

PROBLEMY WZROSTU MONOKRYSTAŁÓW FOSFORU GALU (GaP) O ŚREDNICY 4" I ORIENTACJI <100> ORAZ <111>

Wacław Orlowski, Aleksandra Mirowska, Andrzej Hruban,
Stanisława Strzelecka

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: waclaw.orlowski@itme.edu.pl

Streszczenie

Opracowano warunki otrzymywania monokryształów fosforu galu (GaP) o średnicy 4" i orientacji <100> oraz <111>. Skonstruowano układy termiczne dla urządzenia MarkIV, w których można otrzymywać metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC – Liquid Encapsulated Czochralski) duże monokryształy GaP. Zbadano termiczne warunki wzrostu kryształów. Doświadczalnie określono wpływ niektórych elementów układu termicznego na kształt pola temperatur w obszarze wzrostu kryształów. Otrzymano monokryształy GaP o średnicy 4" i orientacji <100> oraz <111>. Zbadano ich własności elektryczne i strukturalne.

Słowa kluczowe: GaP, monokrysztalizacja, metoda LEC.

Difficulties in 4" gallium phosphide (GaP) single crystals growing in <100> or <111> direction

Abstract

Technological parameters for growing 4" (GaP) single crystals in <100> and <111> direction were investigated. Thermal systems were constructed for MarkIV puller, which allow growing GaP single crystals with big diameter by Liquid Encapsulated Czochralski method. The influence of some of the thermal system elements on the temperature field near the growing crystal was experimentally assessed. GaP crystals of 4" in diameter were obtained in <100> and <111> direction. Electrical and structural parameters were assessed.

Keywords: GaP, crystal growth, LEC method

1. WSTĘP

Fosforek galu (GaP) jest obecnie jednym z najczęściej stosowanych materiałów półprzewodnikowych. Znajduje on zastosowanie w konstrukcji elementów optycznych m.in. jako podłoża do osadzania warstw epitaksjalnych dla diod świecących (LED) na zakres długości fal od czerwieni do zieleni (wyświetlacze cyfrowe), diod o bardzo wysokiej wydajności, diod pracujących w wysokich temperaturach, do budowy elementów optycznych pracujących w podczerwieni w zakresie widmowym $1-8 \mu\text{m}$ oraz w dalekiej podczerwieni $50-200 \mu\text{m}$. Obecnie na bazie tego materiału są konstruowane emiterzy fal na częstotliwości terahertzowe dla przyrządów pracujących przy częstotliwości powyżej 300 GHz. W literaturze znajdują się wzmianki o rozpoczęciu prac nad wytwarzaniem układów scalonych na bazie SI-GaP.

Obecnie wytwarzane są monokryształy GaP o średnicach 2" i 3" i następujących własnościach elektrycznych:

- niedomieszkowane, niskooporowe o koncentracji elektronów $n \leq 2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,
- niskooporowe, domieszkowane na typ n i typ p ,
- półizolacyjne, domieszkowane Cr o rezystywności $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$.

Główne prace związane z otrzymywaniem GaP galu idą obecnie w następujących kierunkach:

- otrzymywanie materiału niedomieszkowanego o wysokiej rezystywności - SI-GaP,
- otrzymywanie monokryształów o dużych średnicach.

W ITME w latach poprzednich wykonano cykl badań dotyczących technologii otrzymywania GaP. Efektem dotychczas przeprowadzonych prac badawczych było m.in.:

- opracowanie technologii syntezy GaP metodą iniekcyjną,
- opracowanie technologii wytwarzania monokryształów i płytek GaP o średnicy 2" i 3" typu n i typu p ,
- opracowanie warunków otrzymywania niedomieszkowanych monokryształów GaP o wysokim stopniu czystości,
- opracowanie warunków modyfikowania własności GaP poprzez obróbkę termiczną monokryształów objętościowych i płytek,
- opracowanie warunków otrzymywania niedo-

mieszkowanych, półizolacyjnych monokryształów GaP o średnicy 3".

Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków otrzymywania niskooporowych monokryształów GaP o średnicy 4" i orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$. W chwili obecnej żaden wytwórca nie oferuje monokryształów (płytek) GaP o średnicy 4".

Podstawowym celem prac badawczych prowadzących do uzyskania zaplanowanego wyniku było doświadczalne zbadanie procesów wymiany ciepła zachodzących na granicach obszarów: roztopiony wsad – rosnący kryształ – otoczenie (B_2O_3 , atmosfera), podczas otrzymywania metodą Czochralskiego (LEC) kryształów GaP o dużych średnicach. Wymiana ciepła w układzie grzewczym ma zasadniczy wpływ na przebieg procesów krystalizacji (struktura monokryształowa, stabilna średnica, itp.) oraz na własności fizyczne otrzymywanych kryształów (EPD, naprężenia, jednorodność parametrów).

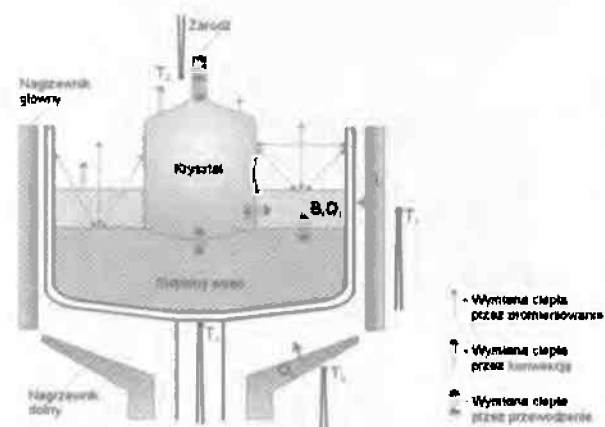
W zakres pracy wchodziły następujące zagadnienia:

- opracowanie konstrukcji układu grzewczego (nagrzewnik grafitowy, ekrany, tygiel grafitowy) dla urządzenia MarkIV, który umożliwiałby otrzymywanie monokryształów o średnicach 4",
- dobranie parametrów technologicznych procesów krystalizacji: położenie tygla z wsadem względem nagrzewnika, prędkość obrotowa tygla i kryształu oraz kierunek obrotów, prędkość krystalizacji (prędkość podnoszenia kryształu oraz tygla z wsadem),
- przeprowadzenie procesów krystalizacji, wytworzenie monokryształów o średnicy 4" o orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ oraz zbadanie ich własności elektrycznych (ρ , μ , n) i strukturalnych (EPD).

2. ANALIZA TERMICZNA UKŁADU DO KRYSTALIZACJI GaP METODĄ LEC

Warunki technologiczne otrzymywania monokryształów GaP są bardzo trudne. Proces krystalizacji zachodzi przy temperaturze 1460°C i przy bardzo wysokim ciśnieniu gazu w komorze urządzenia, powyżej 45 bar. Wysoka prężność par fosforu w temperaturze topnienia powoduje problemy z utrzymaniem stechiometrii wsadu. Trudności z doбором warunków krystalizacji metodą LEC wzrastają wraz ze wzrostem średnicy kryształu. Warunki zewnętrzne towarzyszące procesowi krystalizacji tj. duże wymiary kryształu, zwiększone wymiary elementów układu

termicznego, wysokie ciśnienie gazu ochronnego w komorze oraz duże różnice temperatury w układzie (temperatura ścianek komory ~60 °C, temperatura nagrzewnika ~1760 °C) powodują, że w układzie termicznym zachodzi bardzo intensywna wymiana ciepła. W celu określenia czynników mających decydujący wpływ na kształt pola termicznego w obszarze wzrostu kryształu opracowany został model termiczny układu grzewczego zastosowanego w urządzeniu MarkIV. Przedstawiony on został na Rys. 1.



Rys. 1. Model termiczny układu do krystalizacji GaP metodą LEC.

Fig. 1. Thermal model for GaP crystallization by LEC method.

Źródłem energii dla układu jest ciepło dostarczane z nagrzewnika głównego Q_1 oraz dolnego Q_2 . W układzie występuje także dodatkowe źródło ciepła tzw. ciepło krystalizacji wydzielające się na granicy ciec-zkryształ w trakcie procesu wzrostu. Ciepło z nagrzewników jest dostarczane do wsadu (GaP) oraz topnika (B_2O_3) poprzez tygiel grafitowy oraz umieszczony w nim tygiel z SiO_2 lub z pBN. Wewnętrzna powierzchnia tygla nie jest powierzchnią izotermiczną, a jej temperatura w poszczególnych miejscach zależy od stosunku $1/Q_2$, geometrii układu termicznego i warunków wymiany ciepła z otoczeniem.

Wielkość strumieni ciepłych wymienianych pomiędzy poszczególnymi elementami układu termicznego zachodzi wg następujących teoretycznych zależności [1]:

- wymiana ciepła przez promieniowanie:

$$Q^{rad} = k, F_1 F_2 (T_1^4 - T_2^4) / r^2 \quad (1)$$

- wymiana ciepła przez konwekcję:

$$Q^{conv} = k, f(F_p, F_n, p, Gr, Pr, Ra) (T_1 - T_2) \quad (2)$$

- wymiana ciepła przez przewodzenie:

$$Q = k, F_1 F_2 (T_1 - T_2) \quad (3)$$

gdzie: F_1, F_2 - parametry geometryczne elementów (powierzchnia); p - ciśnienie gazu w komorze; T_1, T_2 - temperatury elementów; r - odległość między elementami układu; Gr, Pr, Ra - liczby kryterialne Grashofa, Prandtla i Rayleigha.

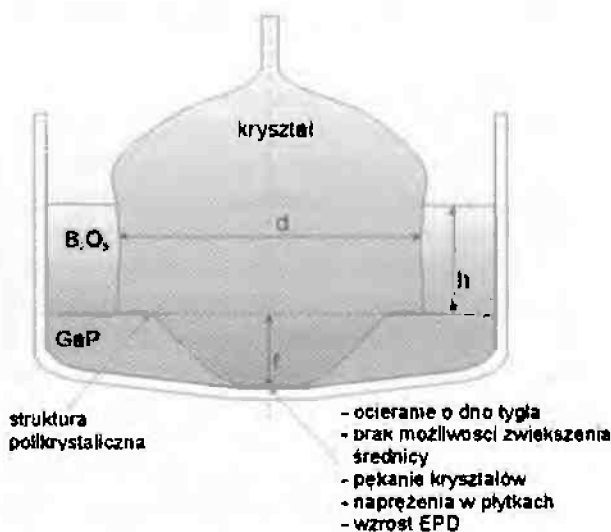
W rzeczywistym układzie termicznym można wpływać na wielkość i kierunek strumieni ciepła przez zmianę geometrii poszczególnych jego elementów tj. nagrzewników, tygla grafitowego, ekranów itp.

Kształt pola termicznego oraz parametry technologiczne procesu (obroty tygla, obroty zarodki, prędkość krystalizacji, ilość B_2O_3) powinny zapewnić właściwe warunki procesu krystalizacji, tj.:

- otrzymywanie struktury monokrystalicznej,
- uzyskanie optymalnego kształtu frontu krystalizacji,
- otrzymanie kryształu o stabilnej średnicy,
- otrzymanie kryształu o możliwie małych naprężeniach termicznych (zmniejszenie EPD, wygięcia płytek, pęknięcia kryształów).

Przy otrzymywaniu kryształów GaP o dużych średnicach warunki termiczne w obszarze krystalizacji są bardzo niesprzyjające wzrostowi monokrystalicznemu. Duża wymiana ciepła z powierzchni kryształu powoduje powstawanie niekorzystnego kształtu frontu krystalizacji (Rys. 2).

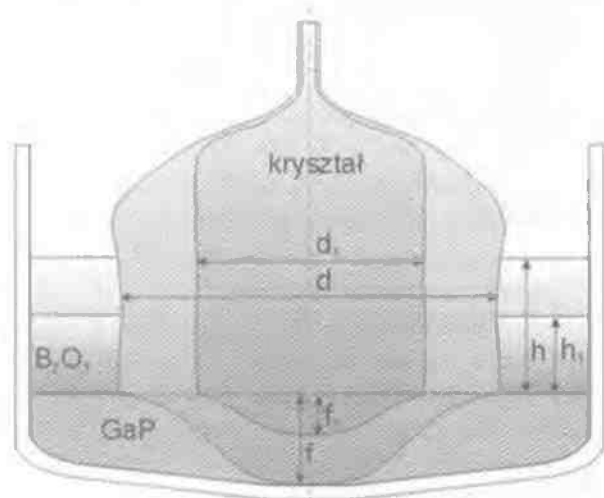
W obszarze brzegowym front staje się wklęsły, co sprzyja wzrostowi polikrystalicznemu, zaś w osi



Rys. 2. Kształt frontu krystalizacji obserwowany w kryształach GaP.

Fig. 2. Solid-liquid intertace shape observed in GaP crystals.

kryształu jest bardzo wypukły, co może powodować pękanie kryształu, „uderzanie” kryształu o dno tygla (wzrost mozaikowy, wzrost EPD, wpadanie kryształu do tygla) oraz dużą niejednorodność parametrów elektrycznych w jego przekroju poprzecznym. Podobne problemy z kształtem frontu krystalizacji występują przy otrzymywaniu metodą LEC dużych kryształów innych związków półprzewodnikowych m.in. GaAs [2 - 3]. Porównując warunki wzrostu w podobnym układzie termicznym kryształów o średnicach 2” i 4” (Rys. 3) można stwierdzić, że przy otrzymywaniu monokryształów o średnicach 4” wszystkie wymienione wyżej problemy są wielokrotnie większe.



Rys. 3. Porównanie warunków wzrostu kryształów o średnicach 2” i 4”.

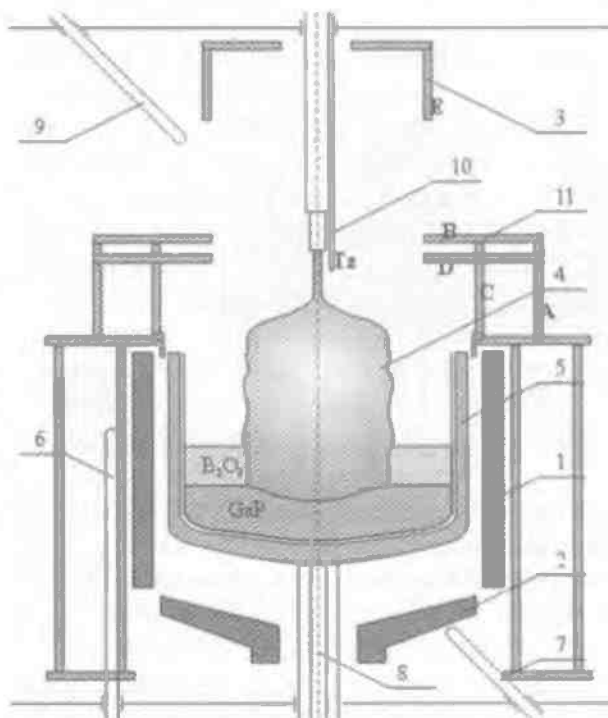
Fig. 3. Comparison of growing conditions for crystals of 2” and 4” diameter.

Analizując kształt frontu krystalizacji przedstawiony na Rys. 2 i stosując model przedstawiony na Rys. 1, można określić kierunki zmian w geometrii układu termicznego w celu uzyskania jego optymalnego kształtu, umożliwiającego prawidłowy wzrost kryształu. Wielkość wygięcia frontu krystalizacji (Rys. 2) zależy od ilości ciepła odprowadzanego przez kryształ oraz od kształtu pola temperatury w stopionym wsadzie. Wielkość i kierunek strumieni cieplnych przedstawionych na Rys. 1 zależy od konstrukcji układu termicznego tj. kształtu, rozmiarów i wzajemnego położenia nagrzewników, konstrukcji tygla grafitowego oraz budowy systemu ekranowania.

3. EKSPERYMENT

3.1. Konstrukcja układu termicznego

Układ termiczny stosowany w urządzeniu MarkIV do otrzymywania GaP składał się z dwóch nagrzewników: głównego i dolnego, tygla grafitowego, w którym był umieszczony tygiel kwarcowy lub pBN z wsadem oraz systemu ekranów (Rys. 4).

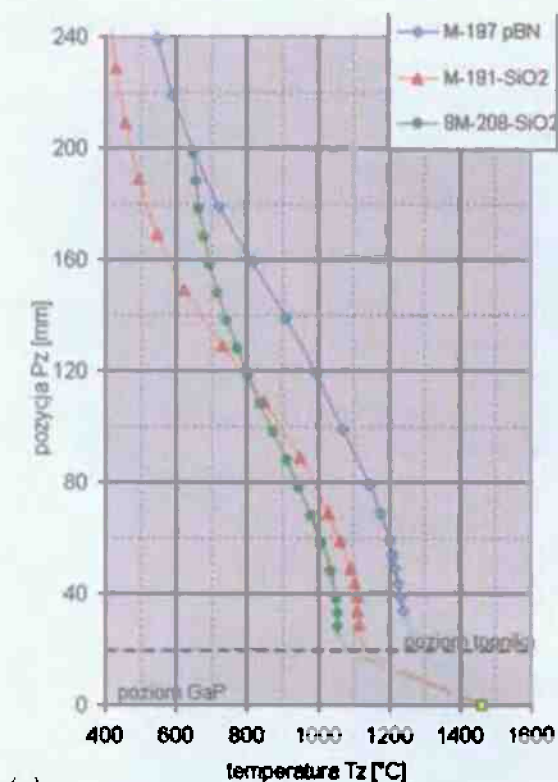


Rys. 4. Schemat układu termicznego urządzenia MarkIV: 1,2 – nagrzewniki główny i dolny, 3 – ekran górny E, 4 – kryształ GaP, 5 – tygiel, 6,7,8,9,10 – termopary, 11 – ekrany ABCD.

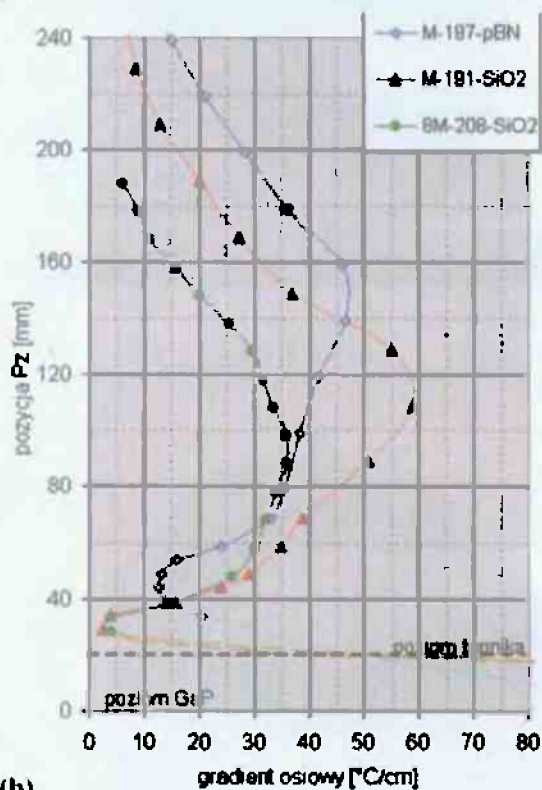
Fig. 4. Thermal system of MarkIV puller: 1,2 – graphite heaters (main and bottom), 3 – upper shield E, 4 – GaP crystal, 5 – graphite crucible, 6,7,8,9,10 – thermocouples, 11 – shields ABCD.

Sterowanie nagrzewnikami odbywało się przy pomocy termopar WRe5% - WRe26%. W układzie zastosowano specjalną termoparę Tz zamocowaną przy zarodku i obracającą się razem z trzpieniem górnym, którą mierzono rozkłady temperatury w osi układu przed procesem wzrostu oraz w trakcie procesu. Jej wskazania pozwalały na określenie gradientów temperatury w osi układu.

W celu dobrania optymalnych termicznych warunków krystalizacji wykonano i zbadano szereg wariantów układu termicznego. Elementami zmiennymi były:



(a)



(b)

Rys. 5. Przykładowe wartości temperatury i jej osiowego gradientu nad stopionym wsadem zmierzone przed rozpoczęciem procesu krystalizacji przy różnym ekranowaniu.

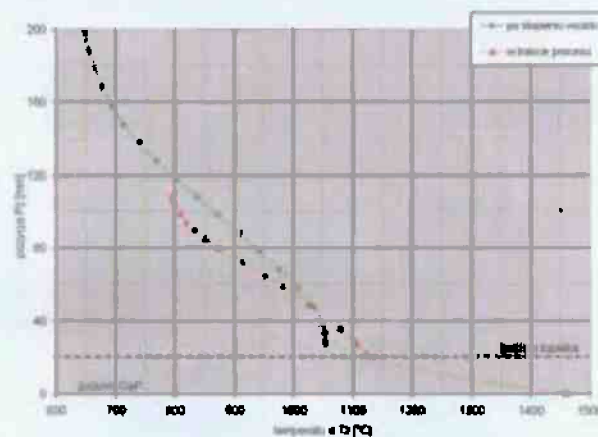
Fig. 5. Temperatures and axial gradients measured before crystallization process over molten charge before crystallization for different shields configurations.

- system ekranów umieszczanych na układzie grzejnym, ekranujący przestrzeń wzrostu kryształu, wymiary i konfiguracja ekranów A B C D (Rys. 4).

- konstrukcja tygła grafitowego,

- konstrukcja nagrzewnika dolnego.

W każdym badanym wariancie układu termicznego przeprowadzono proces krystalizacji GaP i oceniono wpływ wprowadzonych zmian na przebieg procesu oraz jakość otrzymanego kryształu. W większości procesów mierzono osiowy rozkład temperatury nad stopionym materiałem. Wyniki zostały pokazane na Rys. 5 - 6.



Rys. 6. Wartości temperatury Tz nad stopionym wsadem przed rozpoczęciem procesu krystalizacji oraz w trakcie procesu.

Fig. 6. Temperature Tz values over molten charge before and during the crystallization process.

Na podstawie wykonanych pomiarów można stwierdzić, że największy osiowy gradient temperatury występuje w topniku (~ 100 + 200°C/cm). Nad topnikiem jego wartość maleje średnio do 40 + 20°C/cm.

Stwierdzono, że największy wpływ na przebieg procesu krystalizacji oraz jakość otrzymanych kryształów mają wartości temperatury oraz wielkości gradientów temperatury w objętości topnika oraz do ~ 5 cm nad jego powierzchnią. W układach, gdzie temperatura wierzchniej warstwy topnika była wyższa w porównaniu do innych, a zmierzone gradienty temperatury tuż nad topnikiem były niższe, otrzymano monokryształy o lepszej jakości strukturalnej, o mniejszych naprężeniach wewnętrznych (kryształy nie pękały), a przebieg procesu był w pełni kontrolowany. W takich procesach warstwa topnika była przezroczysta, co znacznie ułatwiało proces „zaczepienia” kryształu i śledzenia wzrostu jego początkowej części.

Pozostałe wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

1. ekrany A, B, C, D, E (Rys. 4) kształtują pole termiczne głównie w przestrzeni nad stopionym wsadem. W układzie, gdzie tych ekranów nie zastosowano otrzymane kryształy posiadały wysokie naprężenia wewnętrzne, złą jakość strukturalną oraz pękły,
2. kształt i wymiary nagrzewników głównego i dolnego mają głównie wpływ na kierunki dostarczania ciepła do tygla i wspólnie z niektórymi parametrami technologicznymi (obroty tygla i zarodzi) kształtują pole termiczne wewnątrz tygla ze stopionym wsadem. Na rozkład temperatury

wewnątrz stopionej cieczy ma również wpływ kształt i geometria tygla grafitowego.

Zbadanie szeregu modyfikacji układu termicznego pozwoliło na zbudowanie układu umożliwiającego otrzymanie monokryształów GaP o średnicy 4" i o dobrych parametrach strukturalnych.

3.2. Opis procesu krystalizacji

W procesach zastosowano tygle kwarcowe o średnicy 152 mm oraz tygle z pyrolitycznego azotku boru o średnicy 156 mm. Jako wsadu używano polikryształicznego GaP zsyntezowanego metodą iniekcijną w urządzeniu MSR-6R [4].



Rys. 7. Kryształ GaP nr 212 o orientacji $\langle 100 \rangle$.
Fig. 7. Crystal GaP 212, $\langle 100 \rangle$ oriented.



Rys. 8. Kryształ GaP nr 213 o orientacji $\langle 100 \rangle$.
Fig. 8. Crystal GaP 213, $\langle 100 \rangle$ oriented.

Rys. 9. Kryształ GaP nr 220 o orientacji $\langle 111 \rangle$ po usunięciu z jego powierzchni topnika.Fig. 9. Crystal GaP 220 $\langle 111 \rangle$ oriented, after cleaning of the encapsulant remainings.

Tabela 1. Parametry elektryczne i strukturalne monokryształów GaP.

Table 1. Electrical and structural parameters of GaP single crystals.

Nr krysz.	Orientacja zarodki	Rodzaj tygla	Obroty zarodki obr/min	Obroty tygla obr/min	Miejsce pomiaru	Koncentracja nośników $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	Ruchliwość nośników cm^2/Vs	Rezystywność $\times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$	Gęstość dyslokacji cm^{-2}
194	100	SiO_2	6	-7	I	1,2-0,9	126-130	3,8-5,2	$2,1 \times 10^5$
					II	0,7-1,1	136-140	5,9-4,2	przeorient.
198	100	SiO_2	6	-3,7	I	1,4-0,7	139-136	3,1-6,1	$2,0 \times 10^5$
					II	0,6-0,7	143-138		$2,5 \times 10^5$
208	100	SiO_2	6	-4	I	1,7-1,1	139-144	2,6-4,1	-
212	100	SiO_2	6	-4,8	I	2,2-1,4	134-139	2,3-2,2	$9,0 \times 10^4$
					II	2,0-2,1	134-133	2,3-2,2	przeorient.
213	100	SiO_2	6	-4,8	I	2,0-1,6	147-152	2,2-2,6	$7,0 \times 10^4$
					II	3,2-3,5	119-115	1,6-1,6	przeorient.
216	100	SiO_2	8	+3	I	1,6-1,7	139-138	2,7-2,6	$5,2 \times 10^4$
					II	5,2-6,1	113-109		polikr.
217	100	SiO_2	6	-5	15	-	-	-	$5,9 \times 10^4$
					44	1,7-1,4	142-145	2,6-3,0	$1,1 \times 10^5$
					58	1,7-1,3	139-143	2,7-3,3	$9,9 \times 10^4$
					79	1,6-1,3	142-147	2,8-3,3	$8,4 \times 10^4$
					100	1,5-1,5	140-142	3,0-2,9	$9,2 \times 10^4$
					121	1,4-1,3	143-129	3,1-3,6	$1,1 \times 10^5$
145	-	-	-	polikr.					
219	100	SiO_2	7	+3	I	1,4-1,5	142-138	2,9-3,0	$2,0 \times 10^5$
					II	2,1-2,5	131-126	2,3-2,0	$4,3 \times 10^4$
220	111	SiO_2	8	+3	I	1,8-1,6	141-143	2,4-2,7	$4,2 \times 10^4$
					II	1,5-1,3	131-127	3,1-3,6	$4,7 \times 10^4$
221	111	SiO_2	7	+3	I	2,0-1,4	115-115	2,7-3,9	$9,2 \times 10^4$
					II	1,7-1,4	111-115	3,3-4,0	$4,7 \times 10^4$

Procesy krystalizacji prowadzono przy następujących parametrach:

- średnica tygla 152 mm, 156 mm
- rodzaj tygla SiO₂, pBN
- ładunek tygla 2,6 ÷ 3,6 kg
- ilość topnika 500 ÷ 600 g
- orientacja zarodki <100>, <111>
- prędkość krystalizacji 8 ÷ 10 mm/h
- prędkość obrotowa zarodki 6 rpm
- prędkość obrotowa tygla (-3 ÷ -7) rpm – przeciwnie do obrotów zarodki (+2 ÷ +4) rpm – zgodne z obrotami zarodki
- ciśnienie N₂ w komorze 45 ÷ 50 bar.

W procesach stosowano wytworzony w ITME topnik o zawartości cząsteczek wody w przedziale 460 – 950 ppm. W wyniku przeprowadzonych procesów otrzymano kryształy, których średnica była powyżej 4". Zdjęcia niektórych z nich zostały pokazane na Rys. 7 - 9.

W Tab. I zamieszczono wartości parametrów elektrycznych i strukturalnych kilku z otrzymanych kryształów. W celu oceny jednorodności własności fizycznych na powierzchni płytek, w jednym z kryształów (nr 217) wycięto płytki pomiarowe na różnej jego długości. Na tych płytkach określono radialny rozkład parametrów elektrycznych (ρ , μ , n) oraz strukturalnych (EPD).

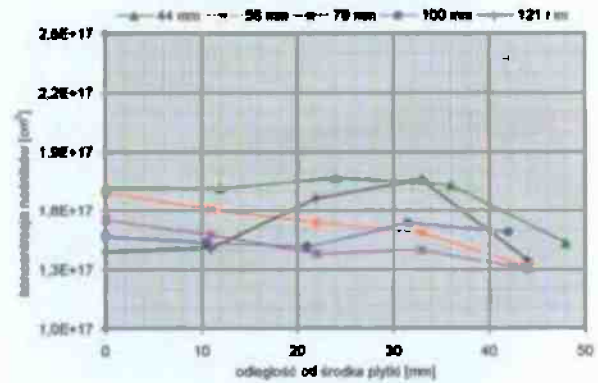
3.3. Ocena parametrów elektrycznych

W procesach używano wsadów domieszkowanych krzemem o koncentracji elektronów $(0,8 - 5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Wsady nie były intencjonalnie domieszkowane, a zawarta w nich domieszka Si pochodziła z tygla kwarcowego. W otrzymanych kryształach stwierdzono również obecność węgla (domieszka akceptorowa) pochodzącego z autodomieszkowania gazem z komory (utlenianie elementów grafitowych). Podana w Tab. I koncentracja nośników jest superpozycją ($n_0 - n_A$).

Na Rys. 10 przedstawione zostały rozkłady koncentracji elektronów na płytkach wyciętych na różnej długości kryształu nr 217 (orientacja <100>, obroty tygla -5 obr/min).

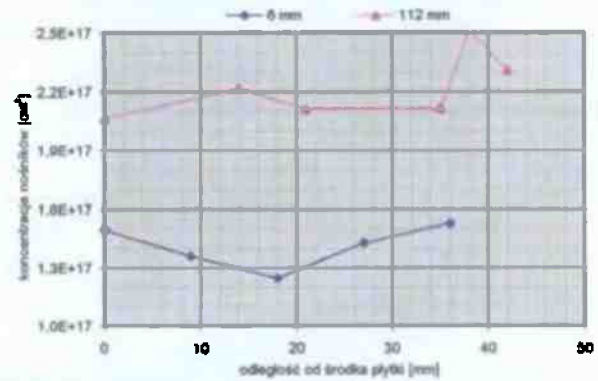
Na kolejnych wykresach pokazano podobne rozkłady dla kryształów otrzymanych przy innych parametrach krystalizacji: dla kryształu nr 219 o orientacji <100> otrzymanego przy obrotach tygla +3 obr/min (Rys. 11) oraz dla kryształu nr 220 o orientacji <111> i obrotach tygla +3 obr/min (Rys. 12). Obserwowany radialny rozkład koncentracji elektronów zależy od kształtu frontu krystalizacji, wielkości i kierunku obrotów tygla i zarodki, a w obszarze brzegowym także od stanu powierzchni bocznej kryształu (po-

wierzchnia rozłożona świadczy o niestechiometrii w części brzegowej).



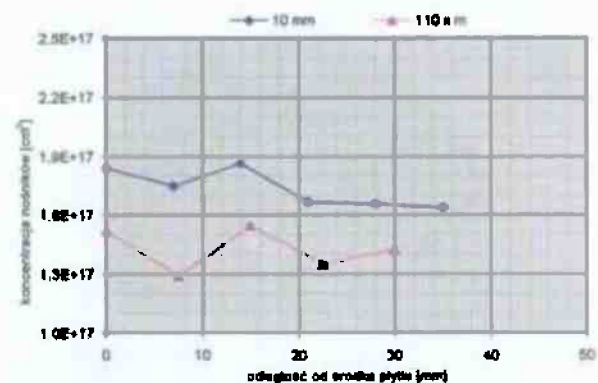
Rys. 10. Rozkłady koncentracji elektronów w kryształach GaP nr 217.

Fig. 10. Electron concentration in GaP crystal 217.



Rys. 11. Rozkłady koncentracji elektronów w kryształach GaP nr 219.

Fig. 11. Electron concentration in GaP crystal 219.



Rys. 12. Rozkłady koncentracji elektronów w kryształach GaP nr 220.

Fig. 12. Electron concentration in GaP crystal 220.

Wzdłuż długości kryształu obserwowano w różnych kryształach zarówno wzrost jak i spadek kon-

centracji elektronów. Zależne to było od zawartości cząsteczek wody w topniku, rodzaju użytego wsadu (zawartość domieszki Si i C) oraz składu chemicznego (stechiometria).

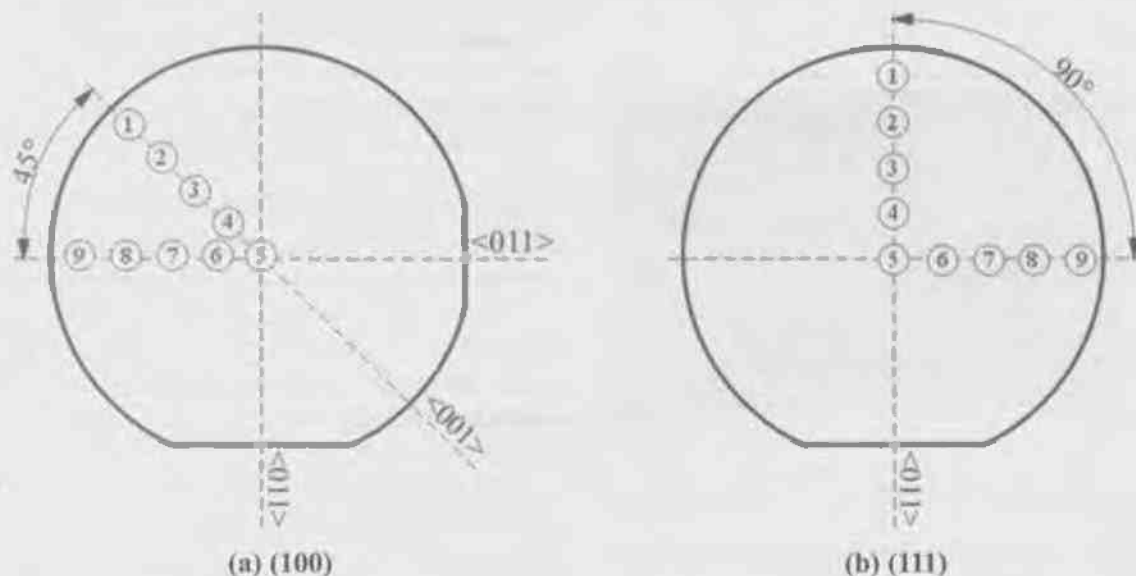
Jak widać z przedstawionych wykresów otrzymane kryształy charakteryzują się dużą jednorodnością parametrów elektrycznych. Nie stwierdzono też większych zmian związanych z orientacją kryształu oraz zmianami wartości i kierunku obrotów tygla. W procesach prowadzonych z użyciem tygla z pBN, gdzie stosowano niedomieszkowane polikryształy GaP bezpośrednio po syntezie otrzymano kryształy, które na ponad połowie swojej długości były wysokooporowe ($\rho > 10^5 \Omega\text{cm}$).

3.4. Ocena parametrów strukturalnych

Pomiar gęstości dyslokacji był dokonywany na płytkach wycinanych z części początkowej kryształu

(I płaszczyzna) i końcowej (II płaszczyzna). Płytki po wycięciu były szlifowane, a następnie selektywnie trawione w celu ujawnienia jamek dyslokacyjnych. Płytki o orientacji (111) były trawione w mieszance $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ sporządzonej w proporcji 4:1, a płytki o orientacji (100) w mieszance $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}$ w proporcji 2:1 i trawione w temperaturze 90°C w czasie ~ 5 min. Pomiar gęstości dyslokacji polegał na zliczaniu jamek dyslokacyjnych na powierzchni płytki. Schemat rozmieszczenia punktów pomiarowych na płytkach o orientacji (100) i (111) został pokazany na Rys. 13.

W Tab. 2 oraz na Rys. 14 pokazane zostały wyniki pomiarów gęstości dyslokacji w kilku otrzymanych kryształach. Z przedstawionych na Rys. 14 wykresów widać, że radialny rozkład dyslokacji jest podobny do obrazu, jaki obserwuje się zwykle w kryształach związków A^3B^5 otrzymywanych metodą LEC. Za-



Rys. 13. Schemat rozmieszczenia punktów pomiarowych na płytkach o różnej orientacji.

Fig. 13. Points of EPD measurement for different wafer orientations.

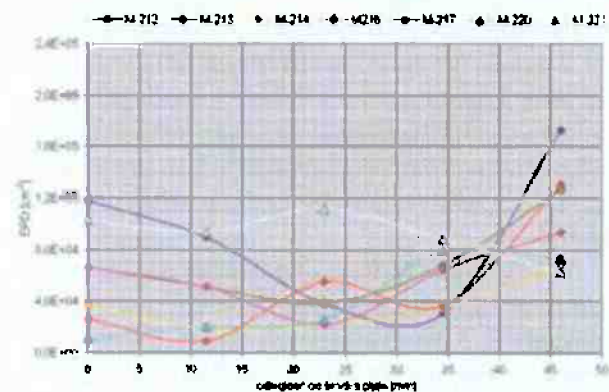
Tabela 2. Radialny rozkład EPD na I płaszczyźnie dla różnych kryształów GaP.

Table 2. Radial profile of EPD on 1-st plane for some GaP crystals.

Odległość od osi kryształu	Numer kryształu i jego orientacja						
	212 <100>	213 <100>	214 <100>	216 <100>	217 <100>	220 <111>	221 <111>
r [mm]	[cm^{-2}]	[cm^{-2}]	[cm^{-2}]	[cm^{-2}]	[cm^{-2}]	[cm^{-2}]	[cm^{-2}]
0	$1,2 \times 10^4$	$6,6 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$6,6 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$
11,5	$9,0 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$9,2 \times 10^3$	$5,2 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$	$9,4 \times 10^4$
23	$3,9 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$5,5 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$
34,5	$3,1 \times 10^4$	$6,8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$6,4 \times 10^4$	$7,9 \times 10^4$	$8,8 \times 10^4$
46	$1,7 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$6,8 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	$9,4 \times 10^4$	$7,4 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$
Średnia	$9,0 \times 10^4$	$7,0 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4$	$4,2 \times 10^4$	$9,2 \times 10^4$

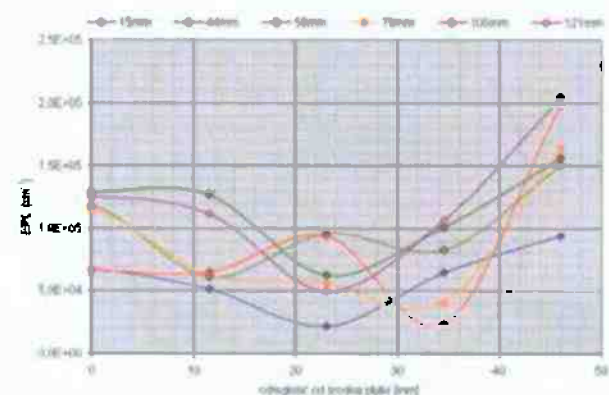
gęszczenia dyslokacji występują w środku płytek oraz na ich brzegach.

W kryształach nr 217 zmierzony został rozkład gęstości dyslokacji w całej jego objętości. Wyniki



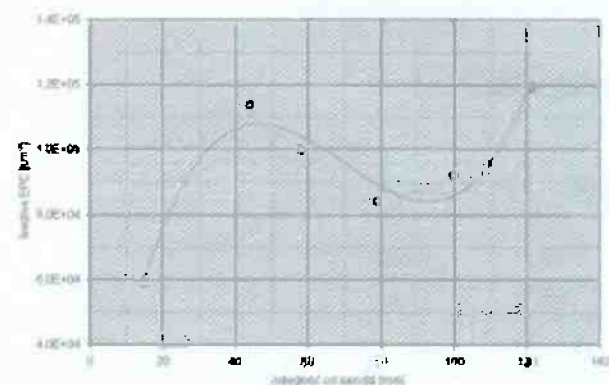
Rys. 14. Radialne rozkłady gęstości dyslokacji na I płaszczyźnie.

Fig. 14. Radial dislocation density profile on I-st plane.



Rys. 15. Radialne rozkłady gęstości dyslokacji dla kryształu GaP nr 217.

Fig. 15. Radial dislocation density profiles for GaP crystal 217.



Rys. 16. Osiowy rozkład średniej gęstości dyslokacji dla kryształu GaP nr 217.

Fig. 16. Axial dislocation density profile for GaP crystal 217.

zostały przedstawione na Rys. 15 (rozkład radialny) i Rys. 16 (rozkład osiowy).

Analizując rozkład średniej gęstości dyslokacji wzdłuż długości kryształu (Rys. 16) można stwierdzić, że ilość dyslokacji w kryształach wzrasta wzdłuż wysokości stożka początkowego i osiąga lokalne maksimum na pewnej długości kryształu (~ 40 mm). Jest to związane z warunkami termicznymi procesu krystalizacji. W tym etapie procesu kończy się obniżanie temperatury nagrzewnika głównego, a w rosnącym kryształach obserwuje się największą wypukłość frontu krystalizacji. W tym też miejscu występują lokalnie największe naprężenia w kryształach, które są przyczyną generacji dyslokacji. Bardzo często w tej części procesu krystalizacji może występować zjawisko „uderzenia” kryształu o dno tygla, co skutkuje powstaniem struktury mozaikowej w środku kryształu, a w niektórych przypadkach także odlamaniem się kryształu od zarodki (Rys. 2). W dalszej części kryształu obserwuje się obniżenie gęstości dyslokacji. Końcowa część kryształu jest zwykle bardziej zdefektowana. Związane jest to ze stresami termicznymi spowodowanymi formowaniem stożka końcowego oraz często z niestechiometrią pozostałości wsadu w tyglu.

Zmierzony w kryształach GaP o średnicy 4” rozkład gęstości dyslokacji wzdłuż jego długości jest również podobny do tych jakie obserwuje się w kryształach innych związków A^3B^5 otrzymywanych metodą LEC. Średnia gęstość dyslokacji zmierzona w otrzymywanych kryształach mieściła się w przedziale $3 \div 10 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

6. WNIOSKI

Opracowano warunki otrzymywania monokryształów GaP o średnicy 4” i orientacji $\langle 100 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$. Otrzymano monokryształy o średnicy 4” i zbadano ich parametry elektryczne i strukturalne. Na podkreślenie zasługuje niska gęstość dyslokacji w otrzymanych kryształach. Otrzymane kryształy o średnicy 4” posiadały średnią gęstość dyslokacji poniżej $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Jest to bardzo dobry wynik. Niektórzy wytwórcy oferują kryształy GaP o średnicy 3” o gęstości dyslokacji do $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

- Zbadany został wpływ geometrii niektórych elementów układu grafitowego na warunki termiczne w obszarze wzrostu kryształu.
- Warunki termiczne, w jakich otrzymuje się kryształy GaP o dużych średnicach znacznie różnią się od warunków otrzymywania kryształów o mniejszych średnicach. Przy otrzymywaniu dużych kryształów

gradienty temperatury wewnątrz stopionego wsadu, w topniku oraz w przestrzeni, w której rośnie kryształ muszą być możliwie niskie.

- Opracowany model termiczny układu pozwolił na określenie głównych czynników wpływających na warunki termiczne w obszarze wzrostu, co pozwoliło na zbudowanie rzeczywistego układu termicznego umożliwiającego otrzymywanie monokryształów GaP o średnicy 4".

LITERATURA

- [1] Staniszewski B.: Wymiana ciepła, podstawy teoretyczne, PWN, Warszawa, 1963

- [2] Marshall H. D.: Increased single crystal length in low-pressure, LEC gallium arsenide, *J. Cryst. Growth*, 109, (1991), 218 - 223
- [3] Shibata M., Suzuki T., Kuma S., Inada T.: LEC growth of large GaAs single crystals, *J. Cryst. Growth*, 128, (1993), 439 - 443
- [4] Technologia syntezy fosforu galu metodą iniekcyjną, ITME, Warszawa, 2004
- [5] Dalecki W., Orłowski W., Gładysz M., Strzelecka S., Hruban A.: Trójtlenek boru do krystalizacji materiałów półprzewodnikowych otrzymywanych metodą LEC, *Mater. Elektron.*, 4, (1997), 23 - 33