



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 974 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 02 82
(21) PV 1124-82

(51) Int. Cl.³ H 01 L 21/02

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 07 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 je nutno pro užití v elektronice legovat příměsemi, které působí žádaný typ vodivosti. V průmyslové výrobě se dosud užívá příprava monokrystalů tuhnutím taveniny podle 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.J.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-typové vodivosti legovaný zinkem.

Tyto nevýhody jsou odstraněny vynálezem způsobu nízkoteplotního legování galliumarsenidu v plynné fázi v uzavřené soustavě za sníženého tlaku a v teplotním gradientu, s příměsí arse-
nu a s pomocí halogenidu jako transportního prostředku. Podstatou vynálezu je pracovní postup,

při kterém se jako transportní prostředek a současně jako legující příměs přidá 0,1 až 20 mg chloridu chromitého na $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ volného reakčního prostoru.

Výhoda popisovaného způsobu přípravy legovaných monokrystalů galliumarsenidu spočívá v tom, že nevyžaduje žádných nákladných investic, zařízení lze zhotovit z materiálů běžně dostupných, reakce probíhají při poměrně nízké teplotě 870 až 1170 K a jsou energeticky 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 výhoda 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 neznehodnotí kyslíkem, uhlíkem a.j. 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 čidla. Jsou to např. kysličníky, karbidy, nitridy a.j.

Tímto způsobem je možno připravovat 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 čistění procházejících plynů, např. vodíku, ani velmi přesné dodržování 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, které oblasňuje podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoli způsobem omezoval.

Příklad

Do křemenné ampule o průměru $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ a délce 0,25 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 snížení tlaku ochladí na pokojovou teplotu a do ampule se přidá 5 mg arsenu na $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ volného reakčního prostoru. Do téže ampule se současně přidá 5 mg chloridu chromitého. 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, a to tak, že dolní část je v prostoru o teplotě 1150 K a horní část se nachází v prostředí o teplotě 1130 K. V horní části reakčního prostoru vznikne během 24 hodin krystalická vrstva galliumarsenidu o specifickém odporu 10^7 ohm.cm .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob nízkoteplotního legování galliumarsenidu v plynné fázi v uzavřené soustavě za sníženého tlaku a v teplotním gradientu s příměsí arsenu a pomocí halogenidu jako transport-

ního prostředku, vyznačující se tím, že se jako transportní prostředek a současně jako legující příměs přidá 0,1 až 20 mg chloridu chromitého na $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ volného reakčního prostoru.