УДК 538.91:621.315.52

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ InAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2024 г. Н.А. Санжаровский¹, И.Б. Парфентьева, Т.Г. Югова^{1,*}, С.Н. Князев¹

1АО "Гиредмет", Москва, Россия

**E-mail: P_Yugov@mail.ru* Поступила в редакцию 19.05.2023 г. После доработки 24.05.2023 г. Принята к публикации 19.07.2023 г.

Обнаружены различные нарушения структурного совершенства монокристаллов арсенида индия InAs, сильно легированных Sn, которые зависят от концентрации Sn в различных участках кристалла. При низких концентрациях носителей заряда (электронов) ~1.5 × 10¹⁸ см⁻³ в начальных участках кристалла наблюдается необычное кольцеобразное распределение дислокаций в поперечном сечении. Плотность дислокаций при этом была в диапазоне (0.1–1.0) × 10⁴ см⁻². При концентрации носителей заряда более 4.0 × 10¹⁸ см⁻³ в конечных участках кристаллов наблюдаются включения индия, а также "вицинальные холмики". Плотность дислокаций в конечных сечениях кристаллов, в которых упомянутые выше дефекты не наблюдаются, была в диапазоне (0.4–2.1) × 10⁴ см⁻².

DOI: 10.31857/S0023476124030041, EDN: XOZLFO

ВВЕДЕНИЕ

Высокая подвижность электронов и прямозонная структура позволяют использовать InAs для изготовления высокоэффективных электронных и оптоэлектронных приборов, в частности быстродействующих сверхвысокочастотных транзисторов и интегральных схем, фотоприемных детекторов ИК-диапазона, инжекционных лазеров с длиной волны 3.5 мкм [1, 2], датчиков Холла магнитного поля, а также для организации ансамбля квантовых точек в некоторых полупроводниковых приборах. Ввиду низкой ширины запрещенной зоны (0.36 эВ) большинство полупроводниковых приборов, изготовленных из этого материала, работают только при криогенных или очень низких температурах. Арсенид индия используется для создания ИК-детекторов в диапазоне длин волн 1-3.8 мкм. Детекторы с криогенным охлаждением имеют более низкий уровень шума, но детекторы InAs могут использоваться и в более мощных приложениях при комнатной температуре. InAs также используется для изготовления диодных лазеров. Описание основных свойств InAs можно найти в [3].

Дефекты структуры оказывают существенное влияние на характеристики, а также эксплуатационную надежность полупроводниковых приборов. В связи с этим к совершенству структуры полупроводников предъявляются исключительно высокие требования. Для исследования дефектов структуры полупроводниковых материалов традиционно применяют метод избирательного и проекционного химического травления. В кристаллах InAs основными дефектами являются точечные дефекты, дислокации, двойники и включения второй фазы.

В литературе практически отсутствуют данные по дефектам структуры в выращенных методом Чохральского монокристаллах InAs, сильно легированных Sn. Данная работа посвящена изучению дефектной структуры, возникающей в таких кристаллах.

МЕТОДИКИ

Рост кристаллов InAs осуществляли методом Чохральского из-под слоя борного ангидрида на затравку ориентации <100>. Легирование проводили путем введения в расплав элементарного олова или специально синтезированного соединения SnAs. Из полученных слитков в начале кристалла при выходе на диаметр 50 мм и в конце слитка вырезали по две шайбы толщиной 2 мм, которые использовали для измерения электрофизических параметров и плотности дислокаций.

От конечной части слитка с дефектами отрезали шайбу толщиной 20 мм, из центральной части которой параллельно оси роста вырезали пластину



Рис. 1. Кольцеобразное распределение дислокаций по поперечному сечению кристалла InAs, легированного Sn, до (а) и после (б) А/В-травления пластины.



Рис. 2. Картина "звездного неба" на поперечных шайбах после полировки (а), "дислокационные розетки" вокруг включений In, выявляемые при травлении на дислокации (б).

толщиной 2 мм. Шайбы для определения плотности дислокаций и пластины, вырезанные параллельно оси роста, механически шлифовали, а затем химически полировали в травителе состава HF:HNO₃:H₂O = 1:3:2 до получения зеркально гладкой поверхности. Для выявления дислокационных ямок травления использовали травитель состава H_3PO_4 :HBr = 2:1 при кипении.

Отполированные пластины травили в проекционном травителе Абрахамса–Бьюоччи (А/В-травитель) [3]. 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 ~30 об./мин. При этом раствор постоянно омывает образец. В процессе проекционного травления выявляются следы, соответствующие проекции дефектов, находящихся в стравленном слое [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В каждом выращенном кристалле контролировали плотность дислокаций N_D и распределение дислокаций по поперечному сечению кристалла. В некоторых кристаллах при выходе на диаметр при концентрации носителей заряда ~1.5 × 10¹⁸ см⁻³ было обнаружено кольцеобразное распределение дислокаций (рис. 1а). Очевидно, что наблюдаются кольца с разной плотностью дислокаций в них, различным расстоянием между ними и от центра. Такого распределения дислокаций не наблюдается ни в одном кристалле соединений $A^{III}B^V$, легированных Sn. По-видимому, это связано с поведением олова в кристаллах InAs, так как в кристаллах InAs, легированных Те, такого распределения дислокаций не наблюдается.

После A/B-травления в поперечных шайбах кристаллов InAs наблюдается сдвиг от центра шайбы ямок травления в виде черных прямоугольников в конце канавок, идущих от ямок травления, выявленных при дислокационном травлении. Это хорошо видно на рис. 16, 1в.

Такое движение дислокаций в объеме кристалла в процессе роста не совсем понятно. В решетке сфалерита, в которой кристаллизуется InAs, основным типом дислокаций являются 60°-ные дислокации, скользящие по плоскостям {111} [5]. Наблюдаемая на рис. 16, 1в картина свидетельствует о том, что дислокации выходят из колец внутрь кристалла. Это может приводить как к расширению колец, так и к уменьшению плотности дислокаций в самих кольцах из-за взаимодействия дислокаций между собой. Однако не совсем понятно, почему кольца расширяются, оставаясь кольцами, а не расширяются равномерно по площади, как наблюдается в монокристаллах других соединений *А*^{III}*B*^V.

На поперечных шайбах, вырезанных из концевой части кристалла при полировке, выявляется "звездное небо". Картина "звездного неба" представлена на рис. 2а, на которой наблюдаются белые ямки, выявляемые после полировки. После дислокационного травления внутри белых ямок выявляются "дислокационные розетки", образующиеся вокруг включений In. Они представляют собой четырехугольные звезды, соответствующие симметрии плоскости (100). Такие "дислокационные розетки" образуются вокруг включений элементов III группы таблицы Менделеева в соединениях $A^{III}B^{V}$. Они возникают из-за напряжений, которые появляются вокруг включений элемента III группы при охлаждении кристалла.

Появление включений In можно понять при рассмотрении поведения атомов Sn в кристаллах InAs, относящихся к группе соединений $A^{III}B^{V}$. Атомы олова, расположенные в группе соединений $A^{III}B^{V}$, являются амфотерной примесью,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 3 2024



Рис. 3. Область с включениями индия, выявленная полировкой, в нижней части кристалла диаметром 50 мм.

т.е. примесью, которая может занимать место как In, так и As в решетке монокристаллов InAs. Так как In и Sn находятся рядом в таблице Менделеева, искажение, происходящее в решетке InAs, минимально. В кристаллах GaAs введение Sn в решетку сопровождается тем бо́льшим увеличением периода решетки, чем больше концентрация Sn [6]. Это связано с тем, что Ga и Sn находятся в разных периодах таблицы Менделеева и атомный радиус у Ga много меньше, чем у Sn.

Атом Sn, заменяя атом индия в решетке, оттесняет индий в объем кристалла. На начальной стадии образуется атом внедренного индия – In_i. По мере роста кристалла, приводящего к росту концентрации носителей заряда более 4.5×10^{18} см⁻³, концентрация In_i возрастает в кристалле, и индий начинает собираться в капли, образуя включения. Увеличение области с включениями индия по мере роста кристалла хорошо видно на рис. 3, где показана конечная часть кристалла в виде расширяющейся к низу области со светлыми пятнами, которые выявляются после полировки на поверхности образца.

При резке пластины толщиной 2 мм из шайбы, отрезанной от конечной части кристалла с включениями индия, на поверхность пластины была выведена плоскость (110). После полировки в ней вытравились различные нарушения кристаллической структуры, выявленные в различных областях пластины с включениями и без них. На рис. 4 представлен общий вид пластины после полировки, а также фотографии различных мест на этой пластине.

Выведение плоскости (110) на поверхность пластины, вырезанной параллельно оси роста



Рис. 4. Общий вид пластины, вырезанной параллельно оси роста с включениями индия и фотографии различных участков пластины.



Рис. 5. Распределение дислокаций по поверхности пластины с включениями In, вырезанной параллельно оси роста (общий вид), и распределение дислокаций в различных участках пластины.

в области с включениями индия, позволило потравить на дислокации эту пластину. Дислокации выявились в виде ямок, представляющих собой скошенные треугольные пирамиды. Распределение дислокаций по поверхности этой пластины представлено на рис. 5.

В нижней части пластины на рис. 5 наблюдается множество темных пятен, представляющих собой скопления дислокаций вокруг включений In. В верхней части пластины пятен много меньше и видны цепочки дислокаций, идущих вверх кристалла. Наблюдаемые на полированной поверхности полосы никак не проявились во время травления, что говорит о том, что эти полосы когерентны, т.е. их образование не приводит к введению дислокаций.



Рис. 6. "Вицинали", выявленные в монокристалле InAs, сильно легированном Sn, до травления (а), после травления на дислокации (б).

При еще более высоких концентрациях носителей заряда на поверхности шайб уже после полировки начинают выявляться странные фигуры, напоминающие по внешнему виду "вицинали", которые образуются на гранях кристаллов. Появление "вицинальных холмиков" роста в литературе объясняется наличием механических примесей, выходом винтовых дислокаций на поверхность и другими факторами. Форма пологих холмиков роста определяется ориентацией поверхности, на которой они образуются. Так как в рассматриваемом случае поверхность ориентирована по плоскости (100), холмики имеют форму прямоугольников.

Типичный пример "вициналей", наблюдаемых в кристаллах InAs, сильно легированных Sn, показан на рис. 6. Очевидно, что холмики имеют прямоугольную форму, и побочная грань холмика слабо отклонена от основной грани кристалла на малый (<5°) угол.

Травление на дислокации не только огранило "вицинали", но и выявило квадратные дислокационные ямки травления. При травлении как InAs, так и SnAs на плоскости (100) выявляются ямки квадратной формы, так как оба материала имеют кубическую решетку. Поэтому по форме ямок травления нельзя определить, в каком материале они образовались. Однако очевидно, что длинная ось "вициналей" проходит параллельно ребру ямки, т.е. вдоль направления <110>. Ребра пересечения граней "вициналей" идут параллельно диагонали квадрата.

При росте кристалла атом Sn на месте индия Sn_{In} вначале образует комплекс с атомом мышьяка $Sn_{In}As$. По мере накопления таких комплексов они могут начать образовывать соединение SnAs, которое по мере охлаждения кристалла начинает кристаллизоваться в объеме.

SnAs и InAs кристаллизуются в разных решетках: SnAs в гранецентрированной, a InAs – в объемноцентрированной.

Объемноцентрированную решетку можно представить как две гранецентрированные решетки, вставленные одна в другую и сдвинутые друг относительно друга на четверть диагонали куба. При прочих равных условиях эти две решетки могли бы найти способ соприкасаться друг с другом. Однако большое различие периодов решетки SnAs и InAs (период решетки SnAs равен 0.5638 нм, а InAs – 0.6058 нм) не дает этому осуществиться. Механизм образования "вициналей" непонятен и не может быть определен из полученных результатов.

Конечная часть кристаллов, в которой наблюдаются включения индия и "вицинали", отбраковывается и идет на переплав, что существенно уменьшает выход годного материала за процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структурного совершенства кристаллов InAs, полученных методом Чохральского и легированных Sn, показало, что в зависимости от концентрации Sn структура кристаллов существенно изменяется. Так, при выходе на диаметр 50 мм при концентрации носителей заряда $\sim 1.5 \times 10^{18}$ см⁻³ в поперечном сечении кристалла наблюдается нестандартное кольцеобразное распределение дислокаций, которое при дальнейшем росте кристалла становится традиционным. При увеличении концентрации носителей заряда более $4.0 \times 10^{18} \,\mathrm{cm^{-3}}$ в кристаллах появляются включения индия, резко повышающие плотность дислокаций за счет образования дислокационных розеток вокруг включений индия. При еще более высоких концентрациях носителей заряда на поверхности шайб появляются "вицинали", приводящие к нарушению монокристалличности в конечных частях кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Карандашев С.А., Матвеев Б.А., Ременный М.А. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. С. 147.

https://doi.org/10.21883/FTP.2019.02.47090.8799

 Зотова Н.В., Ильинская Н.Д., Карандашев С.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 6. С. 26. https://doi.org/10.1134/S1063782608060018

3. https://www.shalomeo.com/Wafers-and-Substrates/ InAs-Semi-Growth/product-936.html

 Abrachams M.S., Buiocchi C.J. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2855.

https://doi.org/10.1063/1.1714594

5. Шифрин С.С., Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 4. С. 712.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 3 2024

- Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 5. https://www.studmed.ru/ milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defektyv-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60. html
- Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 188. https://www.studmed.ru/ milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defektyv-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60. html

DEFECT STRUCTURE OF TIN-DOPED INAS SINGLE CRYSTALS GROWN BY THE CZOCHRALSKI METHOD

© 2024 N.A. Sanjarovskii^a, I.B. Parfenteva^a, T.G. Yugova^{a,*}, S.N. Knyazev^a

^aThe State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry (JSC Giredmet), 111524 Moscow, Russia

*e-mail: P_Yugov@mail.ru

Indium arsenide (InAs) single crystals heavily doped with Sn are found to have various violations of structural perfection, which depend on the Sn concentration in different regions of crystal. At low charge-carrier (electron) concentrations (~1.5 × 10¹⁸ cm⁻³) an unusual annular distribution of dislocations in the cross section is observed for the initial parts of crystal. The dislocation density lies in the range of $(0.1-1.0) \times 10^4$ cm⁻². At a carrier concentration above 4.0×10^{18} cm⁻³ indium inclusions and "vicinal growth hillocks" are observed in the final parts of crystals. The dislocation density in the final cross sections of crystals, in which the aforementioned defects are not observed, is in the range of $(0.4-2.1) \times 10^4$ cm⁻².