

Półizolacyjny arsenek galu (SI-GaAs) dla tranzystorów polowych I układów scalonych

1. WSTĘP

Monokryształy SI-GaAs (SI-GaAs - semi-insulating GaAs) - dzięki takim własnościom fizycznym jak: wysoka rezystywność, wysoka ruchliwość nośników prądu, duża stabilność termiczna własności fizycznych, odporność na radiację - stały się niezastąpionym materiałem do produkcji mikrofalowych tranzystorów polowych, monolitycznych szybkich układów scalonych cyfrowych i analogowych, optoelektronicznych układów scalonych oraz całego szeregu elektronicznych przyrządów specjalnych.

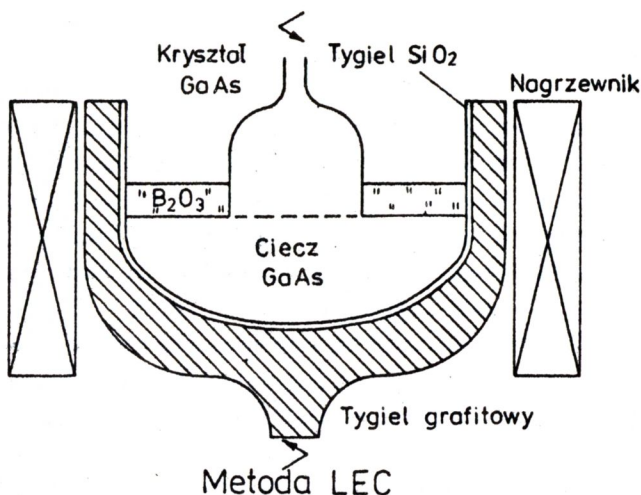
Monokryształy SI-GaAs mogą być stosowane do wytwarzania tych przyrządów przy zastosowaniu techniki implantacji (wówczas stanowią materiał czynny przyrządów), bądź techniki epitaksji (materiał konstrukcyjny - podłoże - dla wielowarstwowej struktury epitaksjalnej). Coraz szersze zastosowanie znajdują również niedomieszkowane monokryształy SI-GaAs do wytwarzania elementów układów optycznych laserów (soczewki, lustra). W ostatnim dziesięcioleciu wykorzystanie półizolacyjnych monokryształów GaAs do tych zastosowań stało się możliwe dzięki szybkiemu postępowi w technologii syntezy, monokrysztalizacji i obróbki mechaniczno-chemicznej tego materiału.

Zostały spełnione w dużej mierze następujące podstawowe wymagania stawiane materiałom półprzewodnikowym stosowanym w produkcji układów scalonych:

- wysoki stopień czystości monokryształów, a co za tym idzie wysoka rezystywność i ruchliwość nośników,
- uzyskanie monokryształów o standardowych średnicach 51-76-100 mm,
- wysoki stopień jednorodności własności fizycznych w przekroju poprzecznym oraz na długości monokryształów,
- uzyskanie powtarzalności i wydajności procesów technologicznych wytwarzania monokryształów i płytek na poziomie umożliwiającym spełnienie kryteriów ekonomicznych.

2. WZROST MONOKRYSZTAŁÓW SI-GaAs Z FAZY CIEKŁEJ

Podstawową metodą wytwarzania monokryształów SI-GaAs jest metoda Czochrańskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) [1]. Proces wzrostu kryształów tą metodą przedstawia schematycznie rys. 1.



Rys. 1. Proces wzrostu monokryształów GaAs metodą LEC

Krystalizowany arsenek galu odznaczający się znaczną prężnością par As w stanie stopionym ($9,119 \times 10^4$ Pa) jest zabezpieczony przed dekompozycją poprzez przykrycie ciekłą, przezroczystą warstwą hermetyzującą (B_2O_3), nad którą jest utrzymywane określone ciśnienie gazu ochronnego Ar lub N_2 .

Najczęściej stosuje się krystalizację pod znacznym ciśnieniem gazu obojętnego wynoszącym $20,265-60,795 \times 10^5$ Pa (HP-LEC - high pressure LEC).

Aktualnie stosowane urządzenia do monokrysztalizacji tą metodą, takie jak Melbourn (firmy Cambridge - W. Brytania), SG 15/25 (firmy Special Gas Controls - W. Brytania), Galaxie Mark III (firmy LPAI - Francja), pozwalają uzyskiwać monokryształy o średnicy 3-4 cali i masie 3-10 kg.

Urządzenia z komorą wysokociśnieniową pozwalają na realizację w jednym procesie technologicznym operacji syntezy i monokrysztalizacji.

Bezpośrednia synteza (in situ) pierwiastków składowych związku (As i Ga) zachodzi w tyglu poprzez stopienie pierwiastków pod ciśnieniem $75,994-81,060 \times 10^5$ Pa pod warstwą stopionego B_2O_3 [2]. Tak zintegrowany proces wytwarzania oprócz korzyści ekonomicznych, ograniczając ilość wprowadzonych zanieczyszczeń pozwala uzyskać materiał o wysokich własnościach fizycznych.

Metodą tą otrzymuje się zarówno monokryształy SI-GaAs niedomieszkowane, jak też domieszkowane chromem (patrz tabela I).

Niektórzy producenci stosują znacznie prostszą niskociśnieniową metodą LEC (ciśnienie gazu obojętnego $1,520-5,066 \times 10^5$ Pa) pozwalającą na prowadzenie procesu wytwarzania w urządzeniach analogicznych jak dla krzemu.

Ta technika umożliwia również realizację procesu monokrysztalizacji, zintegrowanego z syntezą wykonywaną metodą iniekcji par arsenu do galu [3].

Drugą, znacznie rzadziej stosowaną, metodą produkcyjną jest metoda poziomej krystalizacji kierunkowej (HB - Horizontal Bridgman) lub wędrującego gradientu temperatury (GF - Gradient Freeze) [4].

Monokryształy GaAs otrzymywane tą metodą mają w przekroju poprzecznym kształt litery D. Poprzez szlifowanie brzegów płytek owalnych wytwarza się również płytki okrągłe o średnicy 2 cali [5].

Ponieważ procesy syntezy i monokryształizacji odbywają się w ampułach kwarcowych, to monokryształy otrzymane tą metodą są zanieczyszczone Si. Dla uzyskania materiału o wysokiej rezystywności muszą być one kompensowane chromem i tlenem. Koncentracja Cr w takich kryształach waha się od $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [6]. Ogranicza to zastosowanie tego materiału tylko do wytwarzania płytek podłożowych do osadzania warstw epitaksjalnych, które stanowią materiał czynny struktur FET lub IC.

Jako alternatywne metody krystalizacji są proponowane aktualnie inne rozwiązania technologiczne. Jednym z nich jest znana sprzed wielu lat metoda Czochralskiego z zastosowaniem tzw. gorącej komory, w której krystalizacja odbywa się bez użycia warstwy topnika, lecz pod równowagowym ciśnieniem par arsenu (As-LEC) [7].

Brak topnika oraz grzanie całej komory reakcyjnej do temperatury $\sim 620^\circ\text{C}$ pozwalają na uzyskanie korzystniejszych termicznych warunków wzrostu kryształu oraz uzyskanie materiału o lepszych własnościach fizycznych. Metoda ta wydaje się atrakcyjną, jednakże jej realizacja napotyka na duże problemy techniczne związane z budową odpowiedniego urządzenia.

Atrakcyjną - ze względów ekonomicznych oraz technologicznych - wydaje się również metoda krystalizacji kierunkowej w układzie pionowym (VGF - Vertical Gradient Freeze) pozwalająca na uzyskiwanie monokryształów półizolacyjnych o niskiej koncentracji węgla (brak kontaktu z elementami grafitowymi) [8]. Otrzymywane przy jej użyciu monokryształy mają kształt cylindryczny ($\phi = 2$ cale), lecz w porównaniu z niedomieszkowanymi monokryształami SI-GaAs z metody LEC mają znacznie niższą gęstość dyslokacji $(2-6) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$.

3. WŁASNOŚCI FIZYCZNE TYPOWYCH MONOKRYSZTAŁÓW SI-GaAs

Podstawowymi parametrami określającymi przydatność półizolacyjnego arsenku galu do produkcji przyrządów półprzewodnikowych są: rezystywność, ruchliwość nośników prądu, koncentracja nośników, typ przewodnictwa, gęstość dyslokacji i termostabilność. Wysoka rezystywność monokryształów GaAs jest osiągana poprzez kompensację domieszek (zanieczyszczeń) dających płytce poziomy akceptorowe lub donorowe.

W niedomieszkowanych monokryształach SI-GaAs wytwarzanych w tyglach z pyrolitycznego azotku boru (PBN), z zastosowaniem nagrzewników i ekranów termicznych z grafitu, główną domieszką jest węgiel dający koncentrację akceptorów do $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Typowy poziom oporności ($\rho > 1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$) w tych materiałach uzyskuje się na drodze skompensowania domieszki akceptorowej poprzez centra defektowe EL_2 , dające głębokie poziomy donorowe. Koncentracja tych centrów jest funkcją składu chemicznego fazy ciekłej, z której następuje wzrost kryształu [9]. Zazwyczaj jest ona na poziomie $(1-5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Potwierdzeniem wysokiego stopnia czystości niedomieszkowanych monokryształów SI-GaAs jest wysoka ruchliwość nośników prądu określana z pomiarów stałej Halla. Dolna granica tego parametru dla monokryształów oferowanych przez producentów światowych wynosi przeważnie $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (tabela I).

Własności fizyczne monokryształów SI-GaAs wg standardów światowych

TABELA 1

Producent	Metoda krystalizacji	Rodzaj domieszki	Rezystywność [Ωcm]	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Gęstość dyslokacji EPD [cm^{-2}]	Średnica monokryształu [mm]	Orientacja krystalogr.
Morgan Semiconductor USA	LEC LEC HB	nd Cr (< 0,5 ppm) Cr (< 2 ppm)	$\geq 1 \times 10^7$ $\geq 5 \times 10^7$ 0,2-1x10 ⁸	> 5000 > 5000 > 4000	(2-10)×10 ⁴ (2-5)×10 ⁴ (2-5)×10 ⁴	40-51-76 40-51-76 51	[100]
Bertram Laboratories USA	LEC HB	nd Cr(0,5-2 ppm)	$> 1 \times 10^7$ $> 1 \times 10^7$	> 5000 —	(5-10)×10 ⁴ $< 5 \times 10^3$ $< 1 \times 10^4$	51-76 51	[100]
Интеркристалл ZSRR-Bulgaria	LEC LEC LEC	— Cr(0,5 ppm) In	$\geq 1 \times 10^7$ $\geq 1 \times 10^7$ $\geq 1 \times 10^7$	> 4500 > 3000 > 3000-4000	(7-10)×10 ⁴ (5-10)×10 ⁴ $\leq 5 \times 10^4$	45-60-76 20-76 20-76	[100]
Showa Denko Japonia	LEC	nd Cr	$\geq 1 \times 10^7$ $\geq 1 \times 10^7$	— —	$\leq 1 \times 10^5$ $\leq 1 \times 10^5$	50 ±1-76 ±1	[100] ^{±0,5}
Spectrum Technology USA	LEC	nd Cr	$\geq 1 \times 10^7$ $\geq 1 \times 10^7$	> 5500 > 2500	$< 1 \times 10^5$ $< 1 \times 10^5$	51-76-100	[100]
Sumitomo Japonia	LEC LEC Grad. - Freeze	nd Cr Cr	$> 1 \times 10^7$ $> 1 \times 10^7$ $> 1 \times 10^7$	> 4000 > 2500 > 2500	$< 2 \times 10^5$ $< 1 \times 10^4$ $< 2 \times 10^5$ $< 5 \times 10^3$ $< 1 \times 10^4$ $< 2,5 \times 10^4$	50-63-75 50-63-75 40x34 50x43 58x50	[100] [100] [100]
ITME Polska	LEC	nd Cr (< 0,5 ppm) Cr (< 2 ppm) In V	$\geq 1 \times 10^7$ $\geq 1 \times 10^7$ $\geq 5 \times 10^7$ $\geq 1 \times 10^7$	≥ 3800 ≥ 3500 ≥ 2500 ≥ 3500 ≥ 3500	$\leq 1 \times 10^5$ $\leq 5 \times 10^4$ $\leq 5 \times 10^4$ $\leq 5 \times 10^3$ $\leq 5 \times 10^4$	40-51-63 40-51 40-51 40-51 40-51	[100]

Wysoką rezystywność GaAs można osiągnąć również w materiale o niższym stopniu czystości, zawierającym płytkie domieszki donorowe (Si, S) na poziomie $(1-5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Uzyskuje się to poprzez domieszkowanie chromem, będącym w GaAs domieszką akceptorową dającą przy koncentracji $(5-50) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ głębokie poziomy akceptorowe i umożliwiającą kompensację płytkich domieszek donorowych. Dzięki temu jest możliwe osiągnięcie rezystywności na poziomie $(1-10) \times 10^7 \Omega \text{ cm}$. Jednakże monokryształy Si-GaAs kompensowane chromem charakteryzują się niższą ruchliwością nośników prądu, wynoszącą 2000-3000 cm^2/Vs . Taki materiał, podobnie jak w przypadku metody GF, nadaje się tylko na płytki podłożowe, na których wytwarza się metodami epitaksji wielowarstwowe struktury tranzystorów FET, układów scalonych i innych przyrządów.

Półizolacyjne monokryształy stosowane w produkcji przyrządów półprzewodnikowych, zarówno niedomieszkowane, jak i domieszkowane Cr, mają elektronowy typ przewodnictwa przy poziomie koncentracji nośników poniżej 10^8 cm^{-3} .

Gęstość dyslokacji EPD (etch pits density) ujawnionych metodą trawienia jest zależna od termicznych warunków wzrostu monokryształów, na które ma duży wpływ ciśnienie gazu ochronnego (Ar lub N_2).

Monokryształy o średnicy 51-75 mm wytwarzane pod ciśnieniem $20,265-60,795 \times 10^5 \text{ Pa}$ mają gęstość dyslokacji na poziomie $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

W monokryształach wytwarzanych pod niskim ciśnieniem gazu ochronnego $1,013-5,066 \times 10^5 \text{ Pa}$ jest ona na poziomie $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Stabilność termiczna własności fizycznych monokryształów Si-GaAs jest istotnym parametrem ze względu na temperaturowe szoki, jakim jest poddawany materiał w procesie wytwarzania przyrządów (dyfuzja, aktywacja po implantacji, wtapianie kontaktów). Typowym testem termostabilności jest wygrzewanie płytek Si-GaAs w temperaturze 850°C pod przykryciem powierzchni warstwa Si_3N_4 , w atmosferze wodoru.

Za materiał stabilny uważa się taki, w którym obniżenie rezystywności nie przekracza 1 rzędu (nie mniej niż $10^6 \Omega \text{ cm}$).

4. WPLYW CZYNNIKÓW TECHNOLOGICZNYCH NA PODWYŻSZENIE WŁASNOŚCI (JAKOŚCI) MONOKRYSZTAŁÓW SI-GaAs

Wynikiem intensywnych badań, zmierzających do uzyskania monokryształów o własnościach spełniających wymagania producentów przyrządów półprzewodnikowych, jest określenie czynników technologicznych decydujących o uzyskaniu wysokich parametrów Si-GaAs.

Okazało się, że takie czynniki jak: wysoki stopień czystości materiałów wsadowych i tyglowych, wprowadzanie określonego rodzaju domieszek, skład chemiczny krystalizowanej fazy ciekłej, ograniczenie konwekcji termicznej, wpływają w decydujący sposób na własności elektryczne i strukturalne uzyskiwanego materiału. Zaobserwowane zjawisko konwersji termicznej własności fizycznych umożliwiło otrzymanie jednorodnych, stabilnych termicznie monokryształów Si-GaAs.

4.1. Domieszki i zanieczyszczenia

Wysoki stopień czystości jest podstawowym warunkiem otrzymania półizolacyjnego GaAs charakteryzującego się wysoką rezystywnością i ruchliwością nośników prądu, przydatnego do wytwarzania struktur MESFET i IC metodą bezpośredniej implantacji. Warunek ten narzucił konieczność zastosowania w technologii niedomieszkowanych monokryształów SI-GaAs materiałów o najwyższym stopniu czystości oraz zastosowania szeregu rozwiązań technologicznych ograniczających ilość wprowadzonych zanieczyszczeń. Wymagana czystość materiałów wyjściowych (As, Ga, B_2O_3), stosowanych do wytwarzania niedomieszkowanych monokryształów SI-GaAs metodą LEC, jest na poziomie 7 N.

Szczególną uwagę zwraca się na zawartość zanieczyszczeń dających płytkie donory (np. siarka, krzem, tellur, selen) i akceptory (np. cynk, kadm, węgiel), których zawartość powinna być na poziomie niższym niż 10^{-2} ppm.

Jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń wprowadzanych w procesie technologicznym jest materiał tygla, w którym odbywa się synteza i monokrysztalizacja. Zastosowanie do tego celu kwarcu uniemożliwia praktycznie otrzymanie metodą LEC monokryształów o najwyższych parametrach elektrycznych ($\mu = 4000-6000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ze względu na wprowadzanie znacznych ilości krzemu [$(5-50) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$] w wyniku reakcji chemicznych między kwarcem, stopionym GaAs oraz warstwą hermetyzującą B_2O_3 [10]. Otrzymanie takiego materiału jest aktualnie możliwe tylko przy zastosowaniu tygli z pyrolitycznego azotku boru (PBN) (tabela II) [11].

TABELA II

Wpływ pola magnetycznego na zawartość zanieczyszczeń (Si, B) w monokryształach SI-GaAs [12].

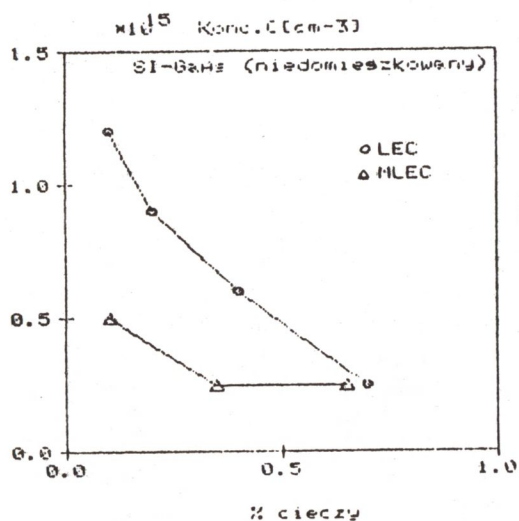
Metoda krystalizacji LEC, synteza "in situ", tygiel: PBN i SiO_2

Tygiel	Pole magnetyczne [Oe]	Koncentracja B [cm^{-3}]	Koncentracja Si [cm^{-3}]
1 PBN	1300	4×10^{16}	$< 5 \times 10^{14}$
2 PBN	1300	2×10^{16}	$< 5 \times 10^{14}$
3 PBN	0	3×10^{17}	$< 5 \times 10^{14}$
4 SiO_2	1300	6×10^{15}	6×10^{15}
5 SiO_2	0	1×10^{17}	1×10^{15}

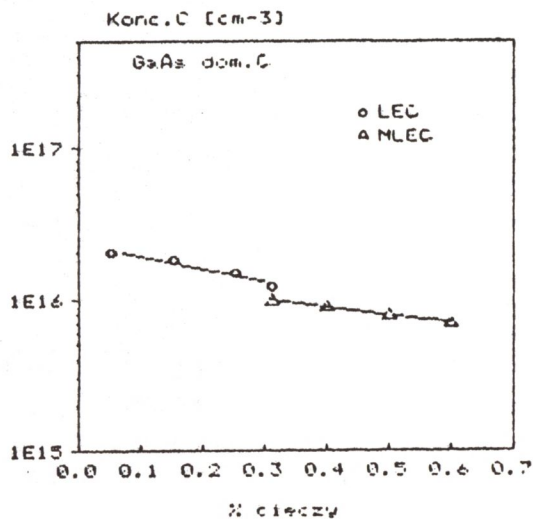
Zastosowanie tygli z PBN nie zapobiega zanieczyszczeniu wsadu węglem - płytką domieszką akceptorową. Jest on wprowadzany w wyniku reakcji chemicznych zachodzących między grafitowymi elementami układu grzewczego, warstwą hermetyzującą B_2O_3 oraz stopionym wsadem. Obniżenie koncentracji zanieczyszczeń w monokryształach SI-GaAs stało się możliwe dzięki zastosowaniu krystalizacji metodą LEC w polu magnetycznym. Siły pola magnetycznego ograniczają ruchy konwekcyjne w krystalizowanej cieczy, a tym samym ograniczają transport domieszek i zanieczyszczeń od ścianek tygla oraz od warstwy

hermetyzującej frontu krystalizacji. Transport ten ogranicza się tylko do dyfuzji w fazie ciekłej.

Rezultaty badań wpływu pola magnetycznego na obniżenie zawartości boru, krzemu i węgla wg pracy [12] przedstawiono w tabeli II oraz na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Zmiana koncentracji węgla pod wpływem pola magnetycznego w monokryształach SI-GaAs niedomieszkowanym



Rys. 3. Zmiana koncentracji węgla pod wpływem pola magnetycznego w monokryształach GaAs domieszkowanym C

4.2. Wpływ domieszkowania na własności strukturalne

Parametry przyrządów (np. FET), wytwarzanych metodą implantacji jonów do płytek SI-GaAs, takie jak prąd nasycenia, napięcie przebicia lub transkonduktancja silnie zależą od stopnia jednorodności materiału. Duża gęstość i niejednorodny rozkład dyslokacji ze względu na zjawisko geterowania [13] mają decydujący wpływ na niejednorodność rozkładu defektów punktowych rodzimych (wakanse, atomy, podstawienia), jak też pochodzących od zanieczyszczeń.

Obniżenie gęstości dyslokacji jest istotnym i trudnym do rozwiązania problemem technologicznym. Trudności obniżenia gęstości dyslokacji wynikają z następujących przyczyn:

- mała przewodność cieplna GaAs wynosząca 0,44 W/m deg (1,45 W/m deg dla Si),
- niska wartość graniczna naprężeń stycznych powodujących generację dyslokacji (7 g/cm^2),
- termiczne warunki wzrostu (duże gradienty osiowe i promieniowe) powodujące znaczne naprężenia w kryształach,
- odchylenia od stechiometrii krystalizowanej fazy ciekłej.

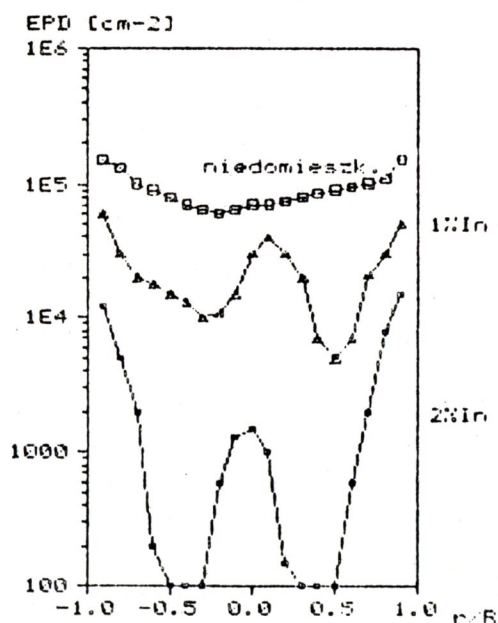
Powyższe czynniki ograniczają możliwości otrzymywania niskodyslokacyjnych lub bezdyslokacyjnych niedomieszkowanych monokryształów SI-GaAs.

Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest domieszkowanie arsenku galu do mieszkami nieaktywnymi elektrycznie (tzw. izoelektronowymi), powodującymi umacnianie sieci krystalicznej i blokowanie ruchu dyslokacji. Najczęściej stosowaną domieszką jest ind, pierwiastek grupy III o średnicy atomu większej niż atom galu, podstawiający w sieci GaAs węzły obsadzone przez ten pierwiastek [14].

Domieszkowanie indem w postaci związku InAs w ilości 1-2% wag., przy zoptymalizowanych warunkach krystalizacji pozwala na uzyskanie monokryształów niskodyslokacyjnych ($EPD < 5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$) lub bezdyslokacyjnych [4].

Stosuje się również dodatkowe domieszkowanie fosforem (obsadza węzły As) w postaci związku InP, co umożliwia otrzymanie monokryształów niskodyslokacyjnych o jednorodnym na całej ich długości rozkładzie dyslokacji [15].

Wpływ domieszkowania indem na gęstość dyslokacji i ich rozkład na średnicy kryształów wytwarzanych w ITME przedstawia rys. 4 [16].



Rys. 4. Wpływ domieszkowania indem na gęstość dyslokacji i ich rozkład wzdłuż średnicy kryształu

Należy zaznaczyć, że przyrządy wytwarzane przez implantację do podłoża SI-GaAs domieszkowanego indem, mają parametry porównywalne z wytwarzanymi z materiału niedomieszkowanego tym pierwiastkiem. Stosowanie domieszki blokującej powstawanie dyslokacji przez umocnienie sieci nie jest rozwiązaniem optymalnym ze względu na niższe uzyski materiałowe (utrudniony proces wzrostu monokryształów, powstawanie wytrąceń indu).

Poszukiwania innych rozwiązań idą w kierunku niskogradientowego procesu wzrostu metodą LEC [16], stosowania pola magnetycznego w celu obniżenia konwekcji termicznej w cieczy (MLEC), krystalizacji metodą Czochralskiego w atmosferze par arsenu z pominięciem topnika (w tzw. gorącej komorze).

5. SKŁAD CHEMICZNY FAZY CIEKŁEJ

Arsenek galu jest związkiem międzymetalicznym o składzie stechiometrycznym 48,21% wag. As + 51,79% wag. Ga.

Badania układu równowagi Ga-As wykazują, że obszar homogeniczności tego związku jest bardzo wąski, dlatego odchylenia składu fazy ciekłej od stechiometrii mają istotny wpływ na powstawanie rodzimych defektów struktury typu wakansów, atomów podstawienia, czy też atomów międzywęzłowych.

Defekty te tworzą, w różnych konfiguracjach ze sobą oraz z domieszkami, centra aktywne elektrycznie decydujące o własnościach fizycznych. W półizolacyjnych, niedomieszkowanych monokryształach SI-GaAs dominującymi centrami aktywnymi elektrycznie, decydującymi o rezystywności są tzw. centra EL_2 . Dają one głębokie poziomy donorowe kompensujące główną domieszkę akceptorową - węgiel. Centra te powstają w wyniku reakcji wakansu galowego V_{Ga} z atomem arsenu, będącym w normalnej pozycji As_{As} wg reakcji

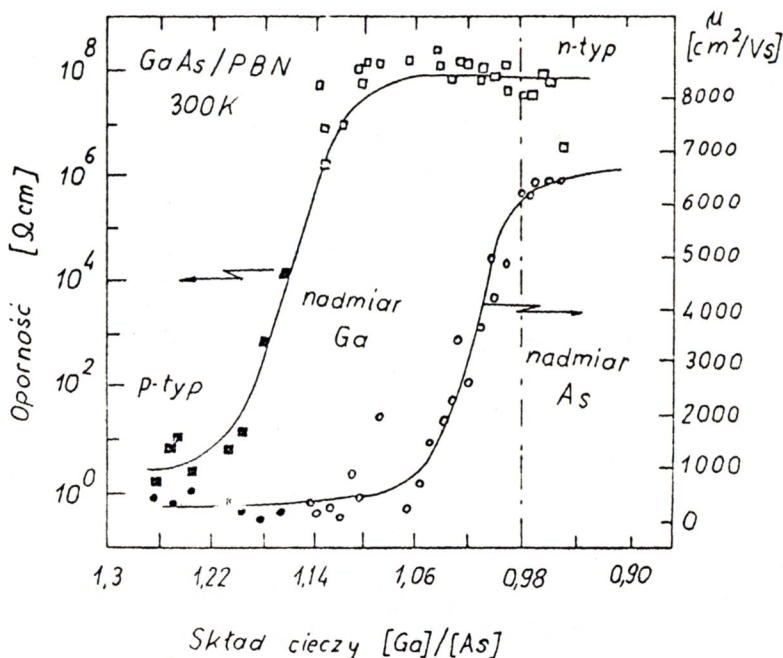


Koncentracja centrów EL_2 jest określana przez koncentrację rodzimych defektów V_{Ga} , która jest uzależniona od odchylenia od stechiometrii krystalizowanej fazy ciekłej [10].

Ze względu na znaczną prężność par arsenu w temperaturze topnienia GaAs, prowadzenie procesu monokrystalizacji z cieczy o składzie kontrolowanym jest możliwe tylko w przypadku metod krystalizacji w zamkniętej ampule kwarcowej (HB lub GF), gdzie temperatura ampuly decyduje o ciśnieniu par As nad stopionym związkiem a tym samym o składzie fazy ciekłej.

Możliwości takich nie daje aktualnie metoda LEC, w której dyfuzja arsenu ze stopionego GaAs przez warstwę cieczy hermetyzującej powoduje brak kontroli składu fazy ciekłej i jego ciągłą zmianę w czasie procesu krystalizacji, a co za tym idzie, zmianę koncentracji centrów EL_2 i własności elektrycznych monokryształu. Wpływ składu fazy ciekłej na te własności uwiadcniają wyniki badań zmiany rezystywności i ruchliwości niedomieszkowanych monokryształów SI-GaAs, otrzymywanych metodą LEC, uzyskane przez G. Martineza [17] (rys. 5).

Zagaubienie utrzymania stałego, ściśle określonego składu cieczy w całym procesie wzrostu monokryształu oraz możliwości jego kontroli jest przedmiotem intensywnych badań. Badane są możliwości określania składu fazy ciekłej poprzez pomiar wielkości elektrycznych oraz uzupełniania ubytków arsenu w trakcie procesu wzrostu.



Rys. 5. Wpływ składu chemicznego fazy ciekłej na własności elektryczne monokryształów SI-GaAs (czarne punkty - typ przewodnictwa p, białe punkty - typ przewodnictwa n)

6. OBRÓBKA TERMICZNA MONOKRYSZTAŁÓW SI-GaAs

Niedomieszkowane monokryształy SI-GaAs otrzymywane metodą LEC wykazują często dużą niejednorodność oporności i ruchliwości nośników, nawet przy krystalizacji z cieczy o składzie stechiometrycznym i zastosowaniu materiałów wsadowych o bardzo wysokim stopniu czystości (7 N) i tygli z pyrolitycznego azotku boru.

Różnice rezystywności między początkiem i końcem monokryształów mogą wynosić 5 rzędów, a ruchliwość nośników prądu zmienia się nawet 5-krotnie. Dużą niejednorodność obserwuje się również w przekroju poprzecznym.

Fakt, że niższe wartości ρ i μ obserwuje się zawsze w początkowej części monokryształów zasugerował, że główną przyczyną występującej niejednorodności mogą być termiczne warunki procesu krystalizacji zmieniające się w czasie wzrostu kryształu [17].

Wpływ temperatury na własności kryształów SI-GaAs stał się przedmiotem wielu badań.

W ich wyniku stwierdzono, że w zależności od zastosowanej temperatury wygrzewania i szybkości studzenia monokryształów istnieje możliwość konwersji parametrów elektrycznych oraz zwiększenia jednorodności tych parametrów w objętości kryształu.

Rezultaty obróbki monokryształów SI-GaAs wg pracy [18] przedstawiono w tabeli III i IV.

Monokryształy o średnicy 65-75 mm i długości 50-120 mm były wygrzewane w atmosferze arsenu w zatopionych pod próżnią ampułach kwarcowych.

TABELA III

Parametry elektryczne monokryształów SI-GaAs przed i po obróbce termicznej typu H (950°C, 2 h, szybkie studzenie)

Kryształ		Oporność [Ωcm]		Ruchliwość μ_H [cm^2/Vs]	
		przed obróbką	po obróbce	przed obróbką	po obróbce
C	początek	$3,1 \times 10^6$	$4,5 \times 10^7$	1274	4997
	koniec	$3,7 \times 10^7$	$4,4 \times 10^7$	4157	4863
D	początek	$8,7 \times 10^7$	$3,3 \times 10^7$	3137	5439
	koniec	$2,3 \times 10^7$	$3,1 \times 10^7$	6242	5334
E	początek	$4,1 \times 10^5$	$3,9 \times 10^7$	785	5413
	koniec	$4,5 \times 10^7$	$6,7 \times 10^7$	5776	4796
F	początek	$1,5 \times 10^4$	$2,8 \times 10^7$	2317	5982
	koniec	$3,0 \times 10^6$	$2,1 \times 10^7$	3883	5986

TABELA IV

Zmiany własności monokryształów SI-GaAs w cyklu obróbki termicznej

Rodzaj obróbki	Oporność [Ωcm]	
	początek kryształu	koniec kryształu
przed obróbką	$2,8 \times 10^3$	$1,2 \times 10^1$
H	$2,4 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$
L	$5,4 \times 10^2$	$6,5 \times 10^2$
H	$2,8 \times 10^7$	$2,4 \times 10^7$
L	$1,8 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$

Stosowano dwa rodzaje obróbki termicznej:

typ H - temperatura 950°C, czas wygrzewania 2 godziny, szybkie studzenie przez wyjęcie ampuły z pieca,

typ L - podobna temperatura i czas wygrzewania, powolne studzenie razem z piecem.

Obróbka typu H powodowała konwersję własności monokryształów w kierunku podwyższenia rezystywności i ruchliwości, zaś obróbka typu L - przywrócenie pierwotnych własności (tabela IV).

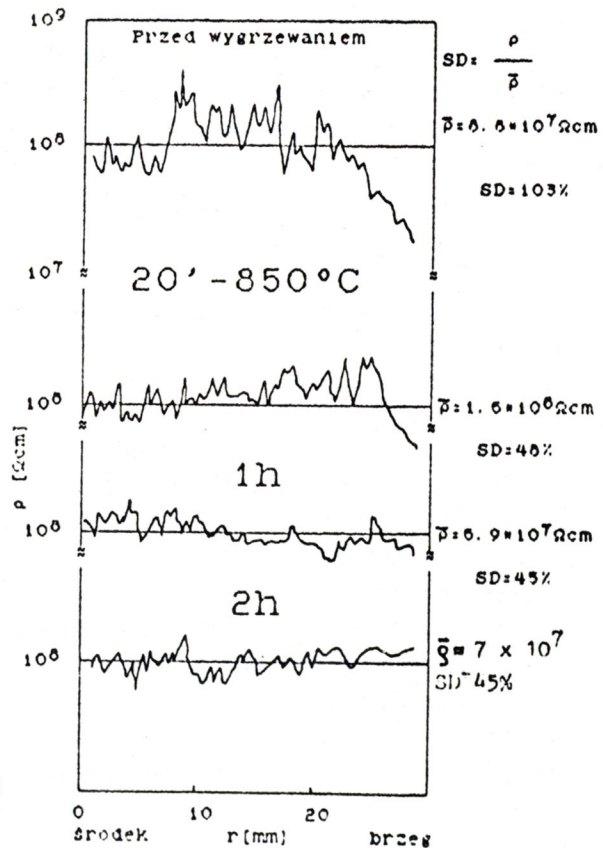
Zmiany własności można było przeprowadzać w sposób cykliczny.

Aktualnie brak jest zgodności w interpretacji obserwowanych zjawisk. Najczęściej wiąże się je ze zmianą koncentracji poziomów EL_2 [19].

Niektórzy autorzy ujednorodnienie kryształów w czasie obróbki termicznej uzasadniają wzajemnym oddziaływaniem centrów donorowych EL_2 z atomami węgla, jako płytkiego akceptora [20].

Pod wpływem temperatury atomy węgla skupione wokół dyslokacji dyfundują w objętości kryształu i ulegają kompensacji przez centra EL_2 . Daje to równomierny rozkład parametrów elektrycznych i podwyższenie oporności.

Rezultat takiej obróbki wg pracy [21] przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Wpływ obróbki termicznej na ujednorodnienie monokryształów SI-GaAs

Należy zaznaczyć, że stosowana obróbka termiczna monokryształów SI-GaAs nie powoduje istotnych zmian własności strukturalnych [11]. Aktualnie producenci SI-GaAs stosują obróbkę termiczną monokryształów niedomieszkowanych jako standardową operację w procesie technologicznym.

7. PODSUMOWANIE

Obecny poziom technologii półizolacyjnych monokryształów GaAs pozwala na wytwarzanie metodą LEC materiału przydatnego do produkcji przyrządów mikrofalowych i układów scalonych.

Główny nacisk w rozwoju tej technologii kładzie się na poprawę struktury, a w tym otrzymanie monokryształów bezdyslokacyjnych o średnicy 100 mm. Jest to istotne zarówno w przypadku monokryształów stosowanych w technologii implantacji (zwiększenie jednorodności własności fizycznych), jak też w technologii epitaksjalnej wytwarzania przyrządów, ze względu na perfekcję strukturalną osadzanych na podłożu warstw epitaksjalnych.

Warunkami niezbędnymi do wytwarzania monokryształów o wysokiej jakości są:

- posiadanie wysokowydajnych zautomatyzowanych urządzeń pozwalających na prowadzenie procesów wytwarzania, wg programu komputerowego, przy powtarzalnych, stabilnych warunkach,
- prowadzenie procesów krystalizacji w polu magnetycznym,
- stosowanie materiałów wsadowych o czystości 7 N i niskiej zawartości płytkich domieszek donorowych i akceptorowych,
- stosowanie tygli z pyrolitycznego azotku boru (PBN),
- stosowanie odpowiedniej obróbki termicznej w celu uzyskania wysokiej jednorodności własności fizycznych,
- posiadanie metod kontroli własności, a w tym:
 - pomiaru parametrów elektrycznych ρ , μ , n ,
 - oceny własności strukturalnych poprzez zliczanie gęstości dyslokacji, wykonywanie map ich rozkładu na płytkach a także stosowanie topografii rentgenowskiej oraz mikroskopii skaningowej,
 - metod badania jednorodności poprzez pomiar rozkładu rezystywności powierzchniowej, koncentracji centrów EL_2 z pomiarów optycznych oraz metodą DLTS,
 - metody pomiaru koncentracji Si i C za pomocą spektrometru Fouriera.

Bardzo silny nacisk kładzie się na ekonomizację procesów wytwarzania, albowiem tylko bardzo dobry jakościowo i zarazem tani materiał ma szansę zastosowania w masowej produkcji przyrządów półprzewodnikowych. Przewiduje się, że czynnik ekonomiczny będzie decydował o dalszym rozwoju produkcji monokryształów SI-GaAs.

Jego zastosowanie jako materiału do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych techniką implantacji nie podlega dyskusji. Natomiast zastosowanie SI-GaAs jako materiału podłożowego do wytwarzania struktur epitaksjalnych metodami MOCVD lub MBE może zostać w przyszłości ograniczone, ze względu na możliwość zastosowania do tego celu krzemu lub innych materiałów monokrystalicznych. Zdecyduje o tym jakość materiału i przyrządów oraz koszt jego wytwarzania.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mullin J.B., Heritage i inni: J. Crystal Growth 1968, 34, 281
- [2] Lent B., Bonnet M. i inni: Microelectronics J. 1982, 13 (1), 5-33
- [3] Hruban A., Krzywiec W.: Sposób wytwarzania monokryształów związków półprzewodnikowych - patent PRL nr 67584
- [4] Bourret E. D., Guitron J.B. i inni: J. Crystal Growth 1987, 85, 124-129
- [5] Prospekty firmy Morgan Semiconductor - USA - 1989 oraz firmy Betram Laboratories - USA - 1989
- [6] Mascher P., Kerr D., Dannefaer S.: J. Crystal Growth 1987, 85, 295-299
- [7] Cronin O., Jones M., Wilson O.: J. Electrochem. Soc. 1963, 110, 582
- [8] Abernathy C.R., Kinsella A.P. i inni: J. Crystal Growth 1987, 85, 106-115
- [9] Holmes D.E., Chen R.T.: J. Appl. Phys. 1984, 55, 19
- [10] Ozawa S., Miyairi H. i inni: J. Crystal Growth 1987, 85, 553-556
- [11] Jordan A.S., Caruso R. i inni: Bell Syst. Tech. J. 1980, 49, 593
- [12] Terashima K.: J.J. of Appl. Phys. 1984
- [13] Ding J., James S.C. i inni: Appl. Phys. Lett. 1987, 50, 16
- [14] Bourret E.D., Tabache M.G. i inni: J. Crystal Growth 1987, 85, 275-281
- [15] Kimura H., Hunter A.T. i inni: J. Crystal Growth 1987, 85, 116-123
- [16] Orłowski W., Hruban A., Kwiecień M., Strzelecka S.: Międzynarodowa Szkoła Fizyki Związków Półprzewodnikowych, Jaszowiec 1987
- [17] Martinez G. i inni: Phys. Rev. B. 1981, V23, 8, 3920
- [18] Ford W., Mathur G.: Semi-Insulating III-V Materials 1986, 227
- [19] Walukiewicz W., Łagowski J., Gatos H.C.: Appl. Phys. Lett. 1983, 43, 1
- [20] Hobgood H.M., Rothagi A. i inni: J. Appl. Phys. 1982, 53, 5771
- [21] Obote T., Matsumura T.: J.J. of Appl. Phys. 1984
- [22] Grant A., Wei Chia-Li i inni: J. Crystal Growth 1987, 85, 59-68