

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.91:621.315.52

ОБРАЗОВАНИЕ ФАСЕТОК В КРИСТАЛЛАХ GaAs, ЛЕГИРОВАННЫХ Sn И Te,
ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2022 г. Т. Г. Югова^{1,*}, С. Н. Князев¹, О. С. Павлова¹

¹АО “Гиредмет”, Москва, Россия

*E-mail: P_Yugov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 18.01.2021 г.

Фасетки, образующиеся на периферии конусной части монокристаллов GaAs при выращивании методом Чохральского, возникают, когда наблюдается переохлаждение расплава у периферии кристалла. Чем больше переохлаждение, тем больше длина фасеток. Наблюдаются различные формы фасеток в кристаллах, легированных Sn или Te. Показано, что область с фасетками ограничена плоскостью $A(111)$.

DOI: 10.31857/S0023476122030250

ВВЕДЕНИЕ

Фасетки, или грани, возникающие в кристаллах полупроводников при выращивании методом Чохральского, давно привлекли внимание исследователей. Еще в конце 1950-х годов было описано появление граней в кристаллах InSb [1]. Много работ [2–6] посвящено исследованию фасеток в кристаллах InSb, GaSb и Si, выращенных в направлении $\langle 111 \rangle$. Было показано, что при выращивании в этом направлении в кристаллах возникают грани двух типов – центральная, или осевая, и периферийная, или краевая [3], названные так по месту их расположения в кристалле. Центральная грань возникает, если фронт кристаллизации (граница между жидкой и твердой фазами) вогнут в кристалл. Периферийные грани возникают у края кристалла, когда фронт кристаллизации вогнут в расплав, т.е. когда на периферии кристалла возникает переохлаждение ΔT . Скорость латерального роста в фасеточных областях должна быть на порядки выше, чем средняя скорость роста в направлении $\langle 111 \rangle$. Известно, что рост на плоскости $\{111\}B$, где появляются краевые грани, идет медленно в направлении $\langle 111 \rangle$ и очень быстро в направлении $\langle 211 \rangle$. Направление $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно плоскости краевой грани, а направление $\langle 211 \rangle$ параллельно ей. Ширина ограниченной области изменяется с увеличением или уменьшением радиуса кривизны границ раздела фаз. Макроскопическое наблюдение краевых граней показало, что их глубина вовсе не была однородной. Это изменение, вероятно, связано с разницей в степени переохлаждения на границе

раздела твердое–жидкое, поскольку переохлаждение усиливает разницу в скоростях роста в каждом направлении. Так, кристаллы, выращенные в условиях, вызывающих колебания степени переохлаждения, почти наверняка будут иметь краевые грани неправильной формы.

В кристаллах InP, вытянутых в направлении $\langle 100 \rangle$, наблюдаются только краевые грани [7]. Связано это с тем, что в центре кристаллизации даже при выпуклом (относительно расплава) фронте кристаллизации и сильном переохлаждении плоскость (111) не может образоваться. В [8] были обнаружены фасетки на цилиндрической части кристалла GaAs, в котором прошло двойникование.

В настоящее время большое значение для успешного роста кристаллов полупроводников, выращиваемых в направлении $\langle 100 \rangle$, имеют знания, касающиеся условий образования фасеток в кристаллах. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка исследовать образование фасеток в начальных частях монокристаллов GaAs, выращенных в направлении $\langle 100 \rangle$ методом Чохральского при жидкостной герметизации расплава.

МЕТОДИКИ

Исследованы конусные части монокристаллов GaAs диаметром 40 мм, выращенных методом Чохральского и легированных Sn и Te. На поверхности конусов на гранях наблюдались светлые области (рис. 1). Согласно [9] в этих светлых об-



Рис. 1. Конусная часть монокристалла GaAs диаметром 40 мм.

ластях в кристаллах GaAs обнаружены краевые фасетки. Были взяты шесть конусов, три из которых легированы Sn, а три – Te. Из каждого конуса вырезаны пластины вдоль оси роста перпендикулярно грани роста, один рез был сделан по оси кристалла, а другой – на расстоянии 2 мм от первого. Плоскость образца была (211).

Для проведения исследования образец со стороны реза по оси кристалла отшлифовали и отполировали в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ и протравили в проекционном травителе Абрахамса–Бьюоччи [10]. Травление осуществляли в “пьяной бочке” в течение 30 мин. “Пьяная бочка” – это сосуд, изготовленный из фторопласта, расположенный под углом к поверхности (чаще всего 30° – 45°), который вращается со скоростью ~ 50 об./мин. Раствор постоянно омывает обра-

зец. Для выявления дислокационных ямок травления на поперечном сечении кристалл травили в расплаве щелочи КОН при 370°C . Исследование образцов проводили с помощью микроскопа с контрастом Номарского.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После проекционного травления в травителе Абрахамса–Бьюоччи на поверхности образцов наблюдались полосы роста, отражающие форму фронта кристаллизации, а также краевые грани у периферии кристаллов. Картины травления показаны на рис. 2.

Во всех кристаллах в начальной части после затравления наблюдается вогнутый в кристалл фронт кристаллизации. Однако по мере роста кристалла фронт кристаллизации становится плоским, потом выпуклым, а потом волнообразным, и на периферии появляются выгнутые участки.

Отметим, что практически при всех углах роста конуса (от 30° до 70°) на периферии появляются фасетки. Наибольшая длина фасеток наблюдается при угле роста $\sim 70^\circ$. Исключение составляет угол $\sim 20^\circ$, при котором в этой области кристалла не наблюдаются фасетки (рис. 2д). Хотя полосы роста, по-видимому, указывают на форму фронта кристаллизации во время роста, в случае наличия фасеток у края кристалла очень трудно определить точную форму фронта кристаллизации, сравнивая полосы роста в области вне граней с бороздками в области граней.

Все наблюдаемые фасетки распространяются под углом $\sim 35^\circ$ к оси кристалла. Под таким же углом в кристалле проходит двойниковая граница.

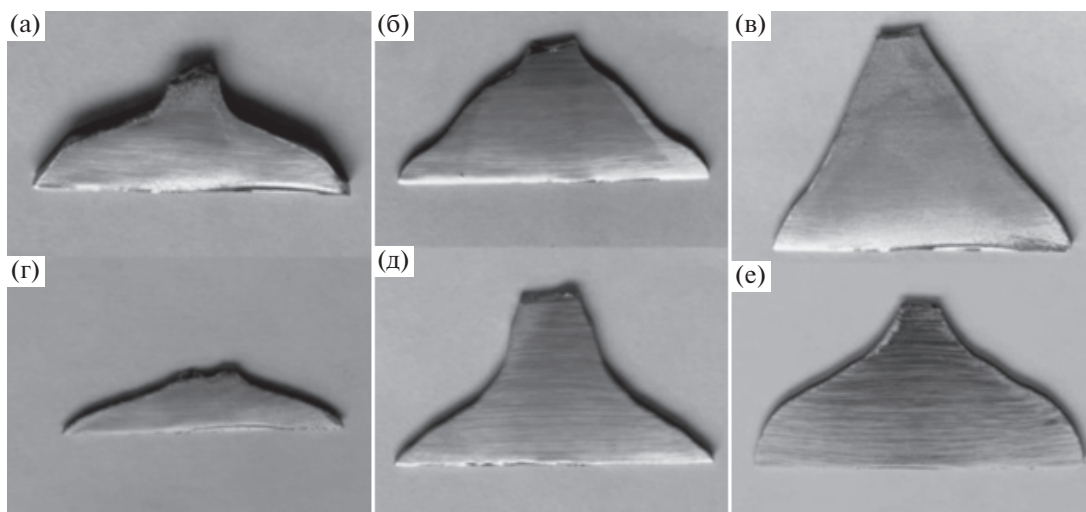


Рис. 2. Картины проекционного травления образцов, вырезанных из конусной части кристаллов GaAs, легированных Sn (а–в) и Te (г–е).

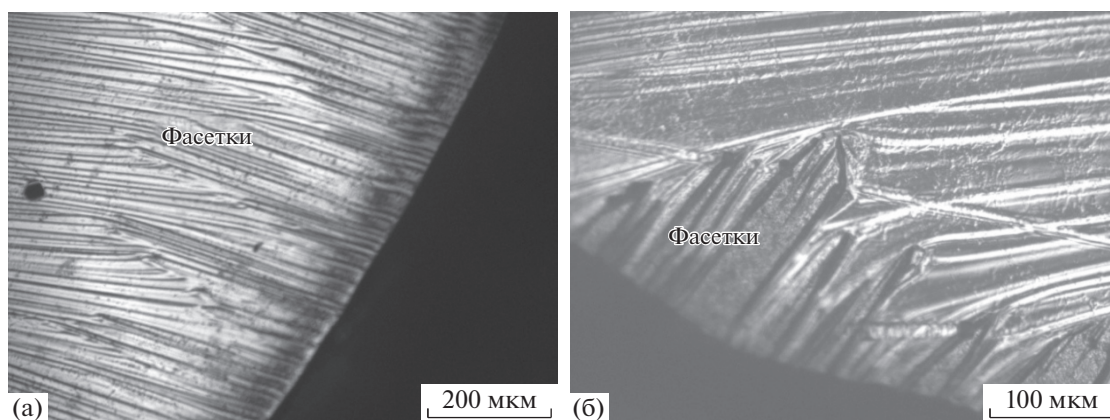


Рис. 3. Фасетки, наблюдаемые в кристаллах GaAs, легированных Sn (а) и Te (б).

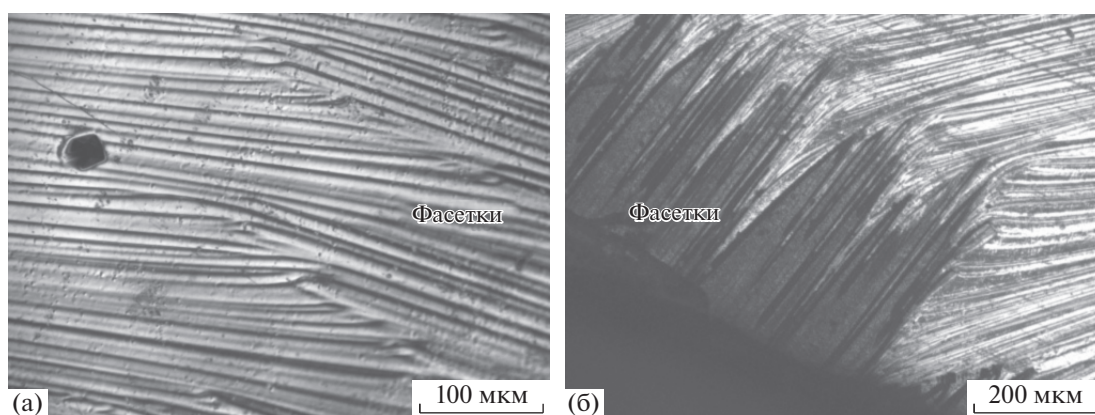


Рис. 4. Область перехода от фасеточного роста к не фасеточному в кристалле GaAs, легированном Sn (а) и Te (б).

Этот угол соответствует углу наклона плоскости (111) в кристаллах, выращенных в направлении $\langle 100 \rangle$. Рост краевых граней и генерация двойников в кристаллах $\langle 100 \rangle$ очень похожи по своей природе. Оба образуются по плоскостям $\{111\}$ и оба начинаются с периферии. Таким образом, вполне возможно, что краевые грани являются “зародышами” двойников. Обнаружено, что краевые фасетки не всегда связаны с образованием двойников, но когда кристалл растет в условиях, приводящих к нерегулярным краевым граням, всегда происходит двойникование [7]. Форма самих фасеток существенно различается в кристаллах, легированных Sn или Te (рис. 3).

Если в кристаллах, легированных Sn, фасетки выявляются в форме узких прямых бороздок, то при легировании Te выявляются широкие полосы с пикообразным завершением. Кроме того, различаются по структуре области перехода от фасеточного роста к не фасеточному. На рис. 4 показаны переходные области в кристаллах GaAs.

Очевидно, что в кристаллах, легированных Sn, фасетки встречаются с фронтом кристаллизации, не вызывая сильных структурных изменений. В GaAs, легированном Te, “встреча” фасетки с объемом кристалла приводит к существенному структурному нарушению. Быстрый рост фасеток оттесняет объем расплава к центру кристалла. Это приводит к образованию неоднородностей в области перехода от фасеточного роста к не фасеточному. Природа такого различного влияния разных примесей на форму фасеток пока не совсем понятна. Но можно предположить, что Te как поверхностно активная примесь, увеличивающая вероятность двойникования в GaAs [11], влияет на вероятность зарождения фасеток, приводя к образованию широких полос.

Макроскопическое наблюдение фасеток в конусных частях кристаллов показало, что их длина меняется по мере роста кристалла (рис. 5). Это изменение, вероятно, связано с разницей в степени переохлаждения на границе раздела твердое—

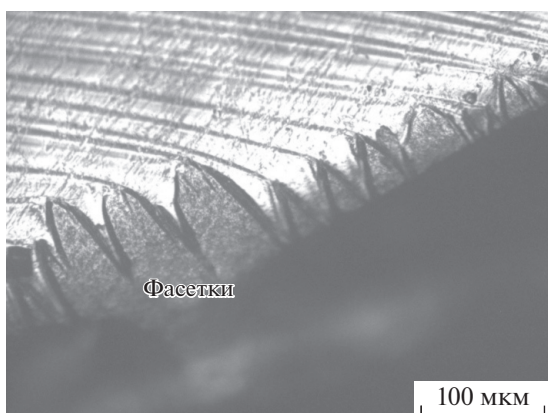


Рис. 5. Изменение длины фасеток по мере роста кристалла, легированного Те.



Рис. 6. Монокристалл GaAs диаметром 40 мм, легированный Те, с фасетками и двойником.

жидкое, поскольку переохлаждение усиливает разницу в скоростях роста в каждом направлении. Рост “фасетки” идет со скоростью, которая идентична скорости вытягивания. Длина фасеток в исследованных кристаллах изменялась от 0.1 до 1.2 мм.

В [6] показано, что наблюдается сильная корреляция между длиной фасеток и степенью переохлаждения на границе раздела кристалл–расплав. Чем больше переохлаждение, тем больше длина фасеток, так как с увеличением степени переохлаждения увеличивается скорость роста по плоскости (111) в направлении $\langle 211 \rangle$ [6]. Неоднородность длины фасеток по длине кристалла свидетельствует о нестабильности теплового поля в процессе роста кристалла.

Ширина области с фасетками соответствует ширине светлой области на поверхности кристал-

ла. Ширина ограниченной области изменяется с увеличением и уменьшением радиуса кривизны границ раздела фаз [3]. Хотя полосы роста указывают на форму фронта кристаллизации во время роста, очень трудно определить точную форму, сравнивая полосы роста в области вне граней с бороздками в области граней [5]. “Фасеточный” рост, как полагают в [5], требует зарождения ступеней роста (кинетического переохлаждения), которые растут с высокой скоростью в латеральном направлении.

В теоретической работе В.В. Воронкова [12] высказано предположение, что выход плотноупакованной сингулярной грани $\{111\}$ на трехфазную границу кристалл–расплав–газ приводит к образованию на ней усеченного двойникового зародыша. После возникновения первого двойникового зародыша рост двойника происходит быстро, так что двойник вытесняет исходный кристалл. Образование двойника в месте выхода грани хорошо видно на рис. 6.

Как полагают в [5], образование фасеток требует зарождения ступеней роста на боковой поверхности кристалла. Такие ступени хорошо видны на рис. 6. При малых степенях переохлаждения ΔT двойниковый зародыш распространяется в кристалл на небольшое расстояние, образуя фасетку.

Травление на дислокации половины поперечного сечения образца с фасетками с разрезом, перпендикулярным грани роста, показало, что большая ось ямки травления совпадает с направлением, перпендикулярным грани роста. Так как большая ось дислокационной ямки совпадает с направлением $\langle 01\bar{1} \rangle$, следовательно, и направление, перпендикулярное грани роста, совпадает с той же осью. Это в свою очередь означает, что в области с фасетками кристалл ограничивается плоскостью $A(111)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фасеток, наблюдаемых в конусной части кристалла на начальных стадиях роста, показало, что образование фасеток на периферийной части наблюдается только при вогнутом фронте кристаллизации, т.е. для образования фасеток требуется переохлаждение расплава в периферийной области кристалла. Обнаружена различная форма фасеток в кристаллах, легированных Sn и Te. Показано, что кристалл в области с фасетками ограничивается плоскостью $A(111)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hulme K.P., Mullin J.B.* // *Philos. Mag.* 1959. V. 47. P. 1286.
2. *Singh R., Witt A.F., Gatos H.C.* // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. P. 112.
3. *Kumagawa M., Asaba Y., Jamad S.* // *J. Crystal Growth.* 1977. V. 41. P. 245.
4. *Muhlbaner A., Shitl E.* // *Phys. Status Solidi.* 1974. V. 23. P. 555.
5. *Kumagawa M., Nishiure M., Iasaba F., Havakawa J.* // *J. Crystal Growth.* 1983. V. 63. P. 222.
6. *Witt A.F., Gatos H.C.* // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. P. 70.
7. *Shibata M., Sasuki J., Inade T., Kuma S.* // *J. Crystal Growth.* 1990. V. 102. P. 557.
8. *Югов А.А., Пугачев Б.В., Югова Т.Г., Князев С.Н.* // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. С. 857.
9. *Tower J.P., Tobin R., Pearah P.J., Ware R.M.* // *J. Crystal Growth.* 1991. V. 114. P. 665.
10. *Abrachams M.S., Vuiocchi C.J.* // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 855.
11. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 242 с.
12. *Воронков В.В.* // *Кристаллография.* 1974. Т. 19. № 5. С. 922.