

Światowy stan technologii otrzymywania monokryształów objętościowych arsenku galu *

Arsenek galu należy do najbardziej przyszłościowych materiałów szerokiej grupy związków półprzewodnikowych typu $A^{III}B^V$.

Przyczyna szerokiego zastosowania arsenku galu w licznych przyrządach półprzewodnikowych jest rezultatem szerokiej przerwy energetycznej, znacznej ruchliwości elektronów, struktury pasmowej, która zapewnia bezpośrednio przejście i ujemną oporność dynamiczną, łatwości otrzymywania materiału półizolacyjnego przezroczystego dla podczerwieni, a także wielu innych właściwości. Jeśli chodzi o wielkość produkcji, to arsenek galu zajmuje po krzemie i germanie trzecie miejsce wśród materiałów półprzewodnikowych. W krajach kapitalistycznych jest on produkowany na skalę przemysłową, przy czym w licznych firmach wielkość produkcji tego materiału przekracza setki kilogramów rocznie. W 1974 r. światowa produkcja arsenku galu osiągnęła ok. 10 ton [1].

Również w ZSRR arsenek galu produkowany jest na szeroką skalę. Zasadniczymi metodami wytwarzania monokryształów GaAs są: kierunkowa krystalizacja pozioma oraz metoda Czochralskiego, z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej, przy czym produkowane są zarówno materiały niedomieszkowane, jak i domieszkowane różnymi materiałami /dla otrzymania materiału typu n stosuje się domieszkowanie tellurem, cyną i krzemem, natomiast materiał typu p domieszkowuje się cynkiem; materiał półizolacyjny otrzymywany jest przez domieszkowanie żelazem lub chromem/. W Tablicy 1 zestawiono własności monokryształów objętościowych wytwarzanych w ZSRR i w USA /firma Monsanto/. Rysunek 1 przedstawia wygląd typowych monokryształów otrzymanych metodami krystalizacji poziomej i Czochralskiego z hermetyzacją cieczową.

Opracowanie technologii wytwarzania monokryształów arsenku galu wysokiej jakości wymaga rozwiązania licznych problemów, a m.in. przeprowadzenia badań źródeł zanieczyszczeń, zachowania się domieszki w czasie wzrostu kryształu, powstawania

* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. „Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych” /Cetunia, 7-9.X.1975 r./

i wzajemnego oddziaływania defektów itp., a także opracowania konstrukcji "stabilnej" aparatury technologicznej. W niniejszym opracowaniu z problemów tych rozpatrzmy jedynie te, które związane są z otrzymaniem monokryształów o możliwie doskonałej strukturze.

Jedną z podstawowych trudności technologicznych przy otrzymywaniu arsenku galu jest wytworzenie monokryształów o składzie najbliższym stechiometrycznemu. W metodzie krystalizacji poziomej wykorzystuje się zamknięte ampule kwarcowe, w których konieczne jest zachowanie określonego ciśnienia par arsenku. Można to osiągnąć bądź poprzez utrzymywanie stałej temperatury źródła, bądź przez ładunek takiej ilości arsenku, która w temperaturze procesu znajdowałaby się całkowicie w fazie gazowej. Jak wynika z naszych badań [2], w tym ostatnim przypadku istnieją zasadnicze trudności w utrzymaniu żądanego składu roztworu. Jest on bowiem zależny od ilości galu i arsenku w ampule, od części roztworu, która stanowi już fazę stałą, od objętości i temperatury ampule oraz od temperatury samego roztworu. Wystarczy wspomnieć, że zmiana temperatury ampule o 1° , przy zachowaniu wszystkich innych parametrów, powoduje zmianę średniej koncentracji arsenku o roztworze o 0,003 a.j.m.%, a jego koncentracja w obszarze frontu krystalizacji zmienia się o 0,006 a.j.m.%. Tymczasem w czasie krystalizacji kierunkowej zmienia się zarówno temperatura ampule, jak i roztworu, co w momencie jego krzepnięcia powoduje istotne zmiany w składzie roztworu.

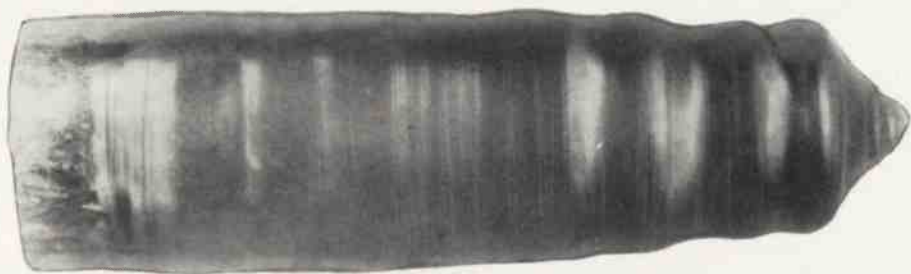
Na skład roztworu największy wpływ mają jednak odchylenia od obliczonych wielkości Ga i As. Przeważnie są one wynikiem tego, że zwykle nieznany jest dokładny skład związku załadowanego do ampule, ani dokładny ciężar cząsteczkowy par arsenku w ampule. Z uwagi na różnorodne reakcje, w których uczestniczy para wodna, tlen i inne występujące w ampule, mają również miejsce nie kontrolowane zmiany stosunku galu do arsenku. Wszystko to stanowi zasadniczą wadę "ampul krótkich", bez nadmiaru nadwyżki arsenku.

Zasadniczą zaletą ampul z nadmiarem wielkości arsenku /tzw. ampul z "zimnym końcem"/ jest to, że w ciągu całego procesu krystalizacji, w warunkach stałej temperatury naważki, równowagowy skład roztworu w obszarze frontu krystalizacji nie ulega zmianie.

Ze względu na silną zależność ciśnienia par arsenku od temperatury, zmiana temperatury naważki nadmiarowego arsenku o 1° powoduje jednak zmianę koncentracji arsenku w roztworze o 0,15 a.j.m.%. W związku z tym szczególnego znaczenia nabiera kwestia dokładnego ustalenia rzeczywistej temperatury i jej stabilizacja. Jak wynika z przeprowadzonych przez nas badań sytuację można znacznie polepszyć przez zastąpienie arsenku którymś z jego związków, charakteryzujących się mniejszą zależnością ciśnienia par arsenku od temperatury. Jedną z możliwości jest zastosowanie roztopionego arsenku indu. Istniejące w tym przypadku nieznaczne domieszkowanie arsenku galu indukcyjnie nie wpływa na własności otrzymanych monokryształów.

Jednym z zasadniczych problemów monokrysztalizacji w ampulach z naważką nadmiarowego arsenku jest dobranie właściwej temperatury "zimnego" końca. Wzrost kryształów z ustaloną szybkością wymaga dodatniego gradientu temperatury na granicy rozdziału faz w roztworze, tj. przegrzania roztworu w obszarze frontu krystalizacji.

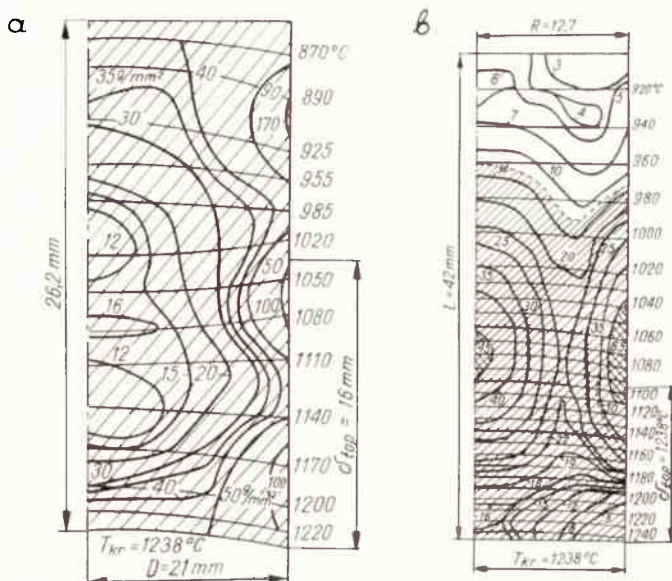
a



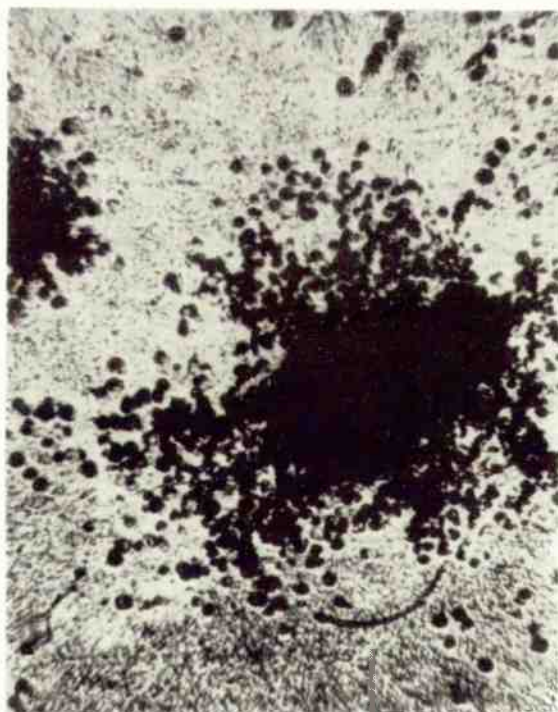
b



Rys. 1. Monokryształy arsenku galu
a - otrzymane metodą Czochralskiego
b - otrzymane metodą kierunkowej krystalizacji
poziomej



Rys. 2. Izotermie i topografia naprężeń poślizgu w monokryształach GaAs otrzymanych metodą Czochralskiego
 a - roztwór nieekranowany
 b - zastosowano specjalne ekranowanie kryształu



Rys. 3. Skupisko dyslokacji w obszarze wytrącenia obcej fazy w kryształe /pow. 150x/

POHÓWNIE PARAMETRÓW MONOKRYSTAŁÓW GaAs PRODUKOWANYCH W ZSRR I W USA
Metoda Czochrałskiego

T a b l i c a 1

Domieszka	Typ przewodnictwa	USA 1/			ZSRR 2/				
		Koncentracja nośników ładunku cm^{-3}	Ruchliwość nośników ładunku $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Rezystancja cm	Gęstość dyslokacji cm^{-2}	Koncentracja nośników ładunku cm^{-3}	Ruchliwość nośników ładunku $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Rezystancja cm	Gęstość dyslokacji cm^{-2}
-	n	max 10^{17}	3500-6000	0,01-0,1	10^4-10^5	max $2 \cdot 10^{16}$	4500-5000	0,01-0,1	max $3 \cdot 10^4$
Cr	n	nie mierzy się	nie mierzy się	10^6-10^8	10^4-10^5	-	-	10^6-10^8	$10^3-5/ \cdot 10^4$
Se	n	$2 \cdot 10^{16}$	1500-4000	0,0008-0,1	10^4-10^5	-	-	-	-
Si	n	$2 \cdot 10^{17}$	1500-3400	0,0008-0,1	10^4-10^5	-	-	-	-
Sn	n	$1 \cdot 10^{16}$	1500-4700	0,0008-0,2	10^4-10^5	$1 \cdot 10^{16}$	$1500-4300$	0,0008-0,2	$1/1-3/ \cdot 10^4$
Te	n	$1 \cdot 10^{16}$	1500-4700	0,0005-0,2	10^4-10^5	$8 \cdot 10^{16}$	1400-3800	0,0008-0,01	$5 \cdot 10^3-5 \cdot 10^4$
Zn	p	max $1 \cdot 10^{20}$	35-250	0,0018	10^4-10^5	max $1,25 \cdot 10^{20}$	30-250	0,0008	$1/2-5/ \cdot 10^4$
Na zamówienie materiał może być domieszczony: Fe, Co, Mn, S									
Metoda poziomej krystalizacji kierunkowej									
-	n	$1,5 \cdot 10^{16}$	3500-4700	0,03-0,1	10^3-10^5	$< 1/2-5/ \cdot 10^{16}$	4200-5000	0,01-0,1	$\leq 1 \cdot 10^4$
Cr	n	nie mierzy się	nie mierzy się	10^6-10^8	10^3-10^5	-	-	-	-
Si	n	$1 \cdot 10^{16}$	1200-4700	0,0008-0,2	10^3-10^5	-	-	-	-
Se	n	$1 \cdot 10^{16}$	1200-4700	0,0008-0,2	10^3-10^5	-	-	-	-
Te	n	$1 \cdot 10^{16}$	1200-4700	0,0005-0,2	10^3-10^5	-	-	-	-
Sn	n	$1 \cdot 10^{16}$	2200-4700	0,003-0,3	10^3-10^5	-	-	-	-
Zn	n	$5 \cdot 10^{16}$	60-250	0,004-0,5	10^3-10^5	-	-	-	-
Na zamówienie materiał może być domieszczony: Fe, Si, S, Sn, Cr, Se, Cd.									

1/ Prospekt z r. 1971 firmy Monsanto

2/ Wymagania techniczne TY 48-4-276-73

3/ Kontrolowany jest rozrzut koncentracji nośników ładunku w przekroju poprzecznym i podłużnym wlewka.

Skład roztworu w tych warunkach określa nie linia likwidusu, a położenie w układzie P-T-X powierzchni równowagi ciecz - para.

Nasze badania pozwoliły na określenie zmiany składu roztworu przy jego przegrzaniu dla przypadku stałego ciśnienia par arsenu w ampule. W pobliżu temperatury krystalizacji, dla niewielkich przedziałów temperatury, zależność ta jest liniową, a współczynnik proporcjonalności zależy od wielkości ciśnienia par arsenu. Dla ciśnienia 0,98 atm wzrost temperatury o 1° powoduje zmianę składu o 0,03 a.j.m.%. Tak więc w przypadku dodatniego gradientu temperatury w obszarze frontu krystalizacji, skład roztworu w czasie procesu może różnić się od zadanego.

Dobór optymalnych warunków wzrostu wymaga w danym przypadku określenia dokładnych zależności pomiędzy szybkością krystalizacji, gradientami temperatur w obszarze granicy rozdziału faz i temperaturą "zimnego" końca ampuły. Temperatura ta, którą wielu autorów uważało za jedną z wielkości stałych procesu, jest w rzeczywistości funkcją wielu parametrów procesu wzrostu.

Reasumując, należy podkreślić, że ze względu na liczne zjawiska fizyczne utrzymanie stałego składu roztworu w czasie procesu krystalizacji jest zadaniem nader złożonym. W większości przypadków wzrost kryształu następuje z roztworu przesyconego jednym ze składników stanowiących domieszkę.

W warunkach intensywnej wymiany masy między fazą gazową i ciekłą podlega ona wszystkim prawidłowościom określającym jej rozkład w objętości kryształu. Przy zastosowaniu metody Czochralskiego z hermetyzacją cieczą dodatkową przyczyną naruszenia stechiometrii stanowią straty arsenu związane z powstawaniem pęcherzy gazowych, które w czasie wzrostu kryształu są usuwane dyfundując przez warstwę topnika. Analiz warunków powstawania takich pęcherzy dowodzi, że w rzeczywistych warunkach przegrzania roztworu, ciśnienie par arsenu nie wystarcza dla ich powstania. Równowagowe ciśnienie par arsenu jest znacznie niższe od ciśnienia gazu obojętnego w komorze. Pęcherze powstają więc na skutek działania gazów zawartych w topniku i w materiałach wsadowych. Pęcherze powstają przede wszystkim na granicy roztwór - topnik, szczególnie w obecności wtrąceń "żuźlowych". Dla wyeliminowania niekontrolowanych strat bardziej lotnej składowej związku z roztworu konieczne jest zatem odgazowywanie materiałów wsadowych oraz topnika.

Innym źródłem naruszeń stechiometrii w czasie wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego spod topnika, jest dekompozycja powierzchni wynurzającego się z warstwy topnika kryształu, związana z odparowywaniem arsenu z gorącej powierzchni bocznej. Arsenek galu powoduje znaczną dekompozycję powierzchni już w temperaturach wyższych od 450°C, prowadząc równocześnie do powstawania warstwy przypowierzchniowej o nadmiarze galu. W miarę wzrostu temperatury następuje intensyfikacja tego procesu, przy czym w temperaturze 650°C można zaobserwować drobne wydzielania fazy ciekłej o nadmiarze galu.

Odchylenia składu roztworu od stechiometrii utrudniają w znacznym stopniu monokrystalizację; wynika to z konieczności zmniejszenia szybkości wzrostu i gradientów temperatury w obszarze frontu krystalizacji oraz intensywniejszego mieszania roztworu. Jednak nawet przy spełnieniu tych wszystkich warunków, w czasie wzrostu monokryształu z roztworu niestechiometrycznego istnieje znaczne prawdopodobieństwo powstawania bliźniaków lub nawet wstawek polikrystalicznych. Odchylenia składu roztworu od założonego są także przyczyną powstawania defektów punktowych, które najczęściej są rozłożone w objętości kryształu. Ponieważ składnik nadmiarowy zachowuje się jak

domieszka ze współczynnikiem segregacji $k \leq 1$, zasadniczym problemem staje się utrzymanie stałego składu związku wzdłuż osi wzrastającego kryształu. Najbardziej efektywnym sposobem zabezpieczenia się przed procesami segregacyjnymi jest dokonywanie procesów przy stabilizacji temperatury w komorze i stałym ciśnieniu par arsenu w fazie gazowej /ampuła z "zimnym" końcem/ w warunkach ciągłej i intensywnej wymiany masy pomiędzy fazą gazową a roztworem /nasycaenie roztworu z fazy gazowej/. Nasycaenie roztworu arsenem jest celowe przy wzroście kryształu z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej. Wymaga to jednak rozwiązania szeregu problemów konstrukcyjnych.

Okresowe zmiany szybkości krystalizacji związane ze zmianami temperatury roztworu w obszarze granicy rozdziału faz powinny powodować powstawanie w monokryształach periodycznej niejednorodności rozkładu składników związku, tzw. "pasm wzrostu" [3]. Zjawisko to obserwowaliśmy w monokryształach arsenku galu domieszkowanym tellurem. Maksymalny rozrzut koncentracji elektronów związany z rozkładem domieszki w postaci "pasm wzrostu" osiągnął 250%.

Do innych przyczyn nierównomiernego rozkładu składników związku w objętości monokryształu należy tzw. efekt granicy oraz powstawanie struktur komórkowych i wydzielin fazowych, związanych z naruszeniem gładkości frontu krystalizacji [3]. Wszystkie te niejednorodności powstają bezpośrednio w procesie krystalizacji i stanowią źródło utworzenia w objętości monokryształu wielu innych defektów, wśród których do zasadniczych należą dyslokacje. Problem ten rozpatrzmy poniżej.

Otrzymanie monokryształów arsenku galu o obniżonej gęstości dyslokacji stanowi zadanie złożone. Dla określenia warunków otrzymywania takiego materiału przeprowadziliśmy zatem dokładne badania specyfiki generacji dyslokacji w GaAs. Opracowaliśmy eksperymentalno-obliczeniowe metody badania pól temperaturowych oraz naprężeń termicznych we wzrastającym kryształach oraz zbadaliśmy wpływ warunków wzrostu na strukturę dyslokacyjną monokryształów.

Wykorzystując specjalnie opracowaną metodykę, umożliwiającą stytyczne obciążenie próbek w warunkach wysokiej temperatury i kontrolowanego ciśnienia par arsenu w komorze [4], ustaliliśmy, że w wysokiej temperaturze generacja dyslokacji w monokryształach bezdyslokacyjnych ma miejsce przy bardzo niskim poziomie naprężeń. Dla arsenu galu, w temperaturze równej temperaturze topnienia, naprężenia te wynoszą mniej niż 8 g/mm^2 , a dla $T = 0,75 T_{\text{top}}$ mniej niż 20 g/mm^2 /wyniki otrzymano przez ekstrapolację danych otrzymanych dla niższych temperatur/. Dla porównania dodajemy, że zgodnie z naszymi badaniami poziom naprężeń niezbędny dla generacji dyslokacji wynosi odpowiednio dla germanu i krzemu 15 i 90 g/mm^2 przy temperaturze równej temperaturze topnienia oraz 100 i 200 g/mm^2 dla $T = 0,75 T_{\text{top}}$. Ponieważ w wysokich temperaturach generacja dyslokacji w arsenku galu występuje przy naprężeniach znacznie niższych niż w germanie i krzemie, przeto otrzymanie monokryształów bezdyslokacyjnych jest utrudnione.

Przeprowadzane badania wykazały także, że intensywne "rozmnażanie się" dyslokacji wzrostowych i generacja nowych dyslokacji zachodzą w kryształach po osiągnięciu określonych naprężeń krytycznych, które tylko nieznacznie przewyższają naprężenia niezbędne dla generacji dyslokacji. Tak więc intensywne "rozmnażanie się" dyslokacji w GaAs ma miejsce przy znacznie niższym poziomie naprężeń niż w półprzewodnikach

takich, jak Ge i Si. Jest to przyczyną dodatkowych trudności przy wytwarzaniu monokryształów o niskiej gęstości dyslokacji.

Przeprowadzono także w szerokim zakresie temperatur badania wpływu domieszkania na zachowywanie się dyslokacji w GaAs /np. [5] . Okazało się, że wprowadzenie domieszek donorowych znacznie obniża ruchliwość dyslokacji i intensywność ich "rozmnażania" się. Domieszki akceptorowe natomiast znacznie słabiej wpływają na własności mechaniczne arsenku galu.

Dla przeprowadzenia analizy warunków generacji dyslokacji we wzrastającym kryształe porównano /dla odpowiednich temperatur/ pola naprężeń otrzymane z obliczeń teoretycznych z określonymi eksperymentalnie naprężeniami krytycznymi, niezbędnymi dla generacji dyslokacji w GaAs [6] . Okazało się, że obserwowane rozkłady gęstości dyslokacji w kryształach potwierdzają wyniki analizy teoretycznej.

W związku z tym, że naprężenia, powodujące generację dyslokacji w wzrastającym kryształe, wynikają z rozkładu temperatur, zwrócono szczególną uwagę na zbadanie pola temperatur w kryształe i w roztworze. Pozwoliło to na określenie optymalnych warunków termicznych wzrostu. Pole temperatur określono poprzez porównywanie wyników obliczeń teoretycznych z rezultatami pomiarów rozkładu temperatury wzdłuż osi kryształu; pozwoliło to na weryfikację obliczeń teoretycznych. Teoretyczne obliczenia pola temperatur w kryształe przeprowadzono metodami numerycznymi z wykorzystaniem ETO, rozwiązując równanie przewodnictwa cieplnego we współrzędnych cylindrycznych dla odpowiednich warunków brzegowych pierwszego rzędu na płaszczyznach bocznych i czołowych [7] .

Związane z polem temperatur we wzrastającym kryształe pole naprężeń termicznych określono, wykorzystując dane z poprzednich obliczeń, stosując liniową, niezależną i quasi-statyczną teorię termosprężystości, rozwiązując równanie termosprężystości metodą numeryczną za pomocą ETO. Dla porównania rozkładu istniejących w kryształe naprężeń termicznych z rozkładem naprężeń krytycznych, powodujących poślizg, należy na siebie pole naprężeń termicznych i pole temperatur, które łatwo można przekształcić w pole naprężeń krystalicznych. W konkretnych warunkach wzrostu kryształu otrzymujemy wówczas dane, dla jakich przedziałów temperatur i w jakiej odległości od frontu krystalizacji ma miejsce najbardziej intensywna generacja dyslokacji.

Przeprowadzono także dokładne badania warunków termicznych wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej. Pole temperatur w kryształe i roztworze określa mechanizm wymiany ciepła pomiędzy roztworem, wzrastającym kryształem, nagrzewnikiem i otoczeniem. Wzrost monokryształu spod warstwy ciekłego topnika wpływa na specyfikę rozkładu temperatur w kryształe i w roztworze. W obszarze kryształu, który znajduje się pod topnikiem, ulega zmianie przede wszystkim znak gradientu radialnego rozkładu temperatury, tj. ulega zmianie kierunek radialnych strumieni ciepła w kryształe [8] . W badanych warunkach wzrostu front krystalizacji był większy względem roztworu. Już jednak w odległości kilku milimetrów od granicy rozdziału faz izotermy w kryształe stają się wypukłym. Wynika to z izolującego działania topnika, co powoduje wzrost osiowego gradientu temperatur w tej części kryształu, która znajduje się w topniku. Po wyjściu kryształu spod topnika wzrasta rola chłodzenia poprzez powierzchnię, rezultatem czego jest fakt, że izotermy stają się wklęsłymi, a osiowy gradient temperatury maleje.

Obecność topnika nad roztworem jest zatem przyczyną znacznych zmian osiowego i radialnego gradientu temperatury na małej odległości. Jednocześnie z ogólnej analizy pola temperatury we wzrastającym kryształku wynika, że dla uzyskania najmniejszych naprężeń termicznych należy dążyć do tego, aby osiowy gradient temperatury był wielkością stałą na długości nie mniejszej, niż średnica kryształu, przy równoczesnym minimalnym radialnym gradiencie temperatury.

Badania wpływu średnicy kryształu i rodzaju ekranowania, stosunku prędkości obrotowej zarodki i tygla oraz szybkości wyciągania, wykazały, że na pole temperatur w kryształku największy wpływ mają sposób ekranowania roztworu i wzrastającego monokryształu. Można dobrać taki ekran, który zabezpieczać będzie stałość znaku radialnych gradientów na całej długości wzrastającego kryształu, przy jednoczesnym zmniejszeniu ich wielkości oraz wielkości osiowych gradientów temperatury. Z badań wynika, że przy zmniejszeniu tych ostatnich obserwuje się zmniejszenie średniej gęstości dyslokacji, przy czym ma znaczenie nie tylko wielkość gradientu temperatury w obszarze frontu krystalizacji, lecz także w dość znacznej odległości od tego obszaru /np. w obszarach kryształu znajdujących się nad topnikiem/. Ponieważ temperatura kryształu przy wychodzeniu spod topnika wynosi od 900 do 1150°C, materiał znajdujący się ponad topnikiem zachowuje plastyczność jeszcze dość długo. Na gęstość dyslokacji w monokryształach arsenku galu najbardziej wpływa zatem rodzaj ekranowania zastosowany w strefie monokryształizacji komory.

Na rysunku 2 przedstawiono izotermie i linie jednakowych wartości naprężeń poślizgu, charakteryzujące odpowiednio pola temperatur i naprężeń termicznych w monokryształach otrzymanych metodą Czochrałskiego, z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej, w przypadku /a/ nieekranowania powierzchni i /b/ specjalnego ekranowania wzrastającego kryształu. Obszary, w których naprężenia termiczne przewyższają określone eksperymentalnie naprężenia krytyczne, niezbędne dla generacji dyslokacji w niedomieszkowanym GaAs τ_{kr} , zostały zakresowane.

Dla roztworu nieekrynowanego naprężenia termiczne przewyższają krytyczne dla całego badanego zakresu temperatur. Średnia gęstość dyslokacji w monokryształach otrzymywanych w tych warunkach wynosiła $4-5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Przy ekranowaniu roztworu poziom naprężeń termicznych znacznie zmalał, a gęstość generowanych dyslokacji nie przewyższała $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Na rysunku 2b podwójnie zakresowano obszary, w których naprężenia termiczne przewyższały τ_{kr} w arsenku galu silnie domieszkowanym tellurem $n=4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Jak już wspominaliśmy, domieszkowanie Te zwiększa poziom naprężeń krytycznych niezbędnych do generacji dyslokacji. W wyżej wymienianych kryształach średnia gęstość dyslokacji N_D była rzędu $1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$, przy czym istniały duże obszary, w których gęstość dyslokacji była rzędu 10^2 cm^{-2} .

Niezależnie od badań termicznych warunków wzrostu dużo uwagi poświęcono poznaniu mechanizmów przechodzenia dyslokacji z zarodki oraz zbadaniu wpływu odchylenia składu od stechiometrii na strukturę dyslokacyjną, kierunku krystalograficznego wzrostu a także obecności wtrąceń obcej fazy.

Dla metody Czochralskiego "przechodzenie" dyslokacji z zarodki oraz generacja nowych, związanych z naprężeniami termicznymi galu dyslokacji zależy w zasadniczy sposób od przewężenia zarodki i kąta przechodzenia kryształu na stałą średnicę. Im dłuższe jest przewężenie, tym efektywniejsze jest jego działanie. Stosowanie cienkiego przewężenia oraz stopniowe i równomiernie rozszerzanie kryształu przy odpowiednich warunkach termicznych pozwala na otrzymanie arsenku galu o gęstości dyslokacji mniejszej niż 10^3cm^{-2} , a w tym także kryształów bezdyslokacyjnych. Odchylenie składu od stechiometrii wpływa na strukturę dyslokacyjną zarówno bezpośrednio, w procesie krystalizacji, jak też w wykrytym już materiale poprzez dodatkowe źródła generujące dyslokacje pod wpływem naprężeń termicznych.

W pierwszym przypadku naruszenie stechiometrii roztworu może być przyczyną zakłócenia gładkości frontu krystalizacji, ze względu na przechodzenie stężeniowe, któremu towarzyszy powstawanie w kryształach granic niskokątowych. Wpływ zakłóceń stechiometrii na wzrost i strukturę dyslokacyjną monokryształów arsenku galu zależy od kierunku krystalograficznego wyciągania. W identycznych z punktu widzenia składu roztworu warunkach, otrzymanie monokryształów bez niskokątowych granic jest znacznie trudniejsze w kierunku $\langle 100 \rangle$, niż w kierunku $\langle 111 \rangle$. Naruszenie stechiometrii może także pod wpływem naprężeń termicznych podczas chłodzenia [9], powodować powstawanie dyslokacji w kryształach.

Rezultaty badań metalograficznych i rentgenowskich monokryształów GaAs otrzymanych metodą Czochralskiego wskazują, że źródła generacji dyslokacji są skoncentrowane przede wszystkim w obszarze powierzchni kryształu. Ustalono na przykład, że w warstwie przypowierzchniowej odchylenie stechiometrii w kierunku nadmiaru Ga zwiększa dla określonego poziomu naprężeń termicznych intensywność generacji dyslokacji. Jest to związane z powstawaniem rozproszonych wydzieleni galu lub skupień wakansów arsenowych.

Badania strukturalne monokryształów wyciąganych w różnych kierunkach krystalograficznych $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 115 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ wykazały, że przy zachowaniu gładkiego frontu krystalizacji średnia gęstość dyslokacji nie zależy od kierunku wzrostu. To samo wykazały obliczenia teoretyczne: dla kryształów o różnych kierunkach wzrostu wartości naprężeń poślizgu, uśrednione dla wszystkich kierunków poślizgu, nie różnią się od siebie.

W silnie domieszkowanych kryształach GaAs dodatkowym źródłem dyslokacji są wydzielenia fazowe, powodujące powstawanie lokalnych naprężeń w kryształach, zarówno ze względu na różnicę stałych sieciowych jak i różnic współczynników rozszerzalności termicznej. Dookoła takich wydzielin zazwyczaj obserwuje się charakterystyczne "rozetki" dyslokacyjne /rys.3/.

Na zakończenie przeanalizujemy zagadnienie otrzymywania metodą poziomej krystalizacji kierunkowej monokryształów z małą gęstością dyslokacji.

Metoda poziomej krystalizacji kierunkowej w łożkach kwarcowych ma w porównaniu z metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczą przynajmniej dwie zalety: po pierwsze - względnie małe gradienty temperatury w obszarze frontu krystalizacji, po drugie - istnieje możliwość dostatecznie dokładnego sterowania składem roztworu dla zachowania stechiometrii. Z tych względów jest to metoda przyszłościowa dla wytwarzania monokryształów nisko- i bezdyslokacyjnych. Należy jednak i tutaj uwzględnić specyfikę generacji naprężeń i dyslokacji we wzrastającym kryształach.

Przede wszystkim, krystalizacja w łożdce prowadzi do powstawania naprężeń mechanicznych, których rola wzrasta w warunkach niskiego poziomu naprężeń wywołanych gradientem temperatury. Źródłem naprężeń mechanicznych jest zarówno rozszerzenie się GaAs w procesie krystalizacji, jak i różnica współczynników rozszerzalności termicznej kryształu i łożdki/co ma szczególne znaczenie przy "przyklepaniu" się wlewka do łożdki/. W pierwszym przypadku poziom naprężeń można obniżyć zmniejszając objętość wsadu a także dobierając odpowiednie warunki wzrostu, przede wszystkim odpowiedni stosunek gradientu osiowego temperatury do szybkości wzrostu, co w rezultacie daje front krystalizacji zbliżony do płaskiego. "Przyklepania" się wlewka do łożdki można obniżyć poprzez wygrzewanie wsadu w próżni i odpowiednią obróbkę łożdki i amputy kwarcowej.

Poziom i charakter rozkładu gęstości dyslokacji w przekrojach poprzecznym i podłużnym kryształu zależą w zasadniczy sposób od kryształu frontu krystalizacji. Optymalnym jest front krystalizacji gładki, symetryczny i zbliżony do płaskiego. W tych warunkach gęstość dyslokacji tylko nieznacznie zmienia się w przekroju podłużnym wlewka. Innym ważnym warunkiem od spełnienia którego zależy otrzymanie kryształów nisko-dyslokacyjnych, jest uzyskanie długiego odcinka z liniowym osiowym rozkładem temperatury na ścianie komory pieca w obszarze frontu krystalizacji. W tym przypadku możliwe jest uniknięcie zmiany znaku izotermy w kryształach. Istotną rolę ma także sposób chłodzenia wlewka po procesie krystalizacji.

W rezultacie przeprowadzonych badań, których wyniki przedstawiono w niniejszym artykule, opracowano technologię monokryształów arsenku galu o szerokim zakresie parametrów fizyko-elektrycznych i gęstości dyslokacji nie wyższej niż $[5-9] \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ /w przypadku metody Czochralskiego mają one średnicę 20-25 mm, a dla metody poziomej krystalizacji kierunkowej przekrój kryształów osiąga 10 cm^2 /.

Tłumaczył i opracował: Edward Pietras

Literatura

1. Neida A. R. von, Nielsen J. W.: Solid State Technology 17, 4, 90, 1974
2. Rakov V. V., Milvidskij M. G., Lajnier B. D.: Izv. AN SSSR. Nieograniczeskije materiały t. V, v. II, 1879, 1969
3. Milvidskij M. G., Pelevin O. V., Sacharov B. A.: Fiziko-chimiczeskije osnovy polucenija razlagajusich-sja poluprovodnikoyych sojedinenij. Metallurgija 1974, 391
4. Osvenskij V. B., Sifrin S. S., Milvidskij M. G., Stoljarov O. G.: Materialy Vsesojuznogo sovescanija po defektam struktury w poluprovodnikach. Nowosybirsk 1973
5. Sożin N. P., Milvidskij M. G., Osvenskij N. B., Stoljarov O. G.: F.T.T. 8, 1540, 1966
6. Avdonin N. A., Vachrameev S. S., Milvidskij M. G., Osvenskij V. B., Sacharov B. A., Smimov V. A., Štelkin J. F.: Izv. AN SSSR 100, 316, 1971; Izv. AN SSSR. Ser. Fiz. 36, 554, 1972
7. Vachrameev S. S., Milvidskij M. G., Smimov V. A., Štelkin J. F.: IV Vsesojuznyj simposium po procesam rosta i sinteza poluprovodnikovych kristallov i plenok 216. Nowosybirsk 1975
8. Osvenskij V. G., Jeremeev V. V., Filipov M. A. i in. Zb. "Arsenid Galija". Tomsk 1974, wyd. 4
9. Osvenskij V. B., Jeremeev V. V.: Kristallografija 15, 5