

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧНОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2021 г. О. С. Павлова¹, Т. Г. Югова^{1,*}, С. Н. Князев¹

¹АО “Гиредмет”, Москва, Россия

*E-mail: P_Yugov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2020 г.

После доработки 04.09.2020 г.

Принята к публикации 06.11.2020 г.

Рассмотрены особенности образования кристаллитов в кристаллах арсенида галлия при выращивании методом Чохральского. Обнаружено, что кристаллиты имеют разнообразную форму в сечении и в направлении роста кристалла. Показано, что кристаллиты возникают в местах переохлаждения расплава под краевой областью кристалла.

DOI: 10.31857/S0023476121060254

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение поликристалличности в кристаллах арсенида галлия (**GaAs**) является достаточно частым явлением, резко снижающим выход годного монокристалла. Поликристалличность обычно начинается на одной из периферийных граней (при выращивании в направлении [100]), но вместо того, чтобы привести к четко определенному развороту решетки кристалла, это приводит к возникновению многих случайно ориентированных кристаллитов. В [1] показано, что начало поликристалличности обычно происходит после завершения роста плеча и начинается с малоугловых границ зерен, которые часто зарождаются вблизи капель галлия. Начало поликристаллического роста происходит, когда периферия границы раздела повернута вниз (в сторону расплава), независимо от формы центральных участков. В [1] также предположен механизм начала поликристаллического роста. Избыток галлия образуется на поверхности кристалла во время роста за счет испарения мышьяка. Это испарение начинается еще до того, как поверхность выходит из-под слоя флюса, потому что V_2O_5 не смачивает поверхность кристалла GaAs. Избыток галлия собирается в капельки на поверхности кристалла, которые видны как яркие пятна под поверхностью флюса во время роста. Капли галлия мигрируют вниз кристалла в направлении градиента температуры путем растворения GaAs на горячей стороне капли и затем рекристаллизации на более холодной стороне.

При связывании общих механизмов разрушения кристаллической структуры с наблюдаемыми формами фронта кристаллизации (**ФК**) (твердое

тело/жидкость) в [1] показано, что контроль над формой **ФК** имеет решающее значение для выхода монокристаллов, и определено, какая форма **ФК** способствует росту монокристаллов. Эти знания очень полезны в проектах разработки процессов роста кристаллов.

Форма **ФК** определяется тепловыми условиями внутри установки для выращивания кристаллов. Установки Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (Liquid Encapsulated Czochralski – **LEC**) имеют много регулируемых параметров, которые значительно влияют на форму **ФК**. Эти параметры включают в себя скорость вытягивания, вращение тигля, вращение кристалла, положение поверхности расплава, давление и тип окружающего газа.

Полосы роста, отражающие **ФК**, возникают из микроскопических колебаний темпов роста, которые обусловлены тепловой асимметрией на границе роста. Эти колебания скорости роста в свою очередь вызывают колебания во встраивании примесей и в стехиометрии из-за эффектов сегрегации.

В [2] продемонстрировано, как частота возникновения двойникования и поликристаллический рост связаны с формой **ФК**, а в [3] показано, что правильное управление формой **ФК** эффективно для стабильного получения монокристаллов.

Начало поликристаллического роста сопровождается высокой концентрацией включаемых капель галлия, которые проникают на несколько миллиметров в глубь кристалла и варьируются в размерах от 0.05 до 0.5 мм. Эти капли хорошо известны производителям **LEC GaAs** [1]. В [1] отмечено, что начало формирования границ зерен

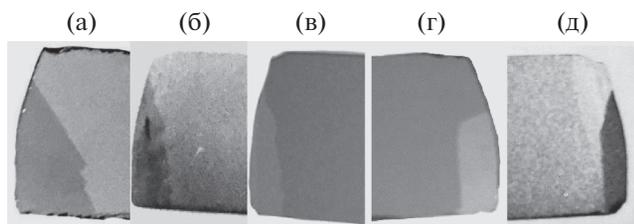


Рис. 1. Изменение формы кристаллита по мере уменьшения толщины с двух сторон образца: а–в – одна сторона образца, г, д – другая. Толщина образца: а – 5, б – 3, в – 0.9, г – 5, д – 0.9 мм. Увеличение $\times 3.8$.

происходит из-за высоких концентраций капель галлия, но в этой работе не проведена корреляция условий формирования границ зерен с формой ФК. На данный момент в литературе нет данных о формировании поликристалличности в кристаллах GaAs на начальных участках роста при разращивании монокристалла. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА

Для проведения исследования был выбран кристалл GaAs *n*-типа проводимости, легированный теллуром, в котором при разращивании кристалла на его конусной части возникли кристаллиты, прорастающие вдоль оси роста. Эти дефекты были видны невооруженным глазом на ростовой поверхности кристалла. Из кристалла вырезали шайбу ориентацией [100] толщиной 10 мм. Верхний рез проходил выше места образования этих дефектов. Из этой шайбы в направлении [110], идущем перпендикулярно линии поликристалла, вырезали образец толщиной 5 мм.

Для проведения исследования образец был отполирован в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ и потравлен в проекционном травителе Абрахамса–Бьюоччи (А/В-травитель) [4]. Травление осуществляли в течение 30 мин в “пьяной бочке” – сосуде из фторопласта, расположенном под углом к поверхности 30° – 45° и вращающемся со скоростью ~ 50 об./мин. При этом раствор постоянно омывает образец.

После травления в А/В-травителе и изучения картин травления образец повторно механически шлифовали с двух сторон, химически полировали и опять травили в А/В-травителе. Многоцветное травление позволило проследить за изменениями, происходящими в кристалле по мере уменьшения толщины образца. Конечная толщина образца составила ~ 0.9 мм. Таким образом, с каждой стороны было удалено ~ 2 мм.

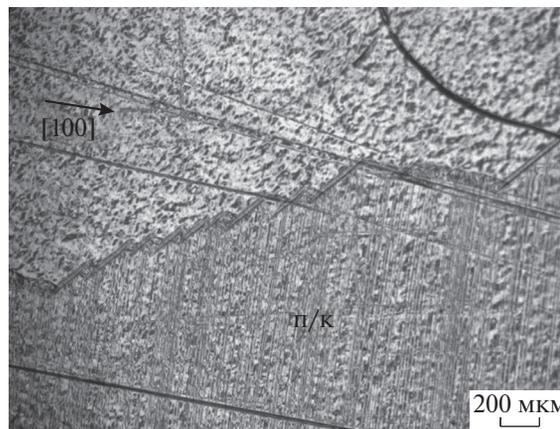


Рис. 2. Область кристаллита со сложной ступенчатой поверхностью (обозначено п/к).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На поверхности шлифованных образцов хорошо видна форма кристаллита с двух сторон образца в виде областей другого цвета (рис. 1).

Изменение формы кристаллита по мере уменьшения толщины образца с двух сторон хорошо видно на рис. 1, где представлены картины дефектов на шлифованной поверхности образца различной толщины. Видно, что форма кристаллита на одной стороне (а, б, в) существенно меняется по мере утонения образца. Кроме этого, уменьшается его ширина. Отметим, что прямолинейная часть границы кристаллита по мере роста кристалла переходит в зигзагообразную, тем самым изменяя глубину проникновения в объем кристалла (рис. 1а).

С обратной стороны образца тоже произошло изменение формы кристаллита (рис. 1г, 1д). Изменилась и его ширина по нижнему краю образца. В тонком образце длина кристаллита больше, чем в толстом. Такое изменение формы кристаллита не совсем понятно. Однако можно предположить, что в тонком образце первый кристаллит был удален, а на его месте наблюдается кристаллит, хорошо видимый на другой стороне образца, так как их длины совпадают.

При послойном проекционном травлении у поверхности образца выявился кристаллит сложной формы со ступенчатым характером изменения его границ по мере роста кристалла (обозначено п/к на рис. 2).

При этом различные грани ступеней по-разному наклонены к поверхности образца (рис. 3). Одна из граней много шире другой, что свидетельствует о том, что она наклонена под большим углом к поверхности образца и не является гладкой. Причина, по которой эта область огранена

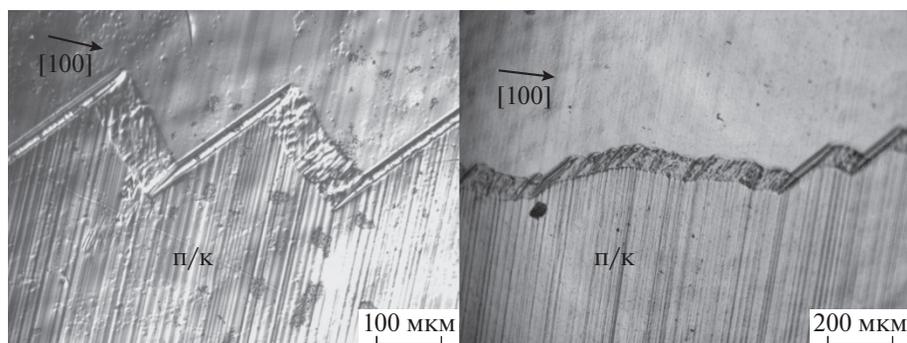


Рис. 3. Изменение картины травления области сложной формы со ступенчатым характером границ (обозначено п/к) по мере уменьшения толщины образца: а – 5, б – 3 мм.

ступеньками, не ясна. При дальнейшем травлении ступени начинают сглаживаться (рис. 3б).

Наблюдаемый кристаллит ограничивается ступенями не только при росте кристалла, но и в его поперечном сечении, так как при пересечении с поверхностью роста тоже наблюдаются ступени, которые хорошо видны на рис. 4 в левой его части в виде широкой зигзагообразной линии. Ширина линии свидетельствует о том, что поверхность кристаллита сильно наклонена к плоскости роста. Из полученных данных можно представить себе форму кристаллита. Он представляет собой часть конуса, который ограничен ступеньками не только по длине кристаллита, но и в его поперечном сечении. Причины образования кристаллита такой сложной формы не понятны.

Кроме того, на рис. 4 хорошо видно, что все остальные кристаллиты имеют произвольную форму и их границы тоже наклонены к поверхности роста, так как выявляются в виде широких линий. Это означает, что по мере роста кристалла сечение кристаллитов увеличивается.

По мере роста кристалла кристаллиты, расширяясь, начинают пересекать друг друга. Места пересечения кристаллитов иногда имеют очень сложную форму, что говорит о том, что поперечное сечение кристаллита имеет сложную форму (рис. 5).

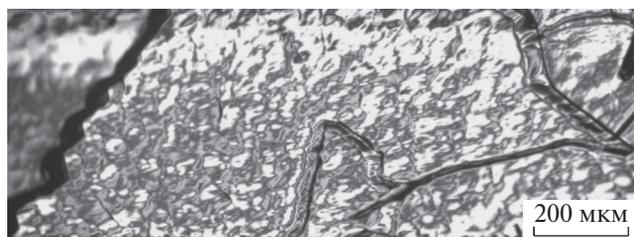


Рис. 4. Картина проекционного травления торца образца с кристаллитами.

На рис. 3а и 3б видны четкие полосы роста, идущие от границы области к поверхности образца, в то время как вне области полос роста не наблюдается. По-видимому, это связано, как показано в [5], с различной ориентацией решеток этих областей. Эффективность вхождения легирующей примеси в поверхность с плотно упакованной решеткой, таких как плоскости (111) и (100), значительно меньше, чем при вхождении в менее плотно упакованную решетку. Четкое выявление полос роста в области кристаллита свидетельствует о том, что она ограничена менее плотно упакованной плоскостью, чем область, примыкающая к ней.

Все эти результаты, полученные при послойном проекционном травлении, говорят о сложном характере образования поликристалличности в кристаллах GaAs.

Однако отметим, что в исследованном образце не было найдено ни одной капли галлия в приповерхностном слое кристалла. Следовательно, капли галлия не являются источником образования кристаллитов в данном случае, как утверждается в [1]. В этой работе также рассматривалась возможность зарождения кристаллита в месте, где наблюдается загиб полосы роста вниз, т.е. в месте переохладения расплава под растущим кристаллом. В настоящей работе не наблюдалось

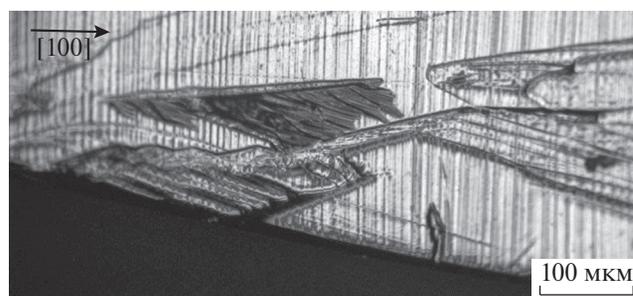


Рис. 5. Пересечение различных кристаллитов по мере роста кристалла.

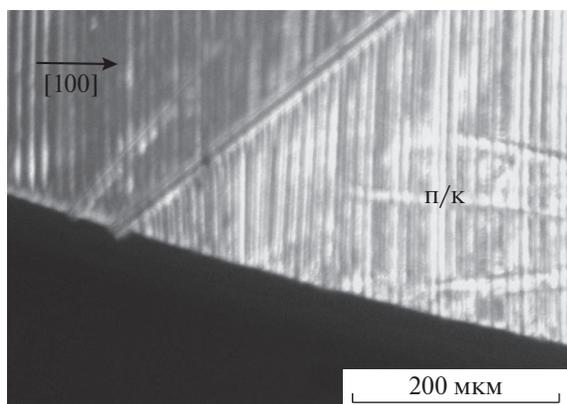


Рис. 6. Выступ в месте зарождения кристаллита (обозначено п/к).

загиба полос роста вниз у края образца. Однако в месте зарождения кристаллита обнаружили выступ в виде шипа (рис. 6). Такой выступ мог образоваться только в случае наличия в этой области переохлаждения расплава.

Таким образом, образованию кристаллитов при росте кристаллов GaAs методом Чохральского способствует наличие переохлаждения расплава под растущим кристаллом. Это переохлаждение способствует или загибу полос роста вниз у

периферии слитка, или к образованию шипа на поверхности кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружены кристаллиты различной формы, образующиеся при разрастании кристалла в его конусной части при выращивании кристаллов GaAs методом Чохральского из-под слоя борного ангидрида. Наличие полос роста, выявляемых с помощью проекционного травления, свидетельствует о том, что кристаллит ограняется плоскостью с неплотной упаковкой атомов. Причиной возникновения кристаллитов является переохлаждение расплава в области под периферией растущего кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tower J.P., Tobin, Pearah P.J., Ware R.M.* // *J. Cryst. Growth.* 1991. V. 114. P. 665.
2. *Nakajima M., Katshmate K., Tereghima K. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. P. L65.
3. *Lent B., Bonnet K., Vesentan N., Duchemin J.P.* // *J. Microelectronics.* 1982. V. 13. P. 5.
4. *Abrachams M.S., Buiocchi C.J.* // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 2855.
5. *Югов А.А., Пугачев Б.В., Югова Т.Г., Князев С.Н.* // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. С. 857. <https://doi.org/10.31857/S0023476120060417>