

## Związki półprzewodnikowe i ich roztwory stałe\*

Rozwój nowych typów przyrządów półprzewodnikowych jest ściśle związany z opracowaniem technologii wytwarzania podwójnych, potrójnych i bardziej złożonych związków półprzewodnikowych. Na uwagę zasługuje tu maksymalne wykorzystanie możliwości zastosowania germanu i krzemu, przy czym nie należy raczej oczekiwać na jakieś zdecydowanie nowe przyrządy półprzewodnikowe, podstawą działania których byłoby wykorzystanie nieznanych dotychczas zjawisk fizycznych zachodzących w tych materiałach.

Wykorzystanie nowych zjawisk, w tym również wykorzystanie elektrycznych, akustycznych i magnetycznych właściwości materiałów, ma miejsce w przyrządach wykonywanych ze związków półprzewodnikowych. Nośnikami przekazywanej informacji mogą być w tym przypadku zarówno elektrony, jak i fotony i fonony. Konstrukcja tego typu przyrządów ma często charakter funkcjonalny, decydujące znaczenie posiadają przeto rzeczywiste własności fizyczne materiałów.

Badania w dziedzinie technologii i konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych osiągnęły stosunkowo wysoki poziom. Podstawowe problemy konstrukcyjno-technologiczne rozwiązano już w takim stopniu, że powstała możliwość otrzymywania parame-  
trów bliskich teoretycznym.

Mimo głębokiej wiedzy w sferze teorii przyrządów półprzewodnikowych, jej zastosowanie w praktyce napotyka trudności ze względu na rzeczywiste parametry materiałów. Dalszy rozwój elektroniki półprzewodnikowej jest więc uzależniony w znacznym stopniu od otrzymania materiałów o zadanych parametrach.

Obecnie główną dziedziną zastosowania związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych jest optoelektronika i elektronika mikrofal /wraz z akustoelektroniką/. Rozwój i rozszerzenie zakresu stosowania przyrządów optoelektronicznych, a zwłaszcza diod świecących, ma wielkie znaczenie dla prac badawczych w dziedzinie technologii

---

\* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. "Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych" /Cetuń, 7-9.X.1975 r./.

związków półprzewodnikowych. Diody świecące są obecnie chyba jedynym przykładem zastosowania tego typu materiałów, w skali masowej. Szeroki zakres prac badawczych zapewnił sprzyjające warunki dla polepszenia jakości materiałów wyjściowych, umożliwił rozwój technologii produkcji związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych do poziomu bliskiego już poziomowi technologii wytwarzania germanu i krzemu.

Wielkość produkcji przyrządów mikrofalowych jest aktualnie znacznie mniejsza niż przyrządów optoelektronicznych. Produkcja przyrządów optoelektronicznych ma obecnie charakter masowy /np. produkcja diod elektroluminescencyjnych w takich firmach jak Hewlett-Packard czy Monsanto osiąga wielkość dziesiątków i setek milionów sztuk/, natomiast półprzewodnikowe przyrządy mikrofalowe produkuje się w ilości tysięcy lub dziesiątków tysięcy sztuk. Należy zaznaczyć, że mimo obserwowanego w niektórych wysoko rozwiniętych krajach zastoju w produkcji diod świecących, powstaje tam wielki rynek zbytu na przyrządy mikrofalowe. W dziedzinie tej prowadzi się szeroko zakrojone prace badawcze, co wynika między innymi i z tego, że w związku z pełnym wykorzystaniem eksploatowanych częstotliwości radiowych i dużym zapotrzebowaniem na usługi w dziedzinie telekomunikacji, szybko rozwija się technika mikrofal, np. technika łączności satelitarnej.

Potrzeby związane z obronnością powoli przestają być głównym czynnikiem rozwoju elektroniki mikrofal. W dziedzinie półprzewodnikowych przyrządów mikrofalowych jakość materiału wyjściowego bezpośrednio decyduje o możliwości produkcji przyrządów o zadanych parametrach.

#### KIERUNKI ZASTOSOWAŃ ZWIĄZKÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH I ICH ROZTWORÓW STAŁYCH

Do grupy związków półprzewodnikowych należą związki podwójne typu  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ , oraz duża, wzrastająca co roku, liczba bardziej złożonych związków i ich roztworów stałych.

Tabela 1

ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH WYKAZUJĄCYCH ZJAWISKO ELEKTROLUMINESCENCJI W PAŚMIE PODCZERWIENI

Materiał	Typ przewodnictwa	$\Delta E_g$ /eV/	$\lambda$ /μm/
CdSe	n	1,67	0,743
AlSb	n, p	1,6	0,775
$In_{1-x}Ga_xAs$	n, p	1,5	0,826
$Cd_{1-x}Hg_xTe^{**}$	n, p	$\geq 1,44$	$\leq 0,861$
CdTe	n, p	1,44	0,862
GaAs*	n, p	1,36	0,91
InP**	n, p	1,26	0,985
$Pb_{1-x}Sn_xSe$	n, p	$\geq 0,12$	$\leq 10,2$
GaSb*	n, p	0,7	1,77

Materiał	Typ przewodnictwa	$\Delta E_g$ /eV/	$\lambda$ /μm/
InAs	n, p	0,36	3,45
InSb *	n, p	0,18	6,9

\* Materiały podstawowe

\*\* Materiały perspektywiczne

Tablica 2

ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH WYKAZUJĄCYCH ZJAWISKO ELEKTROLUMINESCENCJI W ZAKRESIE PROMIENIOWANIA WIDZIALNEGO

Materiał	Typ przewodnictwa	$\Delta E_g$ /eV/	$\lambda$ /μm/
ZnS	n	3,6	0,345
ZnO	n	3,3	0,376
GaN **	n, p	3,2	0,388
SiC *	n, p	2,2 - 3	0,563-0,413
ZnSe	n	2,67	0,46
ZnTe <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub>	n, p	2,26 - 2,7	0,548-0,459
CdS	n	2,41	0,515
CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	-	1,8 - 2,5	0,689-0,496
AlP	n, p	2,4	0,517
AlAs	-	2,3	0,54
ZnTe	p	2,26	0,549
Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> Te	n, p	1,44 - 2,26	0,861-0,548
GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> *	n, p	1,42 - 2,26	0,873-0,548
GaP	n, p	2,24	0,554
In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> P **	n, p	≤ 2,2	≥ 0,57
Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> As *	n, p	1,42 - 2,16	0,873-0,574
Cd <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Te	n, p	≥ 1,44	≤ 0,86

\* Materiały podstawowe

\*\* Materiały perspektywiczne

Tablica 3

ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH MATERIAŁÓW LASE-  
ROWYCH /DŁUGOŚĆ FALI ODPOWIADA EMISJI PROMIENIOWANIA W TEM-  
PERATURZE CIEKŁEGO AZOTU/

Materiał	Długość fali / $\mu\text{m}$ /	Materiał	Długość fali / $\mu\text{m}$ /
ZnS	0,325	InP **	0,905
ZnO	0,376	GaSb	1,512
CdS	0,496	InAs	3,1
GaSe	0,593	InSb	5,39
$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	0,689-0,496	Te	3,65
CdSe	0,681	$\text{Ag}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$	4,13-3,76
CdTe	0,785	PbS	4,27
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ *	0,873-0,574	PbTe	6,52
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	0,879-1,515	PbSe	8,55
GaAs *	0,843	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$	16,53-6,52
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	0,826	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$	10,2
$\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ **	0,886		

\* Materiały podstawowe

\*\* Materiały perspektywiczne

Tablica 4

MATERIAŁY PÓŁPRZEWODNIKOWE STOSOWANE DO WYTWARZANIA FOTO-  
DETEKTORÓW

Fotoopomiki niedomieszkowane	InAs, InSb, PbS, PbSe *, CdS *, GaAs, ZnS, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ **, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$
Fotoopomiki domieszkowane	$\text{CdS}^*$ /Cl, Cu/, CdTe /Hg, Ag/, InSb */Au/, GaAs /Cu/ /w nawiasach podano stosowaną domieszkę/
Fotodetektory z homozłłączem	InSb, InAs, InP, GaAs *, GaP, CdTe
Fotodetektory z heterozłłączem	Ge-GaAs, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ - GaAs

\* Materiały podstawowe

\*\* Materiały perspektywiczne

## ZWIĄZKI PÓŁPRZEWODNIKOWE STOSOWANE W PRZYRZĄDACH MIKROFALOWYCH /WRAZ Z PRZYRZĄDAMI AKUSTYKI MIKROFALOWEJ/

Materiał	Zastosowanie
GaAs	Diody waraktorowe ze złączem p-n, diody ostrzowe, lawinowe, PIN, Schottky, przyrządy wykorzystujące zjawiska objętościowe /diody Gunna, LSA, Transferred Electron Devices/, bipolarnie i polowe tranzystory mikrofalowe, mikrofalowe obwody scalone, mikrofalowe przetworniki elektroakustyczne i linie opróżniające, aktywne przyrządy akustoelektroniczne /np. wzmacniacze elektrofononowe/
InP, GaInP, GaInSb	Przyrządy wykorzystujące zjawiska objętościowe /diody Gunna, LSA, Transferred Electron Devices/
GaAlAs	Bipolarnie tranzystory mikrofalowe
CdSnP <sub>2</sub>	Diody Gunna
CdS, CdSe, CdTe, GaN, AlN, ZnO, ZnS, ZnTe, InSb, GaP	Mikrofalowe przetworniki elektroakustyczne, linie opróżniające, aktywne przyrządy akustoelektroniczne /np. wzmacniacze elektrofononowe/
Heterozłącza np. Ge/GaAs/	Diody przełączające, bipolarnie tranzystory mikrofalowe
Materiały z supersiatką: GaAs/GaAlAs, GaAs/GaAsP	Przyrządy wykorzystujące ujemną oporność dynamiczną

W tabelach 1 - 4 podano parametry związków półprzewodnikowych stosowanych w przyrządach optoelektronicznych: diodach elektroluminescencyjnych pracujących w podczerwieni i widzialnej części promieniowania, laserach, fotodetektorach i fotoopomkach. W Tabeli 5 zestawiono związki półprzewodnikowe stosowane w przyrządach mikrofalowych /łącznie z przyrządami akustyki mikrofalowej/.

W niniejszym opracowaniu omówione zostaną związki półprzewodnikowe i ich roztwory stałe zarówno już stosowane, jak i te, które w perspektywie mogą znaleźć zastosowanie w przyrządach elektronicznych. Pominęto w nim powszechnie znane materiały, jak arsenek galu, arsenofosforek galu i arsenofosforek aluminium\*.

\* Materiały te były tematem szeregu referatów wygłoszonych na konferencji w Cetuniu w 1975 r. Ich publikacja przewidziana jest w następujących numerach niniejszego kwartalnika.

Nie będą również analizowane materiały nie tak powszechnie stosowane w przyrządach półprzewodnikowych, ale już dobrze znane, takie jak InSb, InAs, GaSb, CdS, CdTe, CdSe itp. Grupa pozostałych perspektywicznych związków półprzewodnikowych jest bardzo liczna i różnorodna zarówno pod względem ich własności, jak i zakresu poznania. Spośród już znanych materiałów należy wymienić azotki galu, glinu i skandu /GaN, AlN i ScN/, fosforek indu /InP/ i jego roztwory stałe, związki trójskładnikowe -  $Ga_x In_{1-x} P$  i  $Al_x In_{1-x} P$ ,  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  oraz niektóre związki typu  $A^{III}B^{IV}C_2^V$ .

Coraz bardziej jednak zwiększa się zakres badań nad otrzymaniem zupełnie nowych związków i ich roztworów stałych, charakteryzujących się własnościami półprzewodnikowymi. Spośród nich na szczególną uwagę zasługują półprzewodniki bezpostaciowe na bazie siarczków, selenków i tellurków metali, półprzewodnikowe materiały magnetyczne, związki w skład których wchodzi pierwiastki ziem rzadkich /np. typu granatów/.

### Azotki

Grupa ta charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia i szeroką przerwą zabronioną. Spośród tych związków najlepiej zbadano azotek galu /GaN/, który korzystnie wyróżnia się wśród wytwarzanych już półprzewodników o szerokiej przerwie zabronionej /np. od fosforu galu i  $\alpha$ -węglika krzemu/, z tym że posiada większą przerwę zabronioną /3,5 eV/, której struktura zapewnia przejścia bezpośrednie w procesie rekombinacji promienistej [1]. Umożliwia to wykonanie na bazie azotku galu laserów o bardzo małych długościach fal emitowanego promieniowania, jak również diod elektroluminescencyjnych, które w całym widzialnym zakresie widma będą emitować promieniowanie o różnej długości fal w zależności od domieszkowania. Dodatkową zaletę GaN stanowi połączenie własności półprzewodnikowych z nadprzewodnikowymi [2].

Proces otrzymywania monokrystalicznych warstw azotku galu jest pod względem technologicznym bardzo złożony. Wynika to z nierównomiernie zachodzącej syntezy chemicznej i konieczności bardzo dokładnej kontroli parametrów krytycznych wzrostu warstwy. Dotychczas udało się otrzymać przezroczyste, monokrystaliczne warstwy azotku galu tylko metodą epitaksji z fazy gazowej na węglu krzemu i szafirze. Duże trudności sprawia też opracowanie metody kontrolowanego domieszkowania. Rozwiązanie tego problemu utrudniają odchylenia składu związku od stechiometrii oraz duże prawdopodobieństwo samokompensacji związanej z defektami strukturalnymi. Do tej pory nie udało się otrzymać azotku galu typu p, co uniemożliwia otrzymanie złącz p-n.

Azotek glinu /AlN/ ma szerszą niż GaN przerwę zabronioną /6,2 eV/. Dzięki dużej prędkości dźwięku / $10,4 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ / warstwy epitaksjalne AlN znajdują zastosowanie w mikrofalowych przetwornikach elektroakustycznych [3].

Bardzo interesujące własności stwierdzono w warstwach epitaksjalnych azotku skandu /ScN/; przy szerokości pasma zabronionego 2,1 eV /w temperaturze 300 K/ ruchliwość nośników okazała się dwukrotnie wyższa niż w krzemie, przy tym samym poziomie domieszkowania -  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [4].

## Fosforek indu i jego roztwory stałe

Fosforek indu stosuje się w przyrządach mikrofalowych [5]. Teoretyczny współczynnik sprawności diod Gunna z fosforu indu wynosi 33%, a współczynnik sprawności generatorów mikrofalowych - 21% przy częstotliwości 1 GHz i 18,5% przy 15,2 GHz. Stosowanie fosforu indu umożliwia budowę przyrządów o parametrach znacznie lepszych od parametrów diod z arsenku galu. Wymaga to jednak dalszych prac badawczych, zwłaszcza w dziedzinie epitaksji zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej. W związku z rozwojem metod otrzymywania objętościowych monokryształów InP /głównie metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową/, związek ten można obecnie osadzać na podłożach wykonanych z objętościowych monokryształów fosforu indu, eliminując takie materiały podłożowe, jak GaAs lub InAs.

Przy domieszkowaniu chromem można otrzymać fosforek indu o własnościach półzłoty - lacyjnych o oporności nieco mniejszej niż GaAs /około  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ /.

Fosforek indu stosuje się również w przyrządach optoelektronicznych. Diody elektroluminescencyjne z InP, otrzymane metodą epitaksji z fazy ciekłej, emitują promieniowanie o długości fali 0,98-1,1  $\mu\text{m}$ , z zewnętrzzną wydajnością kwantową 1-1,5%. Diody z tego materiału nadają się zwłaszcza do optycznych systemów przekazywania danych, w których stosuje się szklane światłowody, ponieważ minimum strat tych światłowodów występuje właśnie przy  $\lambda = 1,05 \mu\text{m}$ .

Fosforek galowo-indowy  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  jest związkiem półprzewodnikowym, który w najbliższej przyszłości będzie mógł zastąpić  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  w diodach elektroluminescencyjnych. W przypadku  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  istnieje możliwość uzyskania znacznie wyższej wydajności kwantowej elektroluminescencyjnej. Przerwa zabroniona  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  jest prostą aż do energii 2,2 eV i odpowiada wielkości  $x = 0,7$ . Z tego to powodu  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  może znaleźć zastosowanie w koherentnych i niekoherentnych źródłach promieniowania.

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  otrzymuje się stosując jedną z trzech metod: zmodyfikowaną metodę Bridgmana, metodą epitaksji z fazy gazowej lub z fazy ciekłej. Podłożami dla wzrostu epitaksjalnego są GaAs, GaP, Si i GaAsP. Złącza p-n otrzymuje się metodą dyfuzji lub epitaksji. W diodach epitaksjalnych z  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  obserwowano przy pompowaniu laserem He-Ne efekt laserowy o promieniowaniu pomarańczowym / $\lambda = 0,615 \mu\text{m}$ /.

W objętościowych monokryształach, otrzymanych z roztworu indu zmodyfikowaną metodą Bridgmana, obserwuje się w temperaturze 77 K efekt laserowy z  $\lambda$  od 0,58 do 0,89  $\mu\text{m}$ . W przypadku kryształów domieszkowanych azotem, efekt laserowy obserwowano przy  $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$  /świecenie żółte/ i przy  $\lambda = 0,556 \mu\text{m}$  /świecenie żółtozielone/. Fosforek galowo-indowy jest również perspektywnym materiałem dla przyrządów mikrofalowych.

Teoretyczna wydajność kwantowa luminescencji fosforu galowo-indowego w widzialnej części widma jest najwyższa spośród związków grupy  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Materiał ten, podobnie jak  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ , może stać się w przyszłości jednym z podstawowych materiałów półprzewodnikowych dla optoelektroniki. Badania katodoluminescencji  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$

wykazały dużą wydajność rekombinacji promienistej tego związku. Z  $Al_{1-x}In_xP$  otrzymanego metodą epitaksji z fazy gazowej, można wykonać diody emitujące promieniowanie od czerwonego do zielonego.

### Tellurek kadmowo-rtęciowy

Ze względu na przynależność do grupy materiałów, w których przy określonym składzie szerokość pasma zabronionego przechodzi przez zero [2], związek ten budzi duże zainteresowanie. Zmieniając składy stałych roztworów  $Cd_xHg_{1-x}Te$  można otrzymać materiał półprzewodnikowy o zadanych właściwościach elektrycznych i optycznych, który może być bardzo przydatny w przypadku zastosowania w przyrządach wskaźnikowych, zwłaszcza w czujnikach promieniowania podczerwonego.

Mimo że pierwsze informacje o związkach układu  $CdTe-HgTe$  pochodzą z lat sześćdziesiątych, badania te dotychczas nie wyszły poza ramy poszukiwań; dotyczy to zwłaszcza opracowania metod monokrysztalizacji. Podstawowym zadaniem jest otrzymanie doskonałych pod względem strukturalnym monokryształów o możliwie jednakowym składzie, co jednak napotyka poważne trudności, wynikające ze skłonności tych roztworów stałych do segregacji, wywoływanej częściowo wysokim ciśnieniem par rtęci.

### Półprzewodnikowe związki $A^{II}B^{IV}C_2^V$

Ta liczna klasa związków półprzewodnikowych ma duże szanse perspektywicznych zastosowań, ponieważ umożliwia dobór materiału o wymaganej szerokości przerwy zabronionej w przedziale od 0,26 do 4,5 eV [2]. Przewaga szerokopasmowych związków tej klasy nad ich podwójnymi odpowiednikami  $GaP$  i  $GaAs$  polega na dużej szerokości przerwy zabronionej i przejść bezpośrednich rekombinacji promienistej przy niższej temperaturze topnienia. Promieniowanie generowane w tych materiałach ma większą energię kwantów / $CdSiAs_2$  - 1,62 eV,  $GaAs$  - 1,47 eV/, dlatego można je zastosować w laserach. Niewystarczające dane, albo zupełny brak informacji o własnościach fizykochemicznych związków tej grupy, utrudnia jednak rozwój technologii otrzymywania wysokiej jakości kryształów. Główną wadą jest ich duża kruchość. Według posiadanych danych dla otrzymania  $ZnSnP_2$ ,  $CdGeAs_2$ ,  $ZnSnAs_2$  i innych związków tej grupy celowe jest zastosowanie epitaksji z fazy ciekłej.

### Magnetyczne związki półprzewodnikowe

W ostatnich latach prowadzi się dość intensywne badania nad otrzymaniem materiałów magnetycznych z cylindrycznymi domenami, które mogą być zastosowane w pamięci maszyn cyfrowych [2]. Badania te są ukierunkowane na otrzymanie materiałów z trwałymi domenami małych rozmiarów /w granicach od 2,5 do 7,5  $\mu m$ / i dużą prędkością przemieszczania /około 100-1000  $cm/s$  Oe/. Zastosowanie takiego materiału pozwoli zwiększyć ilość zapisanej informacji do  $1,6 \cdot 10^9$  bitów/ $cm^2$  i skrócić czas jej przetwarzania /do  $10^6$  bitów/s/. Najbardziej obiecującymi materiałami dla osiągnięcia tego celu wydają się być granaty, w szczególności  $Y_{3-x}Gd_xFe_4GaO_{12}$  oraz  $Gd_{3-x}Tb_xFe_5O_{12}$ . Przypuszczalnie w przyszłości można będzie stosować także związki



zawierające i inne pierwiastki ziem rzadkich, takie jak Er, Eu, Tm. Częściowa zmiana zawartości pierwiastka ziem rzadkich i żelaza w tych materiałach pozwala na sterowanie momentem magnetycznym i anizotropią magnetyczną kierunków krystalograficznych, które określają rozmiar domen.

Najlepszą pod względem technologicznym metodą otrzymywania omawianych materiałów jest epitaksja z fazy ciekłej.

### Heterozłącza i materiały z supersiatką o heteroepitaksjalnej strukturze wielowarstwowej

Zastosowanie w przyrządach heterozłączy, pozwala na znaczne polepszenie ich parametrów, zewnętrznej wydajności kwantowej laserów heterozłączowych, stabilności w szerokim przedziale energii czułości przetworników fotoelektrycznych, zmniejszenia spadku napięcia przy dużych prądach w tranzystorach. Heterozłącza można wykorzystać w przetwornikach promieniowania podczerwonego czyli optotranzystorach, w których przekazywanie sygnałów od złącza emitera do kolektora odbywa się poprzez ich pośrednie przekształcenie w promieniowanie świetlne, dzięki czemu charakterystyki częstotliwościowe przyrządów nie zależą od długości drogi dyfuzji nośników w obszarze bazy. Przy doborze materiałów heterozłączy należy dążyć do skojarzenia minimalnych różnic /rzędu 0,1%/ parametrów siatki stykających się materiałów ze znaczną różnicą szerokości pasma zabronionego. Zasadnicze znaczenie ma także łatwość i powtarzalność technologii. Uwzględniając te wymagania, najbardziej korzystne wydają się być już szeroko stosowane w praktyce związki układu AlAs-GaAs.

Prowadzi się obecnie badania nad możliwością wykorzystania w heterozłączach kontaktu między związkami  $A_{III}B_{V}$  i  $A_{II}B_{VI}$ . W celu otrzymania heterostruktur stosuje się najczęściej metodę epitaksji z fazy ciekłej.

Nową, bardzo perspektywną, grupą materiałów półprzewodnikowych stanowią kryształy o t.zw. supersiatce. Struktury heteroepitaksjalne tworzone są z nakładanych na przemian warstw np. GaAs i GaAsP bądź GaAs i GaAlAs. Zakłada się, że materiały te będą stosowane w konstrukcjach szeregu nowych przyrządów, szczególnie w technice mikrofal. Prowadzenie badań nad uzyskaniem takich struktur wymaga bardzo precyzyjnej aparatury, ponieważ dla otrzymania warstw o grubości kilkudziesięciu lub kilkuset angstromów o wyraźnych granicach trzeba wyjątkowo dokładnie programować zmiany składu mieszaniny gazowej nad rosnącą powierzchnią.

### Półprzewodniki bezpostaciowe /amorficzne/

Badania charakterystyk napięciowo-prądowych wykazały, że w tych materiałach, pod wpływem impulsów elektrycznych, występuje odwracalna zmiana oporności właściwej w szerokim zakresie od izolatora do przewodnika.

Półprzewodniki bezpostaciowe są perspektywnymi materiałami do wytwarzania przełączników, multiwibratorów, układów logicznych itp. Za pomocą takich przełączników można sterować układami diod elektroluminescencyjnych. Zaletą półprzewodników bezpostaciowych jest mała czułość na radiację.

Półprzewodniki bezpostaciowe mogą występować w postaci związków podwójnych, potrójnych i wieloskładnikowych. Zasadniczym pierwiastkiem wchodzącym w ich skład jest zazwyczaj tellur. Drugim składnikiem może być krzem, fosfor, siarka, cynk, gal,

german, arsen selen, kadm, ind, antymon, jod i tal. Prowadzone są też badania półprzewodników "szklistych" na bazie tlenków, np. szklivi krzemionkowych, fosforowych i innych.

Zasadnicze znaczenie dla badań w dziedzinie półprzewodników bezpostaciowych ma rozwój technologii ich wytwarzania. Mimo, że w odróżnieniu od monokrystalicznych związków półprzewodnikowych mniejsze znaczenie posiada obecność w nich zanieczyszczeń, jednak duże trudności sprawia ich aktywność chemiczna /szczególnie w stosunku do tlenu/ przy podwyższonej temperaturze.

Perspektywnymi metodami otrzymywania półprzewodników bezpostaciowych są technologie oparte na naparowywaniu eksplozywnym.

## TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH I ICH ROZTWORÓW STAŁYCH

Rzeczywisty rozwój zastosowań związków półprzewodnikowych w znacznym stopniu uzależniony jest od udoskonalenia istniejących i opracowania nowych metod wytwarzania kryształów objętościowych i warstw epitaksjalnych.

Do podstawowych metod otrzymywania monokryształów objętościowych materiałów półprzewodnikowych z fazy ciekłej należą metody: Bridgmana, Czochralskiego i topienia strefowego. Stosowane są w przypadku związków półprzewodnikowych przy zastosowaniu różnych technik, innych dla związków o niskiej prężności par  $/10^{-5} - 10^{-2}$

Tr - np. InSb/, innych dla związków o podwyższonej  $/10^{-1} - 5 \cdot 10^3$  Tr - np. GaAs/ oraz wysokiej prężności par /powyżej  $5 \cdot 10^3$  Tr - np. GaP/[6].

Metody i techniki wytwarzania związków o niskich prężnościach par są analogiczne do stosowanych w technologii monokrysztalizacji germanu i krzemu. Zasadnicze trudności, a w związku z tym i specyfika technologii wytwarzania, istnieją w przypadku związków o znacznych prężnościach par w stanie stopionym. Utrzymanie tego typu związków w fazie ciekłej, w warunkach równowagi fazowej, wymaga wytwarzania nad ich powierzchnią równowagowego ciśnienia par bardziej lotnego składnika. Warunek ten może być spełniony przez zastosowanie tak zwanej "gorącej komory" /hermetycznie zamkniętej objętości/, której temperatura określa prężność par składników związku. Najniższa temperatura takiej komory wynika z wartości ciśnienia par nad ciekłym związkiem w warunkach równowagi fazowej. Dla arsenku galu temperatura ta wynosi  $610^{\circ}\text{C}$ , co odpowiada ciśnieniu par arsenku około 0,9 at, dla fosforu galu  $600^{\circ}\text{C}$ , co odpowiada ciśnieniu par fosforu około 40 at [7]. Spełnienie powyższych warunków, niezbędnych do krystalizacji związków w gorącej komorze z cieczy, o składzie równym lub bliskim stechiometrycznemu, jest tym trudniejsze, im wyższe są temperatura topnienia i prężność par w tej temperaturze.

Jak stwierdzono wyżej, w zależności od parametrów, a głównie od prężności par, stosuje się różne techniki otrzymywania monokryształów klasycznymi metodami monokrysztalizacji. Dla związków o prężności par do około  $5 \cdot 10^3$  Tr zarówno metoda Bridgmana, jak i metoda Czochralskiego mogą być i są stosowane przy użyciu gorącej komory, którą w tym przypadku stanowi zatopiona pod próżnią, grzana oporowo, ampuła kwarcowa mieszcząca wsad.

Dużym uproszczeniem w tej technologii stało się zastosowanie w metodzie Czochralskiego techniki hermetyzacji cieczowej. Stopiony w tyglu związek jest

wówczas przykrywany warstwą ciekłej, niereagującej z nim substancji /np.  $B_2O_3$ /, na którą wytwarza się ciśnienie gazu ochronnego /Ar, He,  $N_2$ / równe lub nieco większe od ciśnienia par lotnych składnika nad związkim w warunkach równowagi gazowej. Do przeprowadzenia procesu monokryształizacji można wówczas użyć urządzeń standardowych /posiadających metalowe, chłodzone wodą komory robocze/, stosowanych do otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego.

Jeśli chodzi o związki typu GaAs będą to urządzenia używane do wytwarzania monokryształów Ge i Si; związki o wysokich prężnościach par /np. GaP/ wymagają stosowania urządzeń z komorą ciśnieniową do ok. 100 at.

Hermetyzacja cieczowa jest jedną z metod wytwarzania związków o prężności par do około  $5 \cdot 10^3$  Tr; natomiast dla otrzymania związków o prężności powyżej  $5 \cdot 10^3$  Tr /tzn. powyżej ciśnień jakie wytrzymują ampuły kwarcowe w warunkach procesu syntezy lub monokryształizacji/ jest to obecnie jedyna technika, pozwalająca na otrzymywanie dużych jednorodnych monokryształów.

Omawiane wyżej dwie metody monokryształizacji - metoda Bridgmana i metoda Czochralskiego - są w chwili obecnej jedynymi stosowanymi w technologii otrzymywania monokryształów związków  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  na skalę techniczną. Porównanie tych metod w aspekcie własności otrzymywanych monokryształów /np. dla GaAs/ nie wykazuje przewagi jednej nad drugą. Metody te uzupełniają się w tym sensie, że arsenek galu, stosowany bezpośrednio na przyrządy świecące, wytwarzany jest przede wszystkim metodą Bridgmana, natomiast materiał na podłoża dla epitaksji - głównie metodą Czochralskiego, przy zastosowaniu techniki hermetyzacji cieczowej. Należy nadmienić, że krystalizacja metodą Czochralskiego z zastosowaniem gorącej komory, z uwagi na skomplikowaną aparaturę i technologię wytwarzania monokryształów GaAs, nie jest stosowana na skalę techniczną. Metoda Bridgmana pozwala na otrzymywanie monokryształów GaAs o czystości i parametrach elektrycznych wyższych, niż w metodzie Czochralskiego. Ważną zaletą tej pierwszej metody jest konstrukcyjna prostota stosowanych do jej realizacji urządzeń. W porównaniu z metodą Czochralskiego do jej wad natomiast należy zaliczyć konieczność używania tylko tych materiałów tyglowych, które nie wykazują przyczepności do krzepnącego kryształu.

Trudności otrzymywania monokryształów objętościowych związków półprzewodnikowych o zadanych własnościach wpłynęły na szerokie stosowanie metod wzrostu epitaksjalnego dla otrzymania materiału wyjściowego. Monokryształy objętościowe stanowią w tym przypadku tylko materiał podłoża, który często różni się od materiału warstwy epitaksjalnej /np. w technologii wytwarzania związków potrójnych, materiałem podłoża często jest związek podwójny o zbliżonych parametrach sieci krystalicznej/. W ten sposób GaAs jest materiałem podłoża dla GaAsP i GaAlAs. W konstrukcji przyrządu podłoża często nie odgrywa żadnej roli i może być zeszlifowane.

Metody otrzymywania warstw związków półprzewodnikowych można podzielić na następujące grupy:

- metody epitaksji z fazy gazowej
- metody otrzymywania warstw epitaksjalnych w wyniku krystalizacji z fazy ciekłej,
- metody epitaksji z zastosowaniem wiązki molekularnej /molecular beam epitaxy/,
- metody naparowywania.

Należy zaznaczyć, że osadzanie warstw metodami naparowywania stosuje się tylko w przypadku prac badawczych, zaś technika wzrostu epitaksjalnego, stosująca wiązkę molekularną, mimo doskonałych parametrów warstw wytwarzanych tą metodą, ciągle jeszcze znajduje się na etapie badań laboratoryjnych.

Najprostszymi metodami otrzymywania warstw epitaksjalnych związków półprzewodnikowych są metody wzrostu z fazy ciekłej. Ich zaletą jest prostota aparatury i procesu technologicznego. Specyfika otrzymywania homo- i heteroepitaksjalnych warstw związków półprzewodnikowych z fazy gazowej polega na tym, że mamy wówczas do czynienia z transferem oddzielnych składników związków do strefy osadzania i ich syntezą, co wymaga szczególnej stabilności warunków procesu wzrostu, temperatury stref i szybkości przepływu gazów, a przede wszystkim czystości stosowanych materiałów. Spełniając te warunki można za pomocą metody epitaksji z fazy gazowej otrzymać warstwy o wysokiej czystości i doskonałej strukturze. Metody epitaksji z fazy gazowej umożliwiają także otrzymywanie materiału z określonym rozkładem domieszek, a w przypadku związków potrójnych - warstw o wymaganym składzie. Epitaksjalny wzrost z fazy gazowej stosuje się też w przypadku związków półprzewodnikowych, w których ze względu na istnienie perytektyki albo konieczności prowadzenia procesu wzrostu epitaksjalnego przy wysokich temperaturach i ciśnieniach, warstw epitaksjalnych nie można otrzymać metodą krystalizacji z fazy ciekłej.

Epitaksja z fazy gazowej umożliwia produkcję warstw w skali przemysłowej, automatyzację procesu i jego komputeryzację. Możliwa jest konstrukcja urządzeń o dużym jednorazowym załadunku /około 300 cm<sup>2</sup>/ i dużej wydajności /80%/ dobrych płytek. W tej dziedzinie interesujące są prace amerykańskiej firmy Applied Materials Technology [8]. Automatyzując proces wzrostu epitaksjalnego GaAsP zastosowano tam elektroniczne przepływomierze z automatycznymi regulatorami zużycia gazów, zapewniające odtwarzalność zadanych wielkości zużycia gazów z dokładnością około 0,15%. Szybkość parowania ciekłych albo stałych składników reguluje się z dokładnością rzędu 1%. Temperaturę reakcji rejestrują bezkontaktowe czujniki optyczne, pracujące w zakresie długości fal od 0,6 do 4,5 μm. Stosuje się przy tym system automatycznego skanowania albo wielopołożeniowego pomiaru rozkładu temperatur w strefie reakcji. Firma Motorola opracowała system zapewniający równoczesne sterowanie przez jeden komputer pracą kilku urządzeń do epitaksji.

W konstrukcji wielu przyrządów ze związków półprzewodnikowych stosuje się wielowarstwowe struktury homo- i heteroepitaksjalne. Zastosowanie domieszek amfoterycznych, np. krzemu, umożliwia otrzymywanie zarówno materiału typu p, jak i n, tzn. pozwala na otrzymywanie materiału wyjściowego zadanych parametrach i złącza p-n, przy stosowaniu tylko jednej domieszki, często w jednym procesie. W związku z tym trudno jest wydzielić etapy otrzymywania materiału wyjściowego i złącza p-n, które jest elementem struktury przyrządu. Należy także zwrócić uwagę na specyfikę oceny jakości materiału wyjściowego. Trudno jest obecnie określić takie kryteria właściwości fizycznych i elektrycznych, których spełnienie byłoby gwarancją wymaganych parametrów przyrządów /np. przyrządów świecących/, wykonanych ze związków półprzewodnikowych. Jakość materiału wyjściowego określa się zwykle na podstawie pomiarów parametrów złącza p-n, co bardziej jeszcze łączy etapy wytwarzania materiału wyjściowego i otrzymania struktury przyrządu.

Analizując specyfikę technologii produkcji związków półprzewodnikowych, należy zwrócić uwagę na problem czystości otrzymywanych materiałów. Zagadnieniem szcze-

gólnie trudnym jest otrzymywanie czystego materiału w przypadku związków o dużej prężności par i dużej aktywności chemicznej. W procesie wytwarzania monokryształów objętościowych należy wziąć pod uwagę małą skuteczność metalurgicznych metod ich oczyszczania i możliwość wprowadzenia dużej ilości zanieczyszczeń w czasie syntezy i monokryształizacji. W związku z tym konieczne jest stosowanie materiałów wyjściowych wysokiej czystości. O trudnościach otrzymywania związków półprzewodnikowych odpowiedniej czystości świadczy fakt, że pomimo stosowanych ostrych reżimów technologicznych, czystość objętościowych monokryształów arsenku galu, którego technologię najlepiej opanowano, jest o 1-2 rzędy niższa od czystości objętościowych monokryształów germanu i krzemu.

Problematyka materiałów wyjściowych do produkcji związków półprzewodnikowych wiąże się z rozwojem na skalę techniczną produkcji takich materiałów jak gal, ind, tellur, antymon, kadm itp., o czystości 5-7 N. Szczególnej uwagi wymaga problem szybkiego wzrostu produkcji technicznego galu. Należy podkreślić, że i na rynkach krajów wysoko rozwiniętych odczuwa się duży deficyt galu. Podstawowe znaczenie ma otrzymywanie galu z koncentratów wytwarzanych podczas produkcji tlenku glinu; wdrożenie metod odzysku galu z odpadów, powstających przy produkcji związków półprzewodnikowych, może być również dodatkowym źródłem uzupełnień tak cennego w obecnym okresie pierwiastka.

#### Kierunki rozwoju technologii związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych

Analizując aktualnie prowadzone badania w dziedzinie materiałów półprzewodnikowych [2, 5, 6], należy podkreślić trzy zagadnienia związane z wytwarzaniem związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych.

- I. Problemy udoskonalenia technologii wytwarzania związków półprzewodnikowych:
  1. automatyzacja i komputeryzacja procesów wytwarzania, przy jednoczesnym podwyższeniu klasy dokładności produkowanej aparatury;
  2. podwyższenie efektywności przemysłowych metod wytwarzania monokryształów i warstw epitaksjalnych poprzez wdrożenie i rozwój półciągłych bądź ciągłych procesów wzrostu kryształów, a w szczególności
    - a/ opracowania i udoskonalenia wysokociśnieniowej aparatury do wyciągania monokryształów w atmosferach gazowych,
    - b/ opracowania technologii otrzymywania monokryształów objętościowych o dużej średnicy /GaAs - 50 mm, GaP - 80 mm/ i dobrych własnościach strukturalnych,
    - c/ opracowanie metod wzrostu epitaksjalnego, pozwalających na wytwarzanie warstw o grubości 0,1-100  $\mu\text{m}$ , struktur wielowarstwowych, warstw na podłożach izolujących /szafirze i spinelu/ itp.
- II. Problemy podwyższenia jakości związków półprzewodnikowych:
  1. wdrożenie procesów niskotemperaturowych wytwarzania monokryształów objętościowych i warstw epitaksjalnych z roztworów niestechiometrycznych, co w przypadku monokryształów otrzymanych metodą Czochralskiego umożliwiłoby otrzymanie materiału z lepszymi własnościami luminescencyjnymi;
  2. opracowanie aparatury do monokryształizacji o konstrukcji opartej na modelu matematycznym procesu wzrostu, uwzględniającym zależność generowanych naprężeń w rosnącym kryształcie od pola temperaturowego, co poprzez optymalizację termicznych warunków wzrostu zapewniłoby sterowanie strukturą dyslokacyjną przy

małym prawdopodobieństwie pęknięcia monokryształów;

3. zastosowanie nowych metod grzania plazmowego lub wiązką elektronową. Zapobiegałoby to zmianie składu związków trudno topliwych/ich parowaniu/ oraz znacznie obniżyłoby zawartość zanieczyszczeń gazowych wprowadzonych z tygla.

### III. Problemy rozszerzania zakresu badań naukowych:

1. rozszerzenie badań fizykochemicznych w zakresie stanu równowagi układów -  
- faza stała-ciecz, faza stała-para, badań nad termodynamiką procesów domieszkania i kinetykę procesów wzrostu;
2. rozwiązanie problemów samokompensacji, związanej z elektrycznie aktywnymi defektami siatki krystalograficznej pozwoliłoby na rozszerzenie rodziny półprzewodnikowych materiałów optoelektronicznych o związki  $A^{II}B^{VI}$ . Problem ten jest również ważny dla otrzymywania objętościowych monokryształów GaN. Jedynie jego rozwiązanie umożliwi kontrolowane domieszkanie tego materiału podczas procesu monokrysztalizacji objętościowej;
3. rozszerzenie i udoskonalenie metod badania defektów strukturalnych /topografii rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej, mikroskopii w podczerwieni i nadfioletcie, wysokotemperaturowej spektrometrii mas itp/. Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie metod holograficznych i topografii termicznej dla dokładnego zbadania procesu wzrostu monokryształów i ich jednorodności;
4. rozszerzenie badań nad wpływem domieszek i defektów strukturalnych na efektywność rekombinacji promienistej. Rozpatrując ten problem należy zwrócić uwagę na ściślejszy związek między etapami otrzymania materiału wyjściowego i struktur w przypadku przyrządów świecących niż w innych przyrządach półprzewodnikowych. Istnieje więc konieczność badania własności rekombinacyjnych materiału w roboczym obszarze przyrządu w czasie całego cyklu produkcyjnego, od etapu otrzymania materiału wyjściowego do końcowej obróbki termicznej. Takie badania są również przydatne do analizy procesu degradacji parametrów przyrządów świecących.

Zwraca uwagę fakt, że w krajach rozwijających przemysł elektroniczny materiały o wysokich parametrach są produkowane przez firmy specjalistyczne. Powszechnie wiadomo, że czystość materiałów elektronicznych jest często kilkakrotnie wyższa od materiałów stosowanych w innych specjalnych dziedzinach.

Kompleksowe rozwiązanie problemu materiałów elektronicznych w Polsce rozpoczął Ośrodek Naukowo-Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych, który aktualnie koordynuje prace związane z rozwojem materiałów dla potrzeb elektronizacji kraju w ramach Programu Rządowego.

### Literatura

1. Marjaska H. P.: Gallium nitride light - emitting diodes. /Doctoral Dissertation/. CMR, Stanford University 1975
2. Golovin B. I: Doklad Koordinacjonnoogo centra o sostojanii proizvodstva i naucno -techničeskich issledowanijach v oblasti poluprovodnikovych materialov v razvitych kapitaličeskich stranach. Moskva 1975
3. Wark M. T. Winslow D. K.: Appl. Phys. Letters 13, 8, 286, 1968
4. Disnukes J. P.: J. Crystal Growth 13/14, 365, 1972
5. Halak A., Pietras E.: Kierunki zastosowań materiałów w elektronice półprzewodnikowej. ONPMP 1975
6. Pietras E., Hruban A.: Materiały półprzewodnikowe dla przyrządów optoelektronicznych. Materiały Elektroniczne 1, 14, 1973
7. Bass S. J., Oliver P. E.: J. Crystal Growth 3, 4, 286, 1968
8. Benzinger W. C.: Proceedings of the Second National Conference on Crystal Growth 81, Princetown 1972