V. 53. P. 7.
17. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1967. 477 с.
18. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 492 с.
19. Прохоров И.А., Серебряков Ю.А., Безбах И.Ж. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 12. С. 43.
20. Shul'pina I.L., Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A. et al. // Int. Union Crystallography J. (IUCrJ). 2016. V. 3. P. 200.
21. Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Сидоров В.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 2. С. 11.
22. Серебряков Ю.А., Власов В.Н., Сидоров В.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2012. № 7. С. 59.
23. Богуславский А.А., Сазонов В.В., Земсков В.С. и др. // Космические исследования. 2004. Т. 42. С. 155.