



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226128
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
H 01 L 21/02

(22) Přihlášeno 18 02 82

(21) (PV 1125-82)

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 04 86

(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 elektronice 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 I. 579 /1981/).

Příprava materiálů dosud známými postupy má některé nedostatky. Jsou to jednak velké investiční náklady na potřebná výrobní zařízení, dále je to skutečnost, že legující přísada se hromadí v naposledy tuhoucím zbytku taveniny, nebo se naopak může podle rozdělovacího koeficientu hromadit na začátku vznikajícího krystalu, takže v hotovém krystalu dochází k vytvoření koncentračního gradientu příměsí. Příměs může také reagovat s materiálem výrobního zařízení, například s taveným křemenem, protože pracovní teplota je poměrně vysoká — 1530 K. Tyto závady se projevují zejména při legování zinkem nebo manganem, popřípadě jinými prvky, které mají velkou afinitu ke kyslíku a narušují křemen. Tím do-

2

chází k praskání křemenného zařízení a k úniku par arsenu do okolí se všemi pracovními riziky, které z toho plynou. Proto například jen velmi obtížně a nákladně se může připravit galliumarsenid o vodivosti typu p, legovaný zinkem.

Uvedené nedostatky jsou odstraněny tímto vynálezem způsobu přípravy legovaných monokrystalů galliumarsenidu, při kterém energeticky velmi úsporné reakce probíhají v rozmezí teplot 870 až 1170 K, což je podstatně méně než-li pracovní teploty dosud užívané při legování.

Předmětem vynálezu je způsob nízkoteplotního legování galliumarsenidu v plynné fázi, v uzavřené soustavě, za sníženého tlaku a teplotním gradientem, pomocí halogenidu jako transportního prostředku. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se ke galliumarsenidu přidá, popřípadě současně, 0,1 až 10 mg halogenidu gallia a v elementární formě 1 až 50 mg arsenu a 10 až 20 mg legující příměsi jako je telur nebo zinek, vše počítáno na $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ reakčního prostoru.

Výhodou vynálezu je skutečnost, že příprava legovaných monokrystalů galliumarsenidu nevyžaduje žádné nákladné investice, protože potřebné zařízení může být tvořeno z materiálů běžně dostupných. Další

velkou výhodou tohoto postupu je možnost poměrně rychlé přípravy materiálů o menších rozměrech s definovanými vlastnostmi a s různými příměsemi v době několika málo dnů.

Umožňuje to velkou pružnost a variabilitu vývojových záměrů, což je jinak velkým problémem při dodávkách monokrystalů galliumarsenidu průmyslovou výrobou. Další výhoda spočívá v tom, že krystaly připravené transportem z plynné fáze mají podstatně dokonalejší strukturu, to jest menší hustotu dislokací i strukturních bloků a že nedochází k znehodnocení výchozího materiálu kyslíkem, uhlíkem aj. látkami z keramik a křemenné aparatury, jako při metodách vycházejících z taveniny, nýbrž že se projevuje čistící efekt. Sníží se podstatně koncentrace nežádoucích nečistot, např. kysličníků, karbidů, nitridů a dalších, jejichž transport při panujících reakčních podmínkách nepřichází v úvahu, protože jsou pro něj nevhodné podmínky, jako nepřiměřená teplota, nebo gradient, popřípadě nevhodné transportní čidlo.

Tímto způsobem je možno připravovat i velmi kvalitní epitaxní vrstvy pro přípravu p-n přechodů. Zařízení pro tuto epitaxi nevyžaduje nákladnou aparaturu, jako je tomu u kapalné epitaxe, není nutné čištění procházejících plynů, např. vodíku, ani není zapotřebí velmi přesně dodržovat teplotu, což je obojí samo o sobě složitý technologický problém. Vynechání pomocných agregátů je tedy mimořádně úsporné z hlediska nákladů na zařízení i na spotřebu energie. Regulace teploty zde postačí běžným regulátorem s přesností ± 5 K.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Způsob legování galliumarsenidu zinkem

Do křemenné ampule o průměru $3,5 \cdot 10^{-2}$ metrů a délce 0,25 m se vpraví polykrystalický galliumarsenid ve tvaru malých kousků o maximálním průměru $5 \cdot 10^{-3}$ m. Ampule se vyčerpá na tlak $1 \cdot 10^{-4}$ 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 běžnou teplotu místnosti a do ampule se přidá 0,2 mg jodidu gallia a 50 mg arsenu, počítáno na $1 \cdot 10^{-6}$ m³ volného reakčního prostoru. Do téže ampule se současně přidá 10 mg elementárního zinku. Na to se ampule opět vyčerpá na vakuum $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, avšak bez zahřívání. Ampule se během čerpání a po opětném ustavení stálé hodnoty vakua odtaví, zataví a umístí do elektrické odporové pece o vnitřním průměru 0,04 m, 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 krystalická vrstva galliumarsenidu s vodivostí p-typu, koncentrací nositelů 10^{19} cm⁻³ a specifickým odporem 10^{-3} ohm . cm.

Příklad 2

Způsob legování galliumarsenidu telurem

Do křemenné ampule o průměru $3,5 \cdot 10^{-2}$ metrů a délce 0,25 m se vpraví polykrystalický galliumarsenid ve tvaru malých kousků o maximálním průměru $5 \cdot 10^{-3}$ m. Ampule se vyčerpá na tlak $1 \cdot 10^{-4}$ 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 stálého sníženého tlaku ochladí na pokojovou teplotu a do ampule se přidá 5 mg chloridu gallia na $1 \cdot 10^{-6}$ m³ a 10 mg arsenu na $1 \cdot 10^{-6}$ m³ volného reakčního prostoru. Do téže ampule se současně přidá 20 miligramů teluru polovodičové čistoty. Nato se ampule opět vyčerpá na vakuum $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, avšak bez zahřívání. Ampule se během čerpání a po opětném ustavení stálé hodnoty vakua odtaví, zataví a umístí do elektrické odporové pece o vnitřním průměru 0,04 metru, 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 krystalická vrstva galliumarsenidu s vodivostí n-typu, s koncentrací nositelů 10^{18} cm⁻³, a specifickým odporem 10^{-3} ohm . cm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob nízkoteplotního legování galliumarsenidu v plynné fázi, v uzavřené soustavě, za sníženého tlaku a v teplotním gradientu, pomocí halogenidu jako transportního prostředku, vyznačující se tím, že ke galliumarsenidu se přidají, popřípadě sou-

časně, 0,1 až 10 mg halogenidu gallia a v elementární formě 1 až 50 mg arsenu a 10 až 20 mg legující přísady jako je telur nebo zinek, vše počítáno na 1×10^{-6} m³ reakčního prostoru.