



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219127
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 15/00

(22) Přihlášeno 02 11 81
(21) [PV 8005-81]

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 07 85

[75]

Autor vynálezu

HRUBÝ ARNOŠT ing. CSc., ŠTĚPÁNEK BEDŘICH ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob transportu galliumarsenidu v parní fázi

1

2

Způsob transportu galliumarsenidu v parní fázi o zvýšené výtěžnosti.

Vynález se týká způsobu transportu galliumarsenidu v parní fázi pomocí transportního činidla, jako je halogen nebo halogenid, v teplotním gradientu a za sníženého tlaku, při kterém se do reakčního prostoru obsahujícího galliumarsenid a transportní činidlo před vakuováním a hermetickým uzavřením přidá 0,05 až 0,5 mg elementárního arsenu.

Metodu se zvýšenou efektivností transportu galliumarsenidu lze s výhodou využít například pro epitaxní růst, pro deposici tenkých vrstev, popřípadě pěstování monokrystalů.

Vynález se týká způsobu transportu galliumarsenidu v parní fázi o zvýšené výtěžnosti pomocí vhodných transportních činidel.

Jedním ze způsobů přípravy krystalů a tenkých vrstev z galliumarsenidu je transport v parní fázi, a to v uzavřené soustavě. Soustavu většinou představuje ampule z křemenného skla, která v teplejší části obsahuje polykrystalický galliumarsenid a v níž panuje tlak řádově $1 \cdot 10^{-4}$ Pa; materiál je dokonale odplyněn a jako transportní činidla obvykle slouží halogeny nebo halogenidy [J. Bouix a kol.: J. Cryst. Growth 38, 61 (1977); také R. Hillel a kol.: J. Cryst. Growth 38, 67 (1977)].

Na chladnější straně ampule dochází k ukládání galliumarsenidu ve formě krystalu nebo tenké vrstvy. Nevýhodou dosavadního způsobu je malý výtěžek, to jest málo efektivní transport materiálu v časové jednotce, který při střední teplotě 1150 K obvykle činí $1 \cdot 10^{-3}$ m/den.

Jako transportní činidlo se až dosud užíval jód [G. R. Antell: Brit. J. appl. Physics 12, 687 (1961); viz též G. R. Antel a kol.: J. electrochem. Soc. 106, 509 (1959) H. R. Berkemayer a další: J. electrochem. Soc. 108, 1165 (1961)-atd.].

Navazování jódu a potom snížení tlaku v ampuli působilo technické potíže, poněvadž jód má za normální teploty vysokou tensi páry a je třeba zvláštních opatření, aby se v ampuli zachovalo určité množství jódu při současném udržení stanovené hodnoty sníženého tlaku. Proto se v poslední době jód nahrazuje méně těkavým jodidem gallia, jodidem arsenu, chloridem amonným nebo jodidem amonným, popřípadě i jinými látkami.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob transportu galliumarsenidu v parní fázi pomocí transportního činidla, jako jsou halogen nebo halogenid, v teplotním gradientu a za sníženého tlaku, jehož podstata spočívá v tom, že se do reakčního prostoru obsahujícího galliumarsenid a transportní činidlo přidá před hermetickým uzavřením a snížením tlaku v prostoru 0,05 až 0,50 mg elementárního arsenu.

Vynález je založen na poznatku, že tense páry samotného galliumarsenidu při teplotě reakce je velmi nízká a tím je omezena rychlost reakce a její časová výtěžnost. Po přidání volného arsenu v množství 0,1 mg na $1 \cdot 10^{-6}$ m³ objemu reakčního prostoru stoupne výtěžek 5 až 10krát. Tak je možno získat vrstvu galliumarsenidu o tloušťce 10 až $12 \cdot 10^{-3}$ m/den, při teplotě 1100 až 1150 K a za užití jodidu gallia jako transportního činidla přidaného k volnému arse-
nu.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se tímto zvýšením výtěžnosti v transportu v parní fázi stává příprava krystalů, popřípadě tenkých vrstev ekonomicky výhodnější nežli doposud užívané průmyslové metody.

Aparatura je velmi jednoduchá a sestává z běžné odporové pece s běžnou regulací. Protože jde o uzavřenou soustavu, není k práci zapotřebí vysoce čistých nosných plynů, popřípadě jiných pomocných prostředků jako například grafitu, čističek plynů, neoxidujících kovových materiálů, vysokých pracovních teplot, extrémně přesných a tudíž nákladných regulátorů teplot atp. Jediným nevratným pomocným prostředkem jsou křemenné ampule jejichž cena však není podstatná. Především však není zapotřebí žádných mimořádných investic a spotřeba energie je velmi nízká, neboť příkon pece činí asi 500 W.

Metodu se zvýšenou efektivností transportu galliumarsenidu podle tohoto pracovního postupu lze s výhodou využít například pro epitaxní růst, pro deposici tenkých vrstev, popřípadě pěstování monokrystalů, přičemž z hlediska ekonomie metoda svou jednoduchostí, pořizovacími a provozními náklady a výlohami za mzdy vysoce předčí dosud známé a užívané pracovní postupy.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení.

Příklad 1

Do křemenné ampule o průměru 3,5 cm a délce 25 cm se umístí polykrystalický galliumarsenid ve tvaru malých kousků o maximálním průměru 5 mm. Ampule se vyčerpá na tlak 0,1 mPa a současně se zahřívá na teplotu v rozmezí 800 až 900 K až prchavé látky a adsorbované plyny vytěkají a ustaví se stálá hodnota vakua. Materiál se za sníženého tlaku ochladí na pokojovou teplotu a do ampule se přidá 0,5 mg jodidu arsenu na $1 \mu\text{m}^3$ a 0,5 mg arsenu na $1 \mu\text{m}^3$ volného reakčního prostoru. Na to se ampule znovu vyčerpá na vakuum 0,1 mPa, avšak bez zahřívání. Po zrušení vakua se ampule zavíjí a umístí se do svislé elektrické odporové pece o vnitřním průměru 4 cm, a to tak, že dolní část ampule se nachází v prostoru o teplotě 1170 K a horní část je v prostředí o teplotě 1150 K. Během 24 hodin vznikne v horní části reakčního prostoru vrstva galliumarsenidu o tloušťce 1 cm.

Za vhodného teplotního a časového režimu se některou známou metodou může takto připravit i monokrystal galliumarsenidu.

Příklad 2

Do křemenné ampule o průměru 3,3 cm a o délce 26 cm se vpraví polykrystalický galliumarsenid ve tvaru malých kousků o maximálním průměru 5 mm. Ampule se vyčerpá na vakuum 0,1 mPa za současného zahřívání na teplotu 800 až 900 K, až se po vytěkání prchavých látek a adsorbovaných plynů ustaví stálá hodnota vakua. Materiál se za sníženého tlaku ochladí na pokojovou teplotu a do ampule se přidá 0,5 mg

chloridu amonného a 0,06 mg arsenu, u každého počítáno na $1 \mu\text{m}^3$ volného reakčního prostoru. Na to se ampule opět vyčerpá na vakuum 0,1 mPa, avšak bez zahřívání. Po zrušení vakua ampule se zataví a umístí do elektrické odporové svislé pece o vnitřním průměru 4 cm, a to tak, že dolní část ampule se nachází v prostředí o teplotě 1150

K a horní část je v prostoru o teplotě 1130 K. V horní části reakčního prostoru vznikne během 24 hodin vrstva galliumarsenidu o tloušťce 1 cm.

Za vhodného teplotního a časového režimu se takto připraví známým způsobem monokrystal galliumarsenidu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob transportu galliumarsenidu v parní fázi pomocí transportního činidla, jako je halogen nebo halogenid, v teplotním gradientu a za sníženého tlaku, vyznačující se

tím, že do reakčního prostoru obsahujícího galliumarsenid a transportní činidlo se před vakuováním a hermetickým uzavřením přidá 0,05 až 0,5 mg elementárního arsenu.