



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

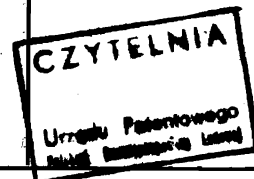
Zgłoszono: 22.02.79 (P. 213662)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.10.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983

Int. Cl.³ H01L 21/203
H01L 21/363



Twórca wynalazku: Antoni Rogalski

Uprawaiony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława
Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

**Sposób otrzymywania heterozłącz (n)PbTe-(p)Pb_{1-x}Sn_xTe oraz
układ do otrzymywania tych heterozłącz**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania heterozłącz (n)PbTe-(p)Pb_{1-x}Sn_xTe, gdzie $x=0-0,30$ oraz układ do ich otrzymywania. Wymienione heterozłącza wykorzystuje się do otrzymywania detektorów fotowoltaicznych.

Znane jest wytwarzanie heterozłącz (n)PbTe-(p)Pb_{1-x}Sn_xTe techniką epitaksji z fazy gazowej w układzie gorącego kanału HWE (hot-wall epitaxy). Heterozłącza te otrzymuje się w ten sposób, że na monokrystaliczne podłoże z BaF₂ lub (p)Pb_{1-x}Sn_xTe naparowuje się w próżni $\sim 13,3$ MPa w układzie HWE warstwą (p)Pb_{1-x}Sn_xTe o grubości kilku μm i o koncentracji nośników $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Następnie przed naparowywaniem drugiej warstwy to jest (n)PbTe układ zapowietrza się w celu wyrównania ciśnienia z atmosferą otaczającą, usuwa z układu źródło par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe i w jego miejsce wprowadza źródło par (n)PbTe. Układ ponownie odpompowuje się i w próżni $\sim 13,3$ MPa na podłoże z uprzednio naniesioną warstwą (p)Pb_{1-x}Sn_xTe naparowuje się warstwę (n)PbTe. W obydwu etapach osadzania heterozłączowych warstw, układ zawiera oprócz źródła par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe lub (n)PbTe niezależne źródło par Te.

Stwierdzono, że koncentracja dziur w warstwie (p)Pb_{1-x}Sn_xTe otrzymanej opisanym sposobem nie jest jednakowa na całym przekroju tej warstwy i od strony powierzchniowej na grubości około $0,2 \mu\text{m}$ wykazuje koncentrację dziur powyżej 10^{18}cm^{-3} . Dopiero pod tą warstwą powierzchniową

2

koncentracja dziur odpowiada pożądanej wartości 10^{17}cm^{-3} .

5 Obserwacje powyższe doprowadziły do wniosku, że w wyniku zapowietrzenia układu, na powierzchni wytworzonej warstwy (p)Pb_{1-x}Sn_xTe zachodzą procesy adsorpcji jak też dyfuzji tlenu z otaczającej atmosfery i one są przyczyną wzbogacenia warstwy powierzchniowej. Ponowne odpompowywanie układu do próżni 10^{-6}Tr w celu osadzenia warstwy (n)PbTe nie powoduje likwidacji warstwy wzbogaconej, gdyż zmiany zaszele w wyniku dyfuzji są w tym przypadku nieodwracalne.

15 Detektory sporządzone z heterozłącza zawierającego taką warstwę wzbogaconą są gorszej jakości ze względu na wysoką wartość składowej prądu tunelowego złącza.

Wykorzystując powyższe stwierdzenie, opracowano sposób według wynalazku, który eliminuje możliwość tworzenia się w heterozłączach wzbogaconej warstwy powierzchniowej.

20 Sposobem według wynalazku heterozłącza wytwarza się również w układzie gorącego kanału z tym, że po próżniowym naparowaniu na podłoże warstwy (p)Pb_{1-x}Sn_xTe, wymianę źródła par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe na źródło par (n)PbTe prowadzi się również w próżni, a więc nie dopuszczając do zapowietrzenia układu. Oczywiście jest przy tym, że kolejne naparowywanie na podłoże warstwy (n)PbTe prowadzi się przy zachowaniu próżni. 30 Postępowanie takie gwarantuje uzyskanie warstwy

(p)Pb_{1-x}Sn_xTe o jednorodnej koncentracji dziur na całym jej przekroju.

Tak jak w znanych sposobach, osadzanie obydwu heterowarstw prowadzi się w obecności dodatkowego źródła par Te. Warunki temperaturowe podczas naparowywania obydwu warstw to jest (p)Pb_{1-x}Sn_xTe i (n)PbTe utrzymuje się w znanym zakresie. Tak więc przy nanoszeniu warstwy (p)Pb_{1-x}Sn_xTe zachowuje się następujące warunki temperaturowe:

temperatura podłoża: 250—280°C

temperatura kanału w strefie górnej: 500—550°C

temperatura źródła par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe: 550—600°C

temperatura źródła par Te: 195—200°C.

Warunki przy nanoszeniu warstwy (n)PbTe:

temperatura podłoża: 250—280°C

temperatura kanału w strefie górnej: 500—550°C

temperatura źródła par (n)PbTe: 560—620°C

temperatura źródła par Te: ~240°C.

Przedmiotem wynalazku jest również układ do realizacji wyżej opisanego sposobu. Układ według wynalazku zawiera dwa niezależne „gorące kanały” oraz jeden grzejnik podłoża, dający się przesuwac nad otwartymi końcami obydwu kanałów. Wszystkie elementy układu umieszczone są pod kloszem napyłarki próżniowej.

Układ według wynalazku przedstawiony jest schematycznie i przykładowo na załączonym rysunku. Zawiera on dwa pionowe kanały kwarcowe A i B o znanej konstrukcji. Każdy z kanałów składa się z dwóch współśrodkowo usytuowanych rur kwarcowych, przy czym rura wewnętrzna 2 wpuszczona jest tylko do około 1/3 wysokości rury zewnętrznej 1 i u dołu wystaje poza obręb tej rury. Obydwie rury są zatopione na końcach, a u wylotu są otwarte. Rury są ogrzewane strefowo za pomocą grzejników tantalowych 3. W celu polepszenia równowagi termicznej par substratów ze ściankami rury kwarcowej, w rurze tej umieszczone są przegrody kwarcowe 4.

Na obydwu końcach rur wewnętrznych 2 umieszczone jest źródło par Te, a na końcach rur 1 w kanale A — źródło par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe i w kanale B — źródło par (n)PbTe.

Nad wylotem kanału A lub B usytuowana jest przesuwna przysłona 6. Kanał, w którym aktualnie prowadzi się proces naparowywania warstwy, otwiera się przez przesunięcie przysłony 6 nad wylot drugiego kanału. Grzejniki obydwu kanałów osłonięte są ekranami radiacyjnymi 8, wykonanymi z cienkiej blachy ze stali nierdzewnej.

W skład układu według wynalazku wchodzi grzejnik 5 ze stali nierdzewnej, wykonanej w postaci płaskiego cylindra z wnęką od strony „gorącego kanału”. We wnęce umieszczone jest podłoże 7 w kształcie płytki. Grzejnik wraz z podłożem umocowany jest na niewidocznym na rysunku, pionowym pręcie stalowym, połączonym z przepustem obrotowym. Przez obrót pręta powoduje się przesuw grzejnika z wylotu kanału kwarcowego A nad wylot kanału B i odwrotnie.

Przykład. Otrzymywanie heterozłącz (n)PbTe-(p)Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te w układzie przedstawionym na rysunku.

Przy zamkniętej przysłonie 6 kanału A ustalono następujące warunki procesu osadzania warstwy (p)Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te na monokryształ (p+)Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te w próżni 13,3 MPa: temperatura podłoża 5: 260°C, temperatura źródła: Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te_{0,99} 560°C, temperatura kanału: 530°C, temperatura źródła telluru: 195—200°C. Po otwarciu przysłony 6 i przesunięciu jej na wylot kanału B, osadzono warstwę Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te. Szybkość osadzania wynosiła ~8 μm/h. W trakcie osadzania warstwę o grubości 8 μm. Naparowywano warstwę o grubości 8 μm. W trakcie osadzania Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te ustalono warunki procesu osadzania warstwy PbTe: temperatura źródła Pb_{0,51}Te_{0,49}: 590°C, temperatura kanału: 540°C, temperatura źródła telluru: 240°C.

Bezpośrednio po osadzeniu warstwy Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te, grzejnik 5 podłoża przesunięto na wylot kanału B, otwarto przysłonę 6 (którą przesunięto nad wylot kanału A) i osadzono warstwę (n)PbTe. Naparowywano warstwę PbTe o grubości 5 μm z szybkością ~8 μm/h. W międzyczasie chłodzono kanał A. Pod koniec osadzania warstwy PbTe, przysłonę przesunięto nad wylot kanału B. Próżnię 13,3 MPa w układzie utrzymywano do chwili, gdy temperatura podłoża obniżyła się do 60°C. Po wyjęciu próbki z układu наносzono kontakty omowe naparowując ind na warstwę (n)PbTe i osadzając chemicznie złoto na warstwie (p+)Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te. W końcu wytrawiono strukturę „mesa” i gotowe już fotodiody montowano w dewarze i chłodzono do -193°C w celu określenia parametrów detekcyjnych. Uzyskano detektory o długofalowej granicy fotoczułości w -193°C 10 μm, iloczynnie RoA = 1 Ω cm² (Ro — oporność zerowa, A — powierzchnia heterozłącza) i wydajności kwantowej 30—40%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania heterozłącz (n)PbTe-(p)Pb_{1-x}Sn_xTe przez próżniowe naparowywanie na podłoże w układzie „gorącego kanału” najpierw warstwy (p)Pb_{1-x}Sn_xTe, gdzie x=0—0,30, a następnie warstwy (n)PbTe, **znamienny tym**, że po zakończeniu naparowywania warstwy (p)Pb_{1-x}Sn_xTe, źródło par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe usuwa się z układu w warunkach próżni, po czym również w warunkach próżni wprowadza do układu źródło par (n)PbTe i następnie prowadzi próżniowe naparowywanie (n)PbTe na podłoże z uprzednio osadzoną warstwą (p)Pb_{1-x}Sn_xTe.

2. Układ do otrzymywania heterozłącz (n)PbTe-(p)Pb_{1-x}Sn_xTe, **znamienny tym**, że stanowi zespół dwóch strefowo ogrzewanych „gorących kanałów” (A) i (B), z których każdy kanał, zbudowany jest z dwóch współśrodkowo usytuowanych i przesuniętych względnie względem siebie rur kwarcowych (1) i (2), na zatopionych końcach, których umieszczone jest źródło par Te, a nad nim odpowiednio źródło par (p)Pb_{1-x}Sn_xTe i (n)PbTe, przy czym nad wylotem kanałów (A) i (B) umieszczona jest przesuwna przysłona (6) i bezpośrednio nad nią przesuwny, płaski, cylindryczny grzejnik (5) z wnęką od strony „gorącego kanału”, w której ułożone jest podłoże (7) w kształcie płytki, a grzejnik z podło-

żem umocowany jest na pręcie stalowym połączonym z przepustem obrotowym tak, że obrót pręta powoduje przesuw grzejnika z wylotu kanału (A)

nad wylot kanału (B) i odwrotnie, przy czym cały układ umieszczony jest pod kloszem napylarki próżniowej.

