

Otrzymywanie testowych monokryształów germanu

WSTĘP

Zakład Doświadczalny przy Hucie Aluminium w Skawinie jest producentem germanu polikrystalicznego, który jako półprodukt sprzedawany jest producentom monokryształów.

Najistotniejszym parametrem określającym jakość tego materiału jest stopień czystości określany poprzez pomiar jego własności elektrycznych. Stosowany dotychczas w praktyce przemysłowej pomiar oporu elektrycznego właściwego w temperaturze pokojowej jest niewystarczający. Pomiary oporu elektrycznego w obniżonych temperaturach -18°C , również nie pozwalają na jednoznaczne określenie czystości germanu polikrystalicznego. Dokładniejszą informację o jego czystości można uzyskać przez pomiar oporu właściwego w temperaturze stałego dwutlenku węgla lub ciekłego azotu. Niemniej jednak i w tym przypadku nie można wprost wnioskować o czystości tego materiału ze względu na zjawiska występujące na granicach ziarn w polikryształach w trakcie pomiaru oporu.

Ocenę czystości germanu polikrystalicznego można przeprowadzić poprzez pomiar parametrów fizyko-elektrycznych nieomieszkowanych monokryształów testowych, otrzymywanych przez wzrost z fazy ciekłej metodą Czochralskiego.

Celem przeprowadzonych badań było dobranie optymalnych warunków wzrostu testowych monokryształów germanu, pozwalających na wiarygodny pomiar własności elektrycznych czystości polikryształu.

PRZEBIEG BADAŃ

Procesy monokryształizacji germanu prowadzono metodą Czochralskiego w urządzeniu Redmet-4 produkcji radzieckiej, z grzaniem oporowym /grzejnik grafitowy/ oraz automatyczną stabilizacją mocy. Materiałem użytym do prób był polikryształ otrzymywany w ZD Skawina z dwutlenku germanu /radzieckiego lub belgijskiego/ oraz z przerobu odpadów technologicznych.

Dla dobrania optymalnych warunków wzrostu, przeprowadzono badania wpływu różnych czynników na jakość otrzymywanych monokryształów.

Zbadano:

1. Wpływ rodzaju materiału tyglowego - prowadzono procesy monokryształizacji w tyglach kwarcowych trawionych chemicznie, w tyglach kwarcowych z pirolitycznie naniesioną warstwą węgla oraz w tyglach grafitowych /z grafitu EK-50/, wygrzewanych w próżni w celu usunięcia zanieczyszczeń.

2. Wpływ atmosfery komory roboczej - stosowano atmosferę wodoru o wysokim stopniu czystości /punkt rosy -70°C , zawartość tlenu - poniżej 1 ppm/ lub próżnię rzędu 10^{-4} Tr.

3. Wpływ technologicznych warunków procesu wzrostu - przeprowadzono badania nad doбором optymalnego układu grzewczego, doбором szybkości obrotów tygla i zarodzi oraz szybkości wyciągania.

Poczyniono również obserwację wpływu warunków zewnętrznych /wstrząsy, wahania mocy, nierównomierna praca napędów/ na własności otrzymywanych monokryształów.

Parametry monokryształów germanu otrzymanych poprzez wzrost z fazy ciekłej, w tyglu kwarcowym, przy zastosowaniu kwarcowych ekranów i atmosfery wodoru

Tabela 1

Nr	Opór elektryczny właściwy /om.cm/		Typ przewodnictwa w temp.		Czas życia nośników μs	Ruchliwość nośników $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
	góra	dół	295 K	77 K		
1.	55-66	51-62	n	n	745	1,7
2.	61-66	54-61	n	n	570	1,9
3.	52-58	50-53	n	n	570	1,5
4.	51-57	51-60	n	n	600	1,8
5.	52-62	52-58	n	n	600	1,9
6.	52-60	48-54	n	n	860	1,7
7.	46-54	41-45	n	n	800	2,2
8.	45-50	40-48	n	n	770	1,8

Parametry monokryształów germanu otrzymanych poprzez wzrost z fazy ciekłej, w tyglu kwarcowym z podkładką grafitową przy zastosowaniu grafitowych ekranów, w osrodku próżni 10^{-3} Tr.

Tabela 2

Nr	Opór elektryczny właściwy /om.cm/		Typ przewodnictwa w temp.		Czas życia nośników μs	Ruchliwość nośników $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
	góra	dół	295 K	77 K		
9.	50-57	45-49	n	n	900	2,7
10.	45-52	44-51	n	n	1300	3,1
11.	48-58	46-51	n	n	1340	2,6
12.	46-57	48-63	n	p	730	3,1
13.	46-52	40-55	n	n	1000	4,1
14.	49-57	42-47	n	n	715	1,4
15.	40-60	48-60	n	p	850	4,4
16.	46-52	49-56	n	-	745	-

Przeprowadzone badania nad procesami wytwarzania testowych monokryształów germanu w różnych warunkach technologicznych /patrz tabela 1 i 2/, pozwoliły na ustalenie dla posiadanego urządzenia optymalnych parametrów wzrostu.

Parametry wzrostu:

- masa wsadu 0,7 kg;₃
- tygiel grafitowy o pojemności 350 cm³;
- próżnia rzędu 10⁻⁴Tr;
- nagrzewnica grafitowa o kształcie walca z nacięciami po jego tworzącej;
- położenie tygla względem nagrzewnicy dobrane eksperymentalnie tak, aby front krystalizacji był płaski;
- szybkość obrotu kryształu - 18 obr/min;
- szybkość obrotu tygla - 6 obr/min;
- szybkość podnoszenia kryształu - od 0,8 do 1,5 mm/min;
- wygrzewanie monokryształu - 15 min;
- powolne studzenie kryształu w komorze przy utrzymywaniu próżni 10⁻⁴Tr;
- prąd grzejny w nagrzewnicy stabilizowany automatycznie.

Parametry monokryształów germanu otrzymanych poprzez wzrost z fazy ciekłej, w tyglu grafitowym przy zastosowaniu ekranów grafitowych i próżni 10⁻⁴Tr

Tabela 3

Nr	Opór elektryczny właściwy /om.cm/		Typ przewodnictwa w temp.		Czas życia nośników μs	Ruchliwość nośników m ² V ⁻¹ s ⁻¹
	górn	dół	295 K	77 K		
17.	54-61	53-62	n	p	1080	3,0
18.	57-64	60-62	n	p	1100	3,3
19.	49-56	52-55	n	p	1120	1,4
20.	49-56	52-55	n	p	1040	2,5
21.	51-56	47-57	n	p	1020	3,2
22.	56-63	58-61	n	p	1180	2,4
23.	55-61	54-61	n	p	1000	2,7

Własności kryształów uzyskanych przy zachowaniu powyższych parametrów przedstawiono w tabeli 3.

WNIOSKI

Z porównania wyników badań, przedstawionych w tabelach 1, 2 i 3 można stwierdzić, że najlepsze rezultaty przy wytwarzaniu monokryształów testowych germanu uzyskuje się prowadząc proces wzrostu tych kryształów przy zachowaniu parametrów podanych w p.3.

LITERATURA

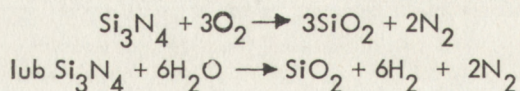
1. Wirtt A.F., Gatos H.: Journal of Electrochemical Society, 115, No 1, s. 70, 1968.
 2. Osocha J., Płacheta T.: Opracowanie metody pomiaru oporu elektrycznego monokryształów produktu P w temperaturze -50°C /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1969.
 3. Szponder W., Płacheta T., Kaleńska B., Sasnowski J.: Opracowanie technologii otrzymywania monokryształów germanu dla celów kontroli polikryształu, metodą Czochralskiego /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1970 r.
 4. Płacheta T., Osocha J.: Opracowanie metody pomiaru czasu życia nośników prądu metodą fotoprzewodnictwa w monokryształach samoistnych /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1970 r.
 5. Płacheta T., Osocha J.: Opracowanie metody pomiaru dyslokacji w monokryształach samoistnych produktu P, /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1970 r.
 6. Płacheta T., Data A.: Badanie niejednorodności i naprężeń w monokryształach germanu /nie publikowane/, referat ZD 1971 r.
-

Irena SKRZYNECKA

Zakład Technologii Dyfuzji ITE

Badanie maskowania procesu termicznego utleniania krzemu przez chemicznie osadzone warstwy azotku krzemu

Amorficzne warstwy azotku krzemu $/\text{Si}_3\text{N}_4/$, stosowane w technologii wytwarzania półprzewodnikowych układów scalonych, są niejednokrotnie poddawane procesom termicznym, prowadzonym w atmosferach utleniających. Azotek krzemu maskuje dyfuzję tlenu oraz pary wodnej, następuje jednak przy tym powolne utlenianie Si_3N_4 , zgodnie z reakcją [1]:



Właściwości warstw Si_3N_4 /m.in. również zdolności maskujące/ silnie zależą od technologii ich wytwarzania [6]. Określenie szybkości utleniania oraz grubości warstwy Si_3N_4 wystarczającej do zamaskowania danego procesu utleniania jest szczególnie istotne w przypadku stosowania cienkich warstw azotku krzemu w technologiach typu PLANOX lub izoplanarnej [2] do selektywnego utleniania krzemu w celu wytworzenia izolacji tlenkowej. Wykorzystanie warstw Si_3N_4 do utleniania uprzednio podtrawionego krzemu jedynie w wybranych obszarach płytki umożliwia ponadto wyeliminowanie