

Arsenek galu: z doświadczeniem ku przyszłości

Rozwój technologii materiałów półprzewodnikowych datuje się od odkrycia germanowego tranzystora ostrzowego oraz zastosowania podczas II wojny światowej krzemowych diod ostrzowych.

Zatem te dwa materiały w sposób naturalny znalazły kolejne zastosowanie. German w tej postaci był stosunkowo łatwo otrzymany. Jednakże utrudnienia ze stabilizacją własności powierzchniowych przyrządów i niezbyt wysokie maksymalne temperatury pracy spowodowały podjęcie intensywnych prac nad oczyszczaniem i krystalizacją krzemu. Mimo przeszło dwukrotnie mniejszej ruchliwości nośników prądu zapewniał on możliwość stabilizacji własności powierzchniowych przyrządów i znacznie wyższe temperatury pracy.

Rosnące wymagania stawiane przyrządom półprzewodnikowym pod względem częstotliwości pracy wynikające z rozwoju techniki mikrofalowej i bardzo szybkich układów wielkiej skali integracji, spowodowały zainteresowanie związkami półprzewodnikowymi typu A_3B_5 . Najbardziej przydatny okazał się arsenek galu, który umożliwiał równocześnie konstrukcję elementów optoelektroniki, przede wszystkim laserów oraz generatorów mikrofalowych (diod Gunna). Podobne własności ma również InP, którego technologia jest trudna i wyraźnie opóźniona w stosunku do technologii GaAs.

Technologia GaAs okazała się znacznie trudniejsza niż w przypadku krzemu. Wydatna produkcja przyrządów półprzewodnikowych wymaga bowiem możliwie wysokiej jednorodności własności elektrycznych w objętości kryształu oraz wysokiej jakości strukturalnej przy możliwie niskim poziomie defektów. Dotychczasowe wyniki doświadczalne wskazują na konieczność spełnienia tych warunków. Dodatkowym wymaganiem ze względów produkcyjnych jest wykonanie tego materiału w postaci kryształów o dostatecznie dużych średnicach, ok. 3". GaAs okazał się atrakcyjnym materiałem również ze względu na to, że może być produkowany w postaci monokryształów o różnym stopniu przewodności elektrycznej dostosowanej do wymagań przyrządu, a także m.in. w postaci tzw. półizolacyjnego materiału o rezystywności $> 10^7 \Omega$ cm szczególnie użytecznego w konstrukcji układów scalonych i tranzystorów gotowych MESFET.

W technice światowej korzysta się przeważnie z dwóch metod krystalizacji: metody Bridgmana służącej do wytwarzania kryształów domieszkowanych krzemem (ze względu na

tygiel kwarcowy), o bardzo małych gęstościach dyslokacji (poniżej 300 cm^{-2}) oraz o rezystywności zwykle małej, dostosowanej do wymagań optoelektronicznych i z metody krystalizacji Czochalskiego (LEC) pod pokryciem B_2O_3 dla wytwarzania kryształów półizolacyjnych. Aby arsenek galu mógł być stosowany jako materiał podłożowy do tranzystorów i układów scalonych, jego rezystywność winna być termicznie stabilna. Osiąga się to przy wysokiej jakości strukturalnej, a mianowicie małej koncentracji defektów typu "antisite" i zawartości domieszek takich jak chrom, którego migracja termiczna, zwłaszcza ku powierzchni, wpływa na właściwości warstwy przypowierzchniowej. Wciąż dużo prac jest prowadzonych nad doskonaleniem procesu wzrostu niedomieszkowanych kryształów termicznie stabilnych, pod kątem osiągnięcia możliwie niskiego poziomu "antisitów", małej gęstości dyslokacji (poniżej 10^4 cm^{-2}), elektrycznej jednorodności w płaszczyźnie prostopadłej do osi wzrostu i wzdłuż niej, przy możliwie dużym procentowym wykorzystaniu wsadu. W związku z tym poświęca się dużo uwagi konstrukcji stanowisk technologicznych umożliwiającym wytwarzanie kryształów o ww. parametrach (do tego typu należy np. urządzenie "Melburn"). Stosuje się ponadto specjalne chemicznie obojętne tygły z BN, co eliminuje obecność krzemu wpływającego szkodliwie na ruchliwość nośników prądu. Równolegle, intensywnie rozwija się metodę MOCVD wytwarzania cienkich warstw epitaksjalnych (o grubościach kilkunastu μm) o regulowanym rozkładzie domieszek, dobieranym do zamierzonych własności elementów układu i konstrukcji MESFET. Rosnące zapotrzebowanie na elementy mikrofalowe do odbiorników programów satelitarnych i obniżenie kosztów ich wytwarzania są przyczyną intensywnych prac nad wspomnianymi technologiami. Doceniając znaczenie arsenku galu dla zastosowań w optoelektronice oraz w elektronice mikrofalowej podjęto w CNPME prace nad technologią monokryształów z GaAs, przede wszystkim niskorezystywnych. Początkowe wyniki prac były mierne ze względu na niedostateczne wstępne rozeznanie trudności tematu pod kątem technologicznym i brak oceny wpływu czynników zewnętrznych, takich jak czystość gazów, czystość domieszek, wody, atmosfery (w której przebiegał proces), węgla pochodzącego z rozmaitych źródeł, m.in. z tygli. W celu uzyskania jak najszybciej pozytywnych wyników prowadzono próby różnymi metodami, na różnych stanowiskach, często przestarzałych.

Również rozbieżność informacji dostarczanych w literaturze światowej nie sprzyjała usystematyzowaniu i konsekwentnemu ukierunkowaniu prac technologicznych. Może najpoważniejszym mankamentem w tym okresie był fakt poważnego nienadążania wyników badań materiałowych za technologią. Informacje bowiem nie tylko, że nie były wystarczające, ale wręcz hamowały tempo prac technologicznych. Również rosnący napór odbiorców materiału nie sprzyjał usystematyzowaniu prac. Żądano materiału o różnych właściwościach i w małych ilościach. W tym okresie ujawniły się poważne dysproporcje pomiędzy środkami przeznaczonymi na bazę pomiarową i technologiczną, nieproporcjonalnie słabo rozbudowaną w stosunku do tej ostatniej. Wyraźna poprawa nastąpiła dopiero w ciągu ostatnich dwóch lat i być może jeszcze w niedostatecznym stopniu.

Na powolnym rozwoju technologii zaciążył również brak konsekwentnej polityki rozwojowej w dziedzinie zastosowań związków półprzewodnikowych, zwłaszcza w odniesieniu do optoelektroniki, która powinna działać jako element sprzężenia zwrotnego.

Zasadniczy przełom w tej sytuacji dokonał się w latach osiemdziesiątych. Zbudowano stanowisko własnej konstrukcji do krystalizacji GaAs metodą Czochralskiego LEC, na którym ostatnio wykonano serię prototypową wysokorezystywnych ($10^7 \Omega \text{ cm}$) monokryształów o średnicy 3" i względnie małej gęstości dyslokacji (ok. 10^4 cm^{-2}), których płytki zostały wykorzystane przy pracach technologicznych nad tranzystorem MESFET. Opracowano również proces krystalizacji GaAs metodą Bridgmana o gęstościach dyslokacji poniżej 500 cm^{-2} . Zakupiono stanowisko do epitaksji z fazy gazowej (do produkcji GaAsP), które umożliwi również wytwarzanie warstw epitaksjalnych GaAs przydatnych do generatorów mikrofalowych Gunna. W dużej mierze do tych sukcesów przyczyniło się uruchomienie programu CPBR 8.1 umożliwiające systematyczną działalność badawczą z użyciem odpowiednio rozbudowanej nowoczesnej bazy pomiarowej i przy wykorzystaniu komputeryzacji. W celu przyspieszenia prac pożądany byłby zakup wzorcowego stanowiska technologicznego do produkcji monokryształów GaAs metodą Czochralskiego o odpowiednich parametrach, które mogłoby służyć jako podstawa do rozwinięcia własnej produkcji.

Na pozytywną ocenę zasługuje podjęcie prac technologiczno-konstrukcyjnych nad rozwojem epitaksji warstw cienkich o regulowanym składzie za pomocą metody MOCVD. Ze względu na szerokie zastosowania tej metody przy konstrukcji specjalnych odmian tranzystorów MESFET oraz w bardzo szybkich tranzystorach opartych na wykorzystaniu własności dwuwymiarowego gazu elektronowego, należy wysoko ocenić tę inicjatywę i skonkretyzować badania nad tym problemem, wymagającym równoległego rozwiązania w kraju takich spraw, jak produkcja odpowiednich gazów i przepływomierzy.

Osobną sprawą jest podjęcie badań nad problemem stabilizacji własności powierzchniowych GaAs. Dotychczas przebadane sposoby chemicznej pasywacji nie dały wyników zadowalających. Podczas badań implantacji jonowej do GaAs stwierdzono, że w pewnych warunkach implantowana warstwa staje się półizolacyjną, zachowując te własności do pewnej temperatury wygrzewania implantowanej próbki. Brak jest jednakże informacji odnośnie do stabilności tej własności. Natomiast jest wiele wzmianek dotyczących wykorzystania tego zjawiska do izolacji elementów elektrycznie czynnych. Wydaje się celowe wykonanie odpowiednich badań przydatności tego zjawiska w przypadku elementów MESFET.

Biorąc pod uwagę program ITME w zakresie rozwoju technologii tranzystorów MESFET do zastosowań mikrofalowych (głównie realizacji programu satelitarnego) należy uwzględnić, że jego pomyślna realizacja (tj. efekty ekonomiczne) jest w bardzo silnym stopniu zależna od jakości otrzymywanego materiału, wydajności wykorzystania wsadu oraz właściwej oceny materiału bezpośrednio po jego wykonaniu. W dalszych badaniach powinno się ten problem szczególnie mocno uwzględnić.

Udoskonalając technologię krystalizacji GaAs oraz metodę wytwarzania cienkich i ultracienkich warstw epitaksjalnych sposobem MOCVD należy brać pod uwagę perspektywiczny rozwój bardzo złożonych układów wykonywanych na GaAs, w których jednocześnie na jednej płytce być mogą wykonywane elementy MESFET. Generatory i detektory promieniowania oraz generatory mikrofalowe, co stwarza niespotykano dotychczas możliwości projektowania bardzo złożonych układów.

Doceniając znaczenie warunków zewnętrznych należy zwrócić szczególną uwagę na konieczność spełnienia odpowiednich wymogów w nowych pomieszczeniach, w których prace technologiczne będą kontynuowane.