



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 226593

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 12 82
(21) (PV 9688-82)

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

H 01 L 21/02

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 11 85

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

Způsob nízkoteplotního legování galliumarsenidu

1

Vynález se týká způsobu nízkoteplotního legování galliumarsenidu.

Galliumarsenid určený k použití v elektrotechnice musí být legován vhodnými příměsemi, které umožní dosažení žádaného typu vodivosti. V průmyslové výrobě se monokrystaly dosud připravují z taveniny pomocí Czochralského nebo Bridgmanovy metody (H: T: Minden: Solid State Technology 4, 12, 25 /1969/), přičemž potřebné množství legující přísady se přidává do výchozího materiálu (T. Udagawa, T. Nakanisu: Jap. Journal Applied Physics 8, 20 L 579 /1981/).

Příprava materiálů tímto způsobem má některé limitující faktory a nevýhody. Je to jednak velká investiční nákladnost pro zařízení aparatury, dále ta okolnost, že legující přísada se hromadí ve zbytku taveniny, která naposledy tuhne, nebo zase naopak, která se podle rozdělovacího koeficientu může hromadit na začátku krystalu, takže se vytvoří koncentrační gradient příměsí v hotovém krystalu. Rovněž příměs může reagovat s částmi aparatury nebo s taveným křemenem, protože provozní teplota je poměrně vysoká - 1 530 K. Je tomu tak při legování zinkem, manganem nebo jinými prvky, které mají velkou afinitu ke kyslíku a narušují křemen. Dochází pak k praskání křemenného zařízení a k úniku par arsenu do okolí se všemi pracovními riziky. Je proto jen velmi obtížné a nákladné připravit galliumarsenid p-ty-
pové nebo n-ty-
pové vodivosti.

Uvedené nedostatky jsou odstraněny tímto vynálezem způsobu přípravy legovaných monokrystalů galliumarsenidu, při kterém energeticky velmi úsporné reakce probíhají v rozmezí teplot 870 až 1 170 K, což je podstatně méně než pracovní teploty dosud užívané při legování.

Předmětem vynálezu je způsob nízkoteplotního legování galliumarsenidu v plynné fázi v uzavřené soustavě, za sníženého tlaku a v teplotním gradientu, s příměsí 1 až 50 mg volného arsenu a s přísadou halogenidu jako transportního činidla.

Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se jako transportní činidlo a současně jako legující příměs přidá 0,1 až 20,0 mg jodidu cíníčitého počítáno na $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ reakčního prostoru.

Výhodou vynálezu je skutečnost, že příprava legovaných monokrystalů galliumarsenidu nevyžaduje žádné nákladné investice, zařízení lze zhotovit z materiálů běžně dostupných, reakce probíhají při poměrně nízké teplotě 870 až 1170 K a jsou energicky velmi úsporné; další velkou výhodou tohoto postupu pro výzkumné úkoly je především to, že poměrně rychle, během několika dnů, je možné připravit levným způsobem vzorky o centimetrových rozměrech, s definovanými vlastnostmi a s různými příměsemi. Dovoluje to velkou pružnost a variabilitu výzkumných záměrů, což je jinak velkým problémem při odběru monokrystalů galliumarsenidu z průmyslové výroby.

Další výhodou spočívá v tom, že krystaly připravené transportem z parní fáze mají podstatně dokonalejší strukturu s menší hustotou dislokací i strukturních bloků - zrn, a že výchozí materiál se nejenom neznechodí kyslíkem, uhlíkem aj. z kelímků a křemenné aparatury, jako při metodách vycházejících z taveniny, ale dochází k čistícímu efektu. Sníží se podstatně koncentrace nežádoucích nečistot (příměsí), které při reakčních podmínkách nejsou transportovány v důsledku nevhodných poměrů např. teploty, gradientu nebo transportního činidla. Jsou to např. kysličníky, karbidy, nitridy aj.

Tímto způsobem je možno připravit i velmi kvalitní epitaxní vrstvy pro přípravu p-n přechodů. Zařízení pro tuto epitaxi nevyžaduje nákladné aparatury, jako je tomu u kapalně epitaxe; není také nutné čištění procházejících plynů, např. vodíku, ani velmi přesné udržování teploty, což obojí samo o sobě je složitý technologický problém. Vynechání těchto pomocných agregátů je tedy mimořádně úsporné z hlediska nákladů na zařízení i na spotřebu energie. Regulace teploty zde postačí běžným regulátorem s přesností $\pm 5 \text{ K}$.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujícího příkladu provedení, který objasňuje podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezoval.

P ř í k l a d

Do křemenné ampule o vnějším průměru $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ a délce 0,12 m se umístí polykrystalický galliumarsenid ve tvaru kousků o maximálním průměru $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Ampule se vyčerpá na tlak $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ 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 tohoto sníženého tlaku ochladí na pokojovou teplotu a do ampule se přidá 5 mg volného arsenu a 4 mg jodidu cíníčitého počítáno na $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ volného reakčního prostoru. Nato se ampule opět vyčerpá na vakuum $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$, avšak bez zahřívání. Ampule se během čerpání a po opětovném ustavení stálé hodnoty vakua odtaví, zataví a umístí do elektrické odporové pece o vnitřním průměru 0,04 m k tomuto účelu zhotovené, a to tak, že dolní část ampule je v prostoru o teplotě 1150 K a horní část ampule se nachází v prostředí o teplotě 1130 K. V horní části reakčního prostoru vznikne během 24 hodin krystalická vrstva galliumarsenidu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob nízkoteplotního legování galliumarsenidu v plynné fázi v uzavřené soustavě, za sníženého tlaku a v teplotním gradientu, s příměsí 1 až 50 mg volného arsenu a s přísadou halogenidu jako transportního činidla, vyznačující se tím, že se jako transportní prostředek a současně jako legující příměs přidá 0,1 až 20,0 mg jodidu cíníčitého počítáno na $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ reakčního prostoru.