

Rentgenograficzne badania półizolacyjnych monokryształów GaAs

1. WSTĘP

Monokryształy GaAs typu półizolacyjnego są materiałem o szczególnie dużym perspektywicznym znaczeniu dla wytwarzania różnych przyrządów elektronicznych. Wraz z rozwojem technologii wytwarzania takich kryształów w ostatnim okresie opublikowano wiele prac poświęconych badaniom ich doskonałości strukturalnej. Wśród tych prac znalazły się zarówno poświęcone badaniom defektów [1-9] jak i badaniom rozkładu zmian stałej sieci [10-14].

W niniejszej pracy pragniemy przedstawić szereg wyników badań rentgenograficznych, głównie topograficznych, uzyskanych na monokryształach GaAs typu półizolacyjnego, wytworzonych w Zakładzie Monokrysztalizacji Związków Półprzewodnikowych ITME. Badania te przeprowadzono na dużym zestawie próbek wycinanych z różnych miejsc monokryształów o różnym typie domieszkowania.

W omawianym przypadku dużo uwagi poświęcono tzw. strukturze komórkowej. Struktura taka polega na występowaniu w kryształach charakterystycznych komórek, na ściankach których grupuje się większość ujawnianych dyslokacji. Przykłady badań struktury komórkowej za pomocą metod topografii rentgenowskiej Langa i Berga-Barretta zawierają m.in. prace Ponce [1], Chabli i współautorów [2] oraz Kitano i współautorów [3].

Powstawanie struktury komórkowej nie jest zjawiskiem do końca wyjaśnionym, lecz większość faktów wskazuje, że wiąże się ono z niestabilnością powierzchni wzrostu. Niestabilność taka jest wywołana prawdopodobnie lokalnymi przechłodzeniami wywołanymi z kolei tworzeniem się przy powierzchni krystalizacji warstwy wzbogaconej w jeden ze składników stopu [15]. Wzrost kryształu następuje w stykających się oddzielnych obszarach.

W jednej z ostatnich prac Pichaud i współautorzy [9] pokazali przykład kryształu, w którym struktura komórkowa tworzy charakterystyczne długie kanały, dobrze widoczne na próbce wyciętej wzdłuż osi wzrostu. Badania struktury komórkowej prowadzone metodami wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej [1] wykazują ponadto, że najistotniejszym elementem budowy ścian komórek są wytrącenia krystaliczne lub amorficzne. Dyslokacje są natomiast położone przypadkowo w pewnej odległości od tych ścian.

W niniejszej pracy stosowaliśmy równolegle trzy wzajemnie się uzupełniające metody topografii rentgenowskiej. Ponadto w oparciu o spektrometr dwukrystaliczny prowadziliśmy również badania deformacji sieci w pewnej mierze równoważne opisywanym przez Ishikawę i współautorów [4,3].

Wyniki niniejszej pracy były przez nas częściowo przedstawiane w postaci komunikatu w czasie trwania VIII Międzynarodowej Szkoły Letniej "Defekty w kryształach", w Szczyrku [16].

2. METODYKA BADAŃ

Wszystkie badane próbki pochodziły z monokryształów otrzymywanych hermetyzowaną metodą Czochralskiego /"LEC"/, wyciąganych w przeważającej większości w kierunku $\langle 100 \rangle$.

Badane kryształy można podzielić na dwie istotnie różniące się właściwościami grupy. Pierwszą grupę stanowią kryształy słabo domieszkowane chromem lub wanadem i niedomieszkowane. Drugą grupę stanowią natomiast kryształy bardzo silnie domieszkowane indem /o koncentracji indu rzędu 1%/ . Ind jest w tym przypadku tzw. domieszką izoelektryczną. Znajdując się w tej samej grupie układu okresowego co gal, domieszka indu zastępuje atomy galu i jest w dużej mierze obojętna elektrycznie. Wywiera ona natomiast istotny wpływ hamujący poślizg i rozmnażanie dyslokacji.

W aktualnych badaniach w najszerszym zakresie stosowano metodę topografii dwukrystalicznej, realizowaną na precyzyjnym rentgenowskim spektrometrze dwukrystalicznym. Dzięki stosunkowo krótkim czasom ekspozycji było możliwe stosowanie tej metody do otrzymywania szybkich topogramów przeglądowych. Metoda topografii dwukrystalicznej pozwala na uzyskanie informacji o strukturze dyslokacyjnej kryształu i innych indywidualnych defektach, lecz przede wszystkim zapewnia unikalne możliwości ujawniania i oceny niewielkich nawet deformacji sieci. Metoda umożliwia również ocenę naprężeń.

Topogramy przeglądowe otrzymywano stosując kilka różnych układów spektrometru dwukrystalicznego. Najczęściej stosowano układ 440_{Si} , -531_{BaAs} z monochromatorem krzemowym i układ 511_{Ge} , -511_{GaAs} z monochromatorem germanowym. Do realizacji metody topografii dwukrysta-

licznej, podobnie jak i pozostałych dwu metod wykorzystywano promieniowanie miedziowe $\text{Cu K}\alpha$.

Z uwagi na znaczną deformację, występującą szczególnie w kryształach pierwszej grupy, wykonywano często tzw. topogramy "zebra" lub serie topogramów dla serii skokowo zmienianych pozycji kątowych.

Badania deformacji sieci były realizowane w następujący sposób:

- przy zastosowaniu układu spektrometru dwukrystalicznego 400_{GaAs} , -400_{GaAs} z monochromatorem wycinanym z niskodyslokacyjnego monokryształu GaAs z dezorientacją 25° względem płaszczyzn (100). Kryształ, z którego wycięto monochromator otrzymano w ITME poziomą metodą "gradient freeze" przy silnym domieszkowaniu krzemem. W tym przypadku wykonywano serie topogramów dla skokowo zmienianych pozycji kątowych i dwu lub czterech azymutów, podobnie jak w pracach Ishikawy i współautorów [4,3];
- przy wykorzystaniu metody opisanej przez autora [17], polegającej na wykonywaniu topogramów w kontrolowanych położeniach kątowych dla dwu jednocześnie wyjustowanych refleksów 531 i 135. Metoda ta, aczkolwiek bardzo trudna eksperymentalnie, pozwala na bezpośrednią ocenę niewielkich zmian kąta międzypłaszczyznowego, wywołanych przez deformację sieci.

Z uwagi na znaczną czasochłonność metodę Langa zastosowano do wybranych, charakterystycznych próbek. Topogramy eksponowano w refleksach 220 stosując sprzęt japońskiej firmy Rigaku.

Topogramy Berga-Barretta wykonywano w refleksach 531, przy czym metodę tę stosowano zasadniczo jedynie do ujawniania szczegółów struktury komórkowej.

3. WYNIKI EKSPERYMENTALNE I DYSKUSJA

Z punktu widzenia struktury defektowej ujawnianej metodami topografii rentgenowskiej, obserwowano dość istotną różnicę między dwoma badanymi typami kryształów.

Kryształy pierwszej grupy - słabo domieszkowane i niedomieszkowane odznaczały się większą koncentracją dyslokacji na poziomie $10^4/\text{cm}^2$ oraz częstym występowaniem struktury komórkowej. Charakterystyczne jest przy tym, że struktura komórkowa nie występowała z reguły w górnych częściach kryształów, podobnie jak w kryształach badanym w pracy Pichaud i współautorów [9].

Początkowe części obydwu typów kryształów miały charakterystyczny quasi-prostokątny przekrój ze spłaszczeniami wzdłuż płaszczyzn (110). Taki typ wzrostu może występować przy mniejszych radialnych gradientach temperatury [18], a to z kolei jest jednym z czynników zmniejszających możliwość powstawania niestabilności powierzchni wzrostu [19,20].

Przykłady topogramów dwukrystalicznych kilku próbek wyciętych z początkowych części monokryształów przedstawiono na rys. 1. Można zaobserwować pewne podobieństwo deformacji sieci w próbkach pochodzących z różnych monokryształów. Najsilniejsza krzywizna płaszczyzn sieciowych występuje w pobliżu naroży, natomiast wzdłuż osi prostopadłych do spłaszczeń deformacja sieci jest znacznie mniejsza.

Na rysunku 2 przedstawiono topogramy dwukrystaliczne i topogramy Langa kilku próbek wyciętych z dolnych części kryształów pierwszej grupy, m.in. pochodzące z tych samych kryształów co próbki przedstawione na rys. 1a i 1b. Na topogramach tych można zauważyć wyraźnie rozwiniętą strukturę komórkową.

Próbki z rozwiniętą strukturą komórkową wykazują z reguły większą deformację sieci i związane z nią naprężenia, niż nie zawierające takiej struktury. Topogramy wykonane metodą spektrometru dwukrystalicznego odwzorowują w związku z tym jedynie fragmenty próbki.

Powiększone fragmenty topogramów dwukrystalicznych odwzorowujące strukturę komórkową przedstawiono na rys. 3. Można zauważyć, że pomiędzy poszczególnymi komórkami na ogół nie występuje zauważalna dezorientacja /jak można oszacować, nie jest ona większa niż $0,2''$ /. Zauważalna dezorientacja rzędu $1-2'$ pojawia się natomiast czasami między ziarnami obejmującymi większą liczbę komórek.

Pokrój poszczególnych komórek jest łatwiejszy do prześledzenia na topogramach Langa i Berga-Barretta przedstawionych na rysunkach 2, 4 i 5. Można zaobserwować, że struktura komórkowa nie występuje w brzegowych częściach kryształu, gdzie z kolei są spotykane indywidualne dyslokacje i pojedyncze pasma poślizgu.

Należy zwrócić uwagę na ciągłość przejścia od wyraźnej struktury komórkowej /obecnej na $3/4$ powierzchni próbki/ przez komórki o kształcie wydłużonym, komórki niedomknięte i fragmenty ścian do obszaru zawierającego indywidualne dyslokacje. Obserwuje się przy tym bardzo duże podobieństwo różnych form komórek do opisanych przez Takahashi i współautorów [20] w przypadku monokryształów aluminium, przy różnych warunkach wyciągania powodujących niestabilność powierzchni krystalizacji. Sugeruje to istotne podobieństwo obydwu zjawisk.

Należy podkreślić, że omawiana struktura komórkowa jest defektem znacznie bardziej subtelnym od występującej czasami w różnych kryształach tzw. struktury blokowej /mozaikowej/. W tym ostatnim przypadku mamy do czynienia z dezorientacją między poszczególnymi blokami, dochodzącą do pojedynczych stopni. Przykład struktury blokowej o dezorientacji bloków rzędu $1-2^{\circ}$, ujawnionej metodą Berga-Barretta w próbnym kryształcie niedomieszkowanym, pokazano na rysunku 4c. Struktura blokowa jest tu nałożona na strukturę komórkową, dobrze widoczną na niektórych blokach. Z uwagi na bardzo silną deformację sieci i odwzorowywanie niewielkich pól, wykonanie topogramu dwukrystalicznego było tu praktycznie niemożliwe.

Nasze obserwacje na płytkach wyciętych wzdłuż osi wzrostu kryształu nie potwierdziły obrazu struktury komórkowej przytoczonego w pracy Pichaud i współautorów [9], jako długich kanałów. Przykład topogramów Langa i dwukrystalicznego takiej próbki przedstawia rys. 5, przy czym topogram dwukrystaliczny wykonano przy trzech położeniach kątowych różnych o $0,005^{\circ}$. Na topogramie można zauważyć jedynie niewielkie wydłużenie części komórek w kierunkach $\langle 110 \rangle$, nie związanych z kierunkiem wyciągania kryształu /podobne wydłużenie zaobserwować można na niektórych komórkach w poprzednio omawianych próbkach wyciętych prostopadle do kierunku wzrostu/. Pokazana na rys. 5 próbka odznacza się również stosunkowo silną deformacją.

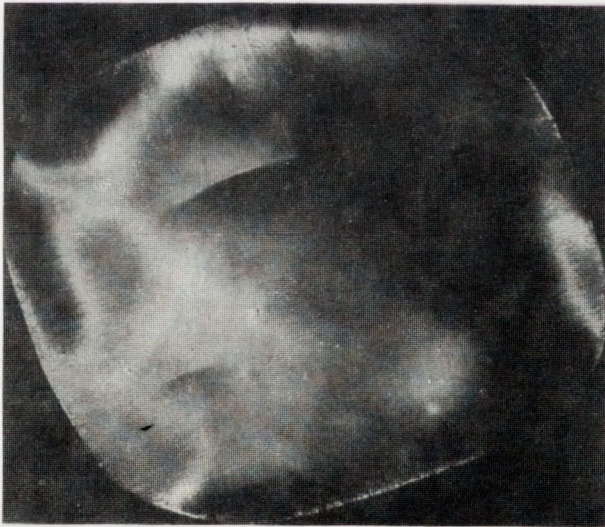
Prowadzone przez nas badania topograficzne nie pozwalają na jednoznaczную identyfikację rodzaju defektów tworzących ściany komórek. Uzyskane przez nas wyniki są w dużej mierze zgodne z wspomnianymi wcześniej wnioskami pracy [1], że ściany są zbudowane z wtrąceń, a w pewnej odległości od ścian występują dyslokacje. Kontrasty związane z granicami komórek nie wykazywały zauważalnych zmian kontrastu w funkcji stosowania różnych refleksów, zarówno w przypadku metod transmisyjnych jak i odbiciowych.

Kryształy drugiej grupy - silnie domieszkowane indem - na większej części przekroju wykazywały znacznie niższą gęstość dyslokacji na poziomie ok. $10^2/\text{cm}^2$. Jedynie w niewielkim obszarze zewnętrznym występowała gęsta sieć pasm poślizgu. Zupełnie nie obserwowano struktury komórkowej. Ten ostatni fakt może być wynikiem wpływu domieszki indu na warunki stabilnego wzrostu [19].

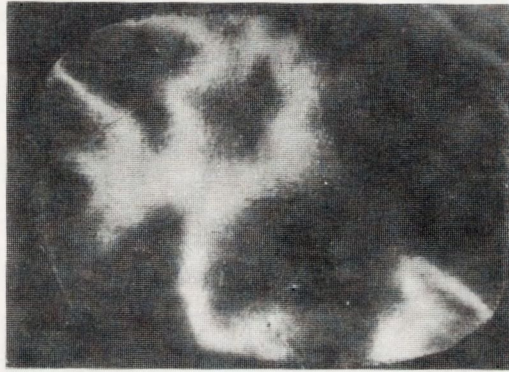
Przykłady topogramów dwukrystalicznych i topogramów Langa próbek wyciętych z monokryształów silnie domieszkowanych indem zamieszczono na rys. 6. Oprócz wspomnianej zewnętrznej strefy pasm poślizgu można zauważyć bardzo wyraźne na topogramach dwukrystalicznych pasma wzrostu, związane ze zmianami koncentracji indu.

Bardziej szczegółowe badania deformacji prowadzone drogą wykonywania serii topogramów dla różnych pozycji kątowych i azymutów ustawienia próbki wykazały, że kontrast na topogramach dwukrystalicznych jest wywołany głównie zmianami orientacji. Dowodzi tego m.in. podobieństwo topogramów w seriach przy zmianie azymutu o 180° . Niewielkie zmiany odległości, przejawiające się różnicami kształtu obszarów odwzorowywanych, pojawiają się głównie w połowie długości promienia. Rząd zmian stałej sieci można szacować na 10^{-5} , przy czym wszystko wskazuje, że jest on wynikiem odkształceń elastycznych. Sugerują to m.in. wstępne wyniki oszacowań zmian kąta międzypłaszczyznowego, wykazujące we wspomnianych obszarach podobnego rzędu zmiany.

Przykład dwóch /z wykonanych czterech/ serii topogramów dla pozycji kątowych zmienianych skokowo o $0,005^{\circ}$ i azymutów różniących się o 180° pokazano na rys. 7, dla próbki pokazanej uprzednio na rys. 2a.



a

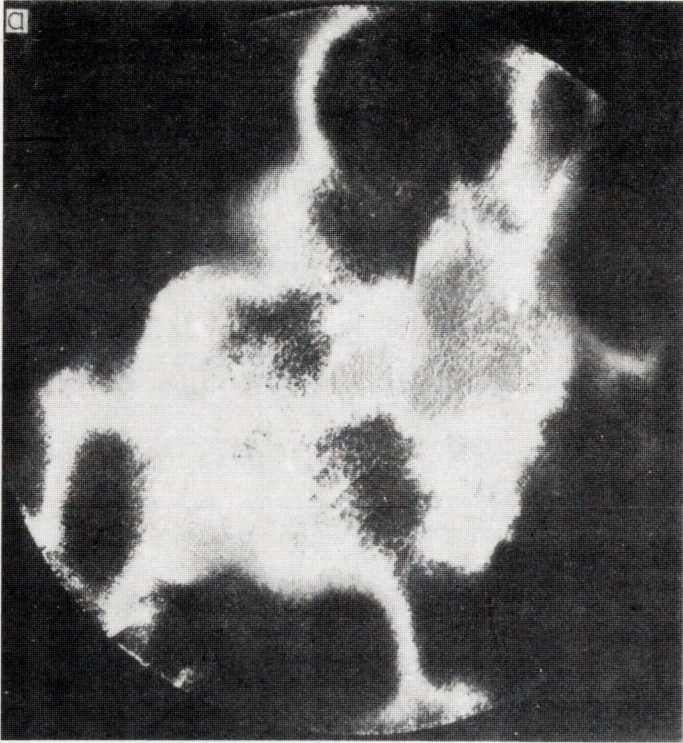


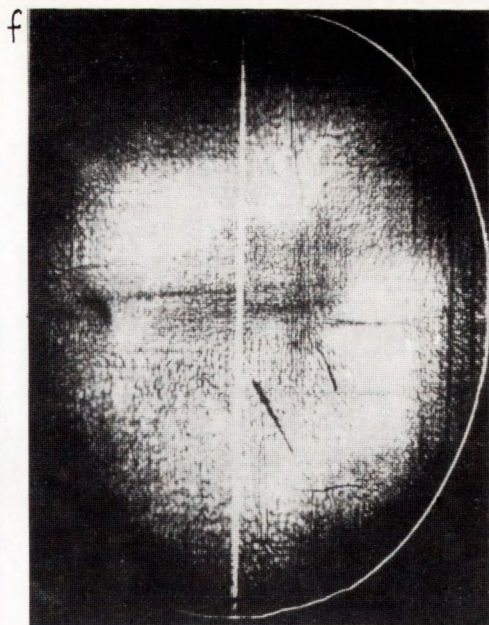
b



c

Rys. 1. Topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z początkowych części półizolacyjnych monokryształów GaAs
a - monokryształ słabo domieszkowany wanadem, b - monokryształ niedomieszkowany o dużej średnicy,
c - monokryształ słabo domieszkowany chromem o dużej średnicy



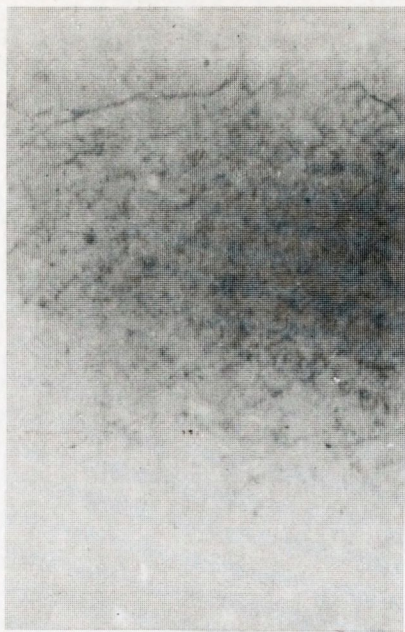


Rys. 2. Topogramy próbek wyciętych z dolnych części półizolacyjnych
 monokryształów GaAs
 a - topogram dwukrystaliczny próbki wyciętej z tego samego monokryształu, co próbka przedstawiona na rys. 1a; b,c,d - seria topogramów dwukrystalicznych próbki z dolnej części monokryształu niedomieszkowanego o dużej średnicy; e - topogram Langa próbki przedstawionej na rys. 2. b,c,d; f - topogram Langa próbki domieszkowanej chromem

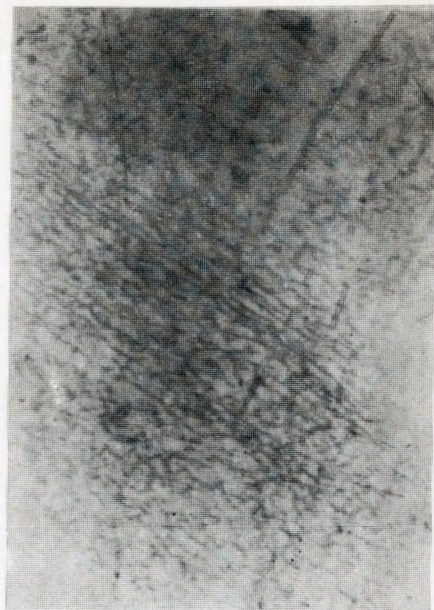


Rys. 3. a,b - powiększone fragmenty topogramów dwukrystalicznych kryształów z rozwiniętą strukturą komórkową

a



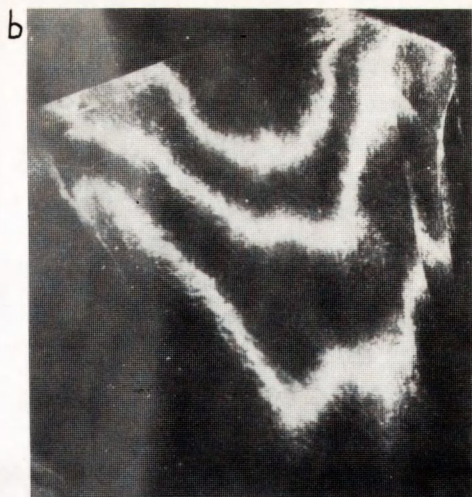
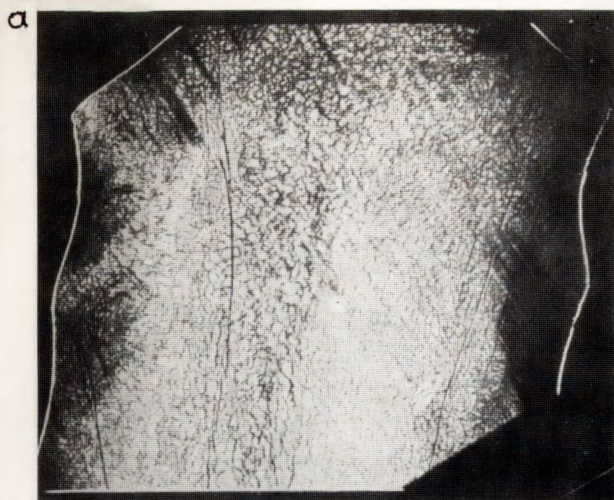
b



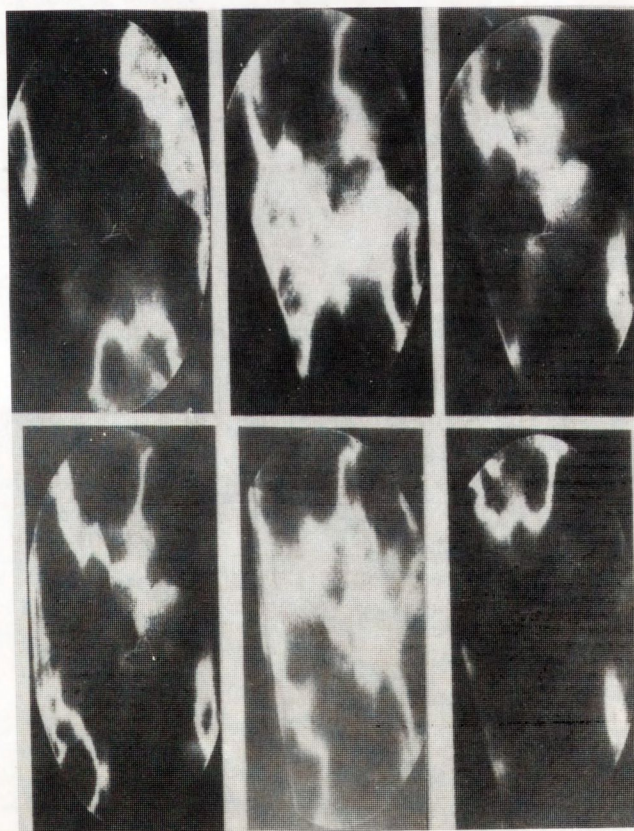
c



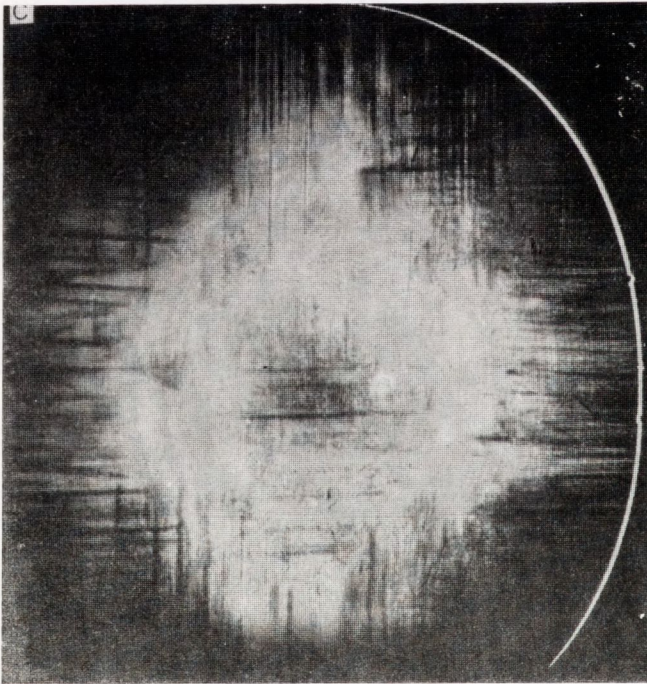
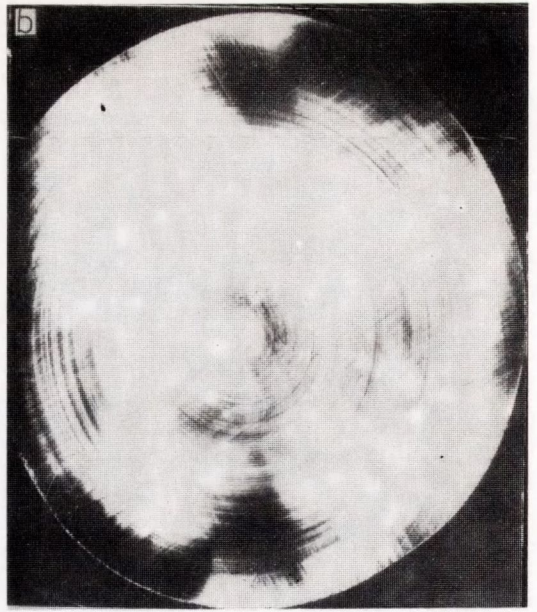
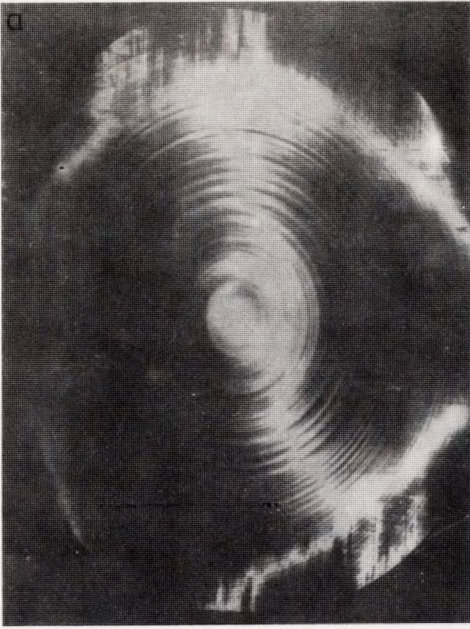
Rys. 4. Powiększone fragmenty topogramów Berga-Barretta, odwzorowujące szczegóły struktury komórkowej
 a - monokryształ domieszkowany wanadem, b - monokryształ domieszkowany chromem, c - monokryształ niedomieszkowany, zawierający obok struktury komórkowej rozwiniętą strukturę mozaikową



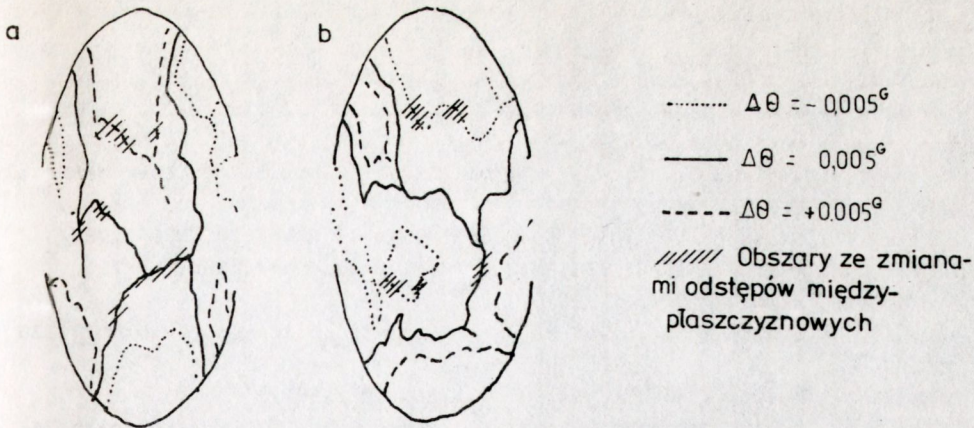
Rys. 5. Topogramy próbki wyciętej wzdłuż kierunku wzrostu monokryształu słabo domieszkowanego chromem.
 a - topogram Langa, b - topogram dwukrystaliczny typu "zebra", przy pozycjach ustawienia próbki zmieniających o $0,005^\circ$



Rys. 7. Serie topogramów dla azymutów różnych o 180° i pozycji kątowych, zmieniających o $0,005^\circ$ w układzie $400_{\text{GaAs}}, -400_{\text{GaAs}}$, próbki przedstawionej na rys. 2a



Rys. 6. Topogramy próbek wyciętych z monokryształów półizolacyjnych GaAs, silnie domieszkowanych indem
a,b - topogramy dwukrystaliczne,
c - topogram Langa



Rys. 8. Mapy równej dezorientacji z zaznaczonymi obszarami wyraźnych zmian odległości międzypłaszczyznowych, w dwu prostopadłych kierunkach

Z kolei na rys. 8 przedstawiono uzyskane na podstawie wykonanych serii topogramów mapy konturów jednakowej dezorientacji. Kontury te wykreślono uśredniając kontury odpowiadające miejscom maksymalnie naświetlonym z dwóch serii dla azymutów różnych o 180° . Obszary, gdzie powinny występować największe zmiany odległości międzypłaszczyznowych, zakreślono.

4. WNIOSKI

Stwierdzono, że jednym z najczęściej występujących w monokryształach półizolacyjnych GaAs słabo domieszkowanych typów defektów jest struktura komórkowa. Struktura taka nie występuje w początkowych obszarach kryształów.

Struktura komórkowa, w przeciwieństwie do bloków mozaiki, nie wiąże się z istotną dezorientacją. Ściany komórek tworzą w topografii rentgenowskiej wyraźny, nie ulegający zmianom w różnych refleksach, kontrast.

Uzyskane wyniki potwierdzają hipotezę, że struktura komórkowa jest wynikiem niestabilności powierzchni wzrostu.

Kryształy silnie domieszkowane indem nie zawierają struktury komórkowej, oraz, z wyjątkiem strefy zewnętrznej, znacznie obniżoną koncentrację dyslokacji.

Metoda topografii dwukrystalicznej ujawnia głównie zmiany orientacji sieci i wygięcie płaszczyzn sieciowych. Stwierdzono występowanie zmian odległości międzypłaszczyznowych, będące wynikiem odkształceń elastycznych, zlokalizowane głównie w połowie długości promienia.

LITERATURA

1. Ponce F., Inst. Phys. Conf. Ser. No 76, Section 1, s. 1 /1985/
2. Chabli A., Molva E., George A., Bertin F., Bunod P., Bletry J., E-MRS, Strasbourg, June 1986, s. 27
3. Kitano T., Ishikawa J., Ono H., Matsui J., Semi-Insulating III-V Materials, Omsha Ltd. 1986, s. 91
4. Ishikawa T., Kitano T., Matsui J., Jap. J. Appl. Phys. 24, 968 /1985/
5. Tanner B.K., Barnett S.J., Hill M.J., Inst. Phys. Conf. Ser. No 76, Section 10, s. 429 /1985/
6. Yamada K., Kohda H., Nakanishi H., Hoshikawa K., J. Cryst. Growth 78, 36 /1986/
7. Yasuami S., Fukuta K., J. Cryst. Growth 80, 79 /1987/
8. Pichaud B., Burle-Durbec N., Minari F., Duseaux M., J. Cryst. Growth 71, 648 /1985/
9. Pichaud B., Minari F., Billia B., J. Cryst. Growth 80, 469 /1987/
10. Okada Y., Tokumaru Y., Semi-Insulating III-V Materials, Omsha Ltd. /1986/, s. 175
11. Okada Y., Tokumaru Y., Kadota Y., Appl. Phys. Lett. 48, 975 /1986/
12. Nakajima M., Sato T., Inada T., Ishida K., Semi-Insulating III-V Materials, Omsha Ltd. /1986/, s. 181
13. Nakajima M., Sato T., Inada T., Fukuda T., Ishida K., Appl. Phys. Lett. 49, 1251 /1986/
14. Kuwamoto H., Holmes D.E., J. Appl. Phys. 59, 656 /1986/
15. Laudise R.A., 1970, The Growth of Single Crystals /Prentice Hall/, S. 104
16. Wierzchowski W., Mazur K., 8th International Summer School Defects in Crystals, Szczyrk /Poland/, 22-29 May 1988, Abstracts, s. 39
17. Wierzchowski W., 7th International Summer School Defects in Crystals, Szczyrk /Poland/, 23-30 May, 1985. Ed. by E. Mizera, World Scientific 1987, s. 125
18. Piekarczyk W., Świrkowicz M., Gazda S., Mat. Res. Bull. 13, 889 /1978/
19. Sowremiennaja kristallografia, Nauka, Moskwa 1980, t. 3, rozdz. 1, s. 185
20. Takahashi T., Kamio A., Irung N., J. Cryst. Growth 24/25, 477 /1974/

/Tekst dostarczone 1988.06.06./