

ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE CIENKOWARSTWOWE

Włodzimierz Strupiński, Mirosław Czub, Andrzej Wagner

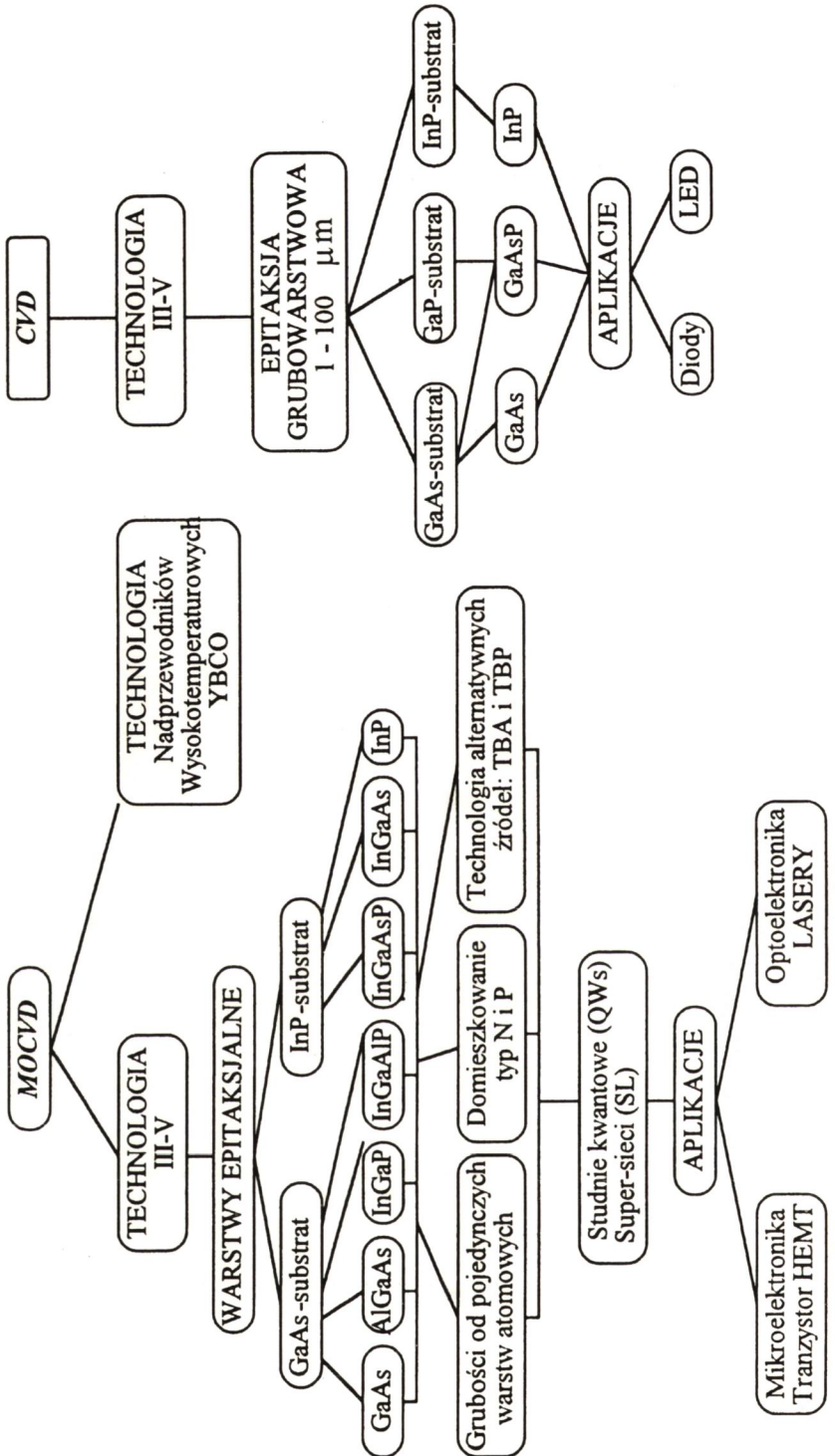
W pracy opisano działalność Laboratorium Epitaksji Związków Półprzewodnikowych ITME specjalizującego się w badaniach nad wzrostem cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych grupy III i V układu okresowego oraz materiałów tlenkowych typu (YBCO). Przedstawiono rezultaty dotyczące właściwości warstw epitaksjalnych związków wieloskładnikowych (Ga, In, Al, P, As), heterostruktur, supersieci i wielokrotnych studni kwantowych otrzymywanych metodą osadzania z fazy gazowej MOCVD.

1. WSTĘP

Doświadczenia Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie, na polu wytwarzania cienkich warstw datują się już od początku lat siedemdziesiątych, kiedy to własnymi siłami skonstruowano pierwsze urządzenie do epitaksji z fazy gazowej. W ciągu minionych dwudziestu lat, ITME, obok intensywnych programów badawczych nad wzrostem epitaksjalnym różnych materiałów z grupy III i V, realizował także produkcję struktur emitujących światło czerwone pokrywającą potrzeby krajowe i eksportowe do krajów byłego bloku wschodniego.

W 1981 roku skonstruowano w ITME pierwszy w Polsce reaktor do wzrostu GaAs metodą MOCVD. Zdobywane doświadczenia wykorzystano przy realizacji dwóch następnych wersji urządzeń MOCVD z obniżonym ciśnieniem. Wytwarzane w ITME metodą MOCVD warstwy epitaksjalne GaAs zostały wykorzystane w technologii przyrządów mikrofalowych w kraju i zagranicą. W roku 1993 podjęto decyzję zakupu urządzenia technologicznego firmy AIXTRON. System urządzeń został skonstruowany zgodnie z założeniami specjalistów ITME, m. in. wyposażony w specjalne podzespoły umożliwiające wzrost warstw przy wykorzystaniu alternatywnych źródeł arsenu i fosforu. W 1994 roku rozpoczęło pracę najnowocześniejsze w kraju centrum technologiczne MOCVD.

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
LABORATORIUM EPITAKSJI ZWIĄZKÓW PÓLPRZEWODNIKOWYCH



2. POTENCJAŁ TECHNOLOGICZNY ITME

2.1. PÓŁPRZEWODNIKI A^{III}B^V

Spośród różnych metod wytwarzania związków półprzewodnikowych w postaci cienkich warstw na czoło zdecydowanie wysunęły się dwie techniki: MOCVD i MBE. MOCVD, czyli epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych została uznana za doskonałą metodę wzrostu epitaksjalnych kryształów niskiej wymiarowości o ekstremalnie wysokiej jakości, stosowaną zarówno w badaniach podstawowych z dziedziny fizyki ciała stałego i technologii przyrządów elektronowych, jak i w wielkoseryjnej produkcji materiałów półprzewodnikowych III-V oraz II-VI.

Istota metody polega na wprowadzaniu mierzonych ilości związków metaloorganicznych grupy III oraz wodorków pierwiastków grupy V układu okresowego do reaktora, w którym umieszczona jest płytka podłożowa na podgrzewanym, grafitowym stoliku. Gorący stolik katalizuje proces termicznej dekompozycji produktów gazowych, w związku z czym wzrost warstwy następuje głównie na rozgrzanej powierzchni. Technika MOCVD jest stosunkowo prosta w porównaniu do innych metod, a przy tym ma największe możliwości pod względem różnorodności wytwarzanych materiałów, wysokich własności kryształów porównywalnych z MBE i szerokiego wykorzystania komercyjnego. Wszystkie liczące się firmy elektroniczne (AT&T Bell Labs., IBM, LEP Philips, Alcatel, Hewlett Packard i inne) wykorzystują metodę MOCVD w programach badawczych oraz w produkcji, często równoległe z MBE.

W grudniu 1993 roku w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych zostały zakończone prace związane z uruchomieniem najnowocześniejszego w kraju laboratorium epitaksji półprzewodników metodą MOCVD, wyposażonego w urządzenie firmy Aixtron AIX-200R&D (fot.1). Firma ta jest światowym liderem wśród producentów tego typu urządzeń.

Urządzenie to umożliwia prace nad otrzymywaniem materiału o niezwykle wysokich parametrach i złożonej strukturze. W laboratorium ITME, można wykonywać heterostruktury, studnie kwantowe, materiały do prac nad drutami i kropkami kwantowymi na bazie związków półprzewodnikowych III-V, dwu-, trój- i cztero-składnikowych (Ga, In, Al, As, P). Laboratorium o powierzchni łącznej ponad 250 m² wybudowane, według nowoczesnych projektów, z funduszy Komitetu Badań Naukowych, składa się z pomieszczeń technologicznych o podwyższonej czystości, klimatyzowanych, wyposażonych w systemy zabezpieczeń pracowników oraz środowiska. Integralną część stanowią pomieszczenia: chemiczne, kontroli płytek, charakteryzacji materiałów, biurowe i magazynowe. Laboratorium dysponuje centralną instalacją zasilania wodorem, azotem, sprężonym powietrzem, próżnią, wodą dejonizowaną, chłodniczą, tzw. miejską, ściekiem kwaśnym neutralizowanym oraz lokalną siecią zasilania gazami reakcyjnymi. Wszystkie instalacje wykonane są zgodnie z obowiązującymi normami dla tego typu pomieszczeń.



Fot.1. Urządzenie AIX 200 R&D do wytwarzania warstw epitaksjalnych materiałów półprzewodnikowych A^{III}B^V metodą MOCVD pracujące w ITME.

Urządzenie AIX-200 R&D specjalnie zaprojektowane w wersji badawczo-naukowej (Research Development) pozwala na różnorodne prace badawcze. Reaktory tego typu stosuje się w ponad 80 uniwersytetach, instytutach badawczych i wydziałach badawczych wielkich zakładów produkcyjnych na całym świecie.

Obok urządzenia AIX-200 R&D Laboratorium Epitaksji Związków Półprzewodnikowych dysponuje także dwoma reaktorami firmy Applied Materials AMG wykorzystywanymi do wytwarzania warstw GaAs, GaAsP i InP metodą CVD. Istotną zaletą ww. urządzeń jest możliwość hodowania stosunkowo grubych warstw, nawet do 100 mikrometrów.

Coraz powszechniejsza staje się technika łączenia metody MOCVD z MBE lub VPE w celu uzyskania zadanej struktury przyrządu. Co daje możliwości szerszego wykorzystania reaktorów AMG.

2.2. MATERIAŁY TLENKOWE (YBCO)

Prace nad epitaksją związków półprzewodnikowych grupy III i V uzupełniane są studiami nad wzrostem cienkich warstw materiałów tlenkowych YBCO ze związków organicznych. Związki YBCO osadza się jako tetragonalny $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,2}$, który następnie przez wysokotemperaturowe wygrzewanie w atmosferze tlenu przechodzi w $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$, a w wyniku chłodzenia - w rombową fazę nadprzewodzącą, zorientowaną zgodnie z osią c.

Wytwarzanie warstw nadprzewodników można realizować metodami fizycznymi lub chemicznymi. Proces fizyczny bazujący na transporcie materiału z targetu do płytki podłożowej przy użyciu plazmy, wiązki jonów (sputtering) lub lasera (laser ablation), a także wykorzystując metodę MBE i źródła efuzyjne coraz częściej ustępuje miejsca technice chemicznej MOCVD.

Technika ta szeroko stosowana w technologii półprzewodników A^{III}B^V doskonale sprawdza się w przypadku materiałów nadprzewodzących, zwłaszcza wobec nowych wymagań dotyczących obniżenia wymiarowości struktur. Wiele laboratoriów stosuje metodę MOCVD ze względu na jej prostotę i możliwości otrzymywania warstw o zróżnicowanym składzie chemicznym, m.in. Y-Ba-Cu-O (YBCO), Bi-Ca-Sr-Cu-O (BSCCO) oraz Ti-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO). Jako materiały źródłowe najczęściej stosowane są kompleksowe związki metali z ligandem dipivaloymetanowym (DPM) np.: $\text{Y}(\text{DPM})_3$, $\text{Ba}(\text{DPM})_2$, $\text{Cu}(\text{DPM})_2$.

Związki te w temperaturze pokojowej występują w stanie stałym, natomiast po podgrzaniu do temperatury 100-250°C (w zależności od związku) łatwo odparowują i mogą być transportowane za pomocą gazu nośnego (najczęściej czystego argonu) do komory reakcyjnej, gdzie w podwyższonej temperaturze (600-900°C) oraz przy obniżonym ciśnieniu następuje rozpad związków i wzrost na płytce podłożowej złożonych faz o stechiometrii zależnej od wielu czynników.

Po zakończeniu osadzania, warstwa podlega wygrzewaniu w atmosferze tlenu w temperaturze 650-960°C lub też tlen wprowadza się bezpośrednio w trakcie procesu wzrostu warstwy, po czym następuje wolne studzenie.

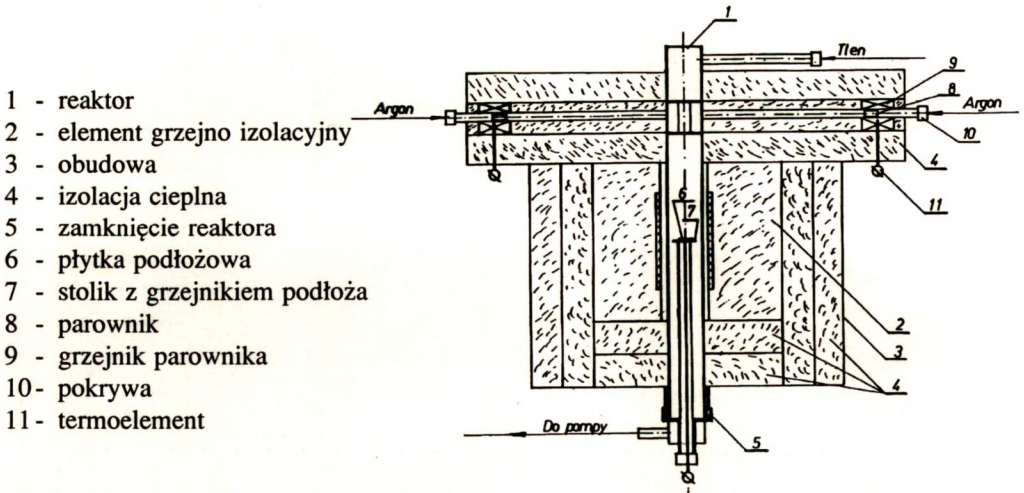
Jako materiały podłożowe najczęściej stosuje się monokryształy $\text{MgO}(100)$, $\text{SrTiO}_3(100)$, $\text{LaAlO}_3(100)$.

W Laboratorium Epitaksji Związków Półprzewodnikowych ITME skonstruowano, zbudowano i uruchomiono urządzenie do wytwarzania cienkich warstw nadprzewodników wysokotemperaturowych (rys.1).

W urządzeniu prowadzi się obecnie procesy nad technologią otrzymywania nadprzewodzących warstw typu YBCO na podłożach LaSrAlO_4 .

Urządzenie posiada 3 źródła metaloorganiczne o niezależnie regulowanej temperaturze, osobno reguluje się temperaturę komory reakcyjnej oraz temperaturę specjalnie skonstruowanego stolika grzejnego z płytką podłożową. Taka konstrukcja urządzenia stwarza możliwość odpowiedniego dobrania: rozkładu temperatur, regulowania składu

osadzanych warstw oraz dobrania optymalnych parametrów procesu technologicznego.



Rys.1. Schemat urządzenia do wytwarzania cienkich warstw nadprzewodników metodą MOCVD.

Potencjał laboratorium i zakres prowadzonej tematyki najlepiej przedstawia zamieszczony schemat blokowy (str. 2). Profil dalszego rozwoju prac badawczych jest w dużej mierze uwarunkowany zainteresowaniem strukturami $A^{III}B^V$ innych ośrodków naukowych w Polsce. Rozwijana współpraca w tej dziedzinie będzie niewątpliwie stymulacją dla nowych osiągnięć zespołu laboratorium.

3. REZULTATY

Badania realizowane w Laboratorium Epitaksji ITME dotyczą m.in. poznawania mechanizmów wzrostu epitaksjalnego ultracienkich, wielowarstwowych i wieloskładnikowych struktur związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ metodą MOCVD, co prowadzi do opracowania technologii ich wytwarzania.

Została więc pokonana bariera możliwości projektowania parametrów materiału poprzez kontrolę geometrii na skalę atomową.

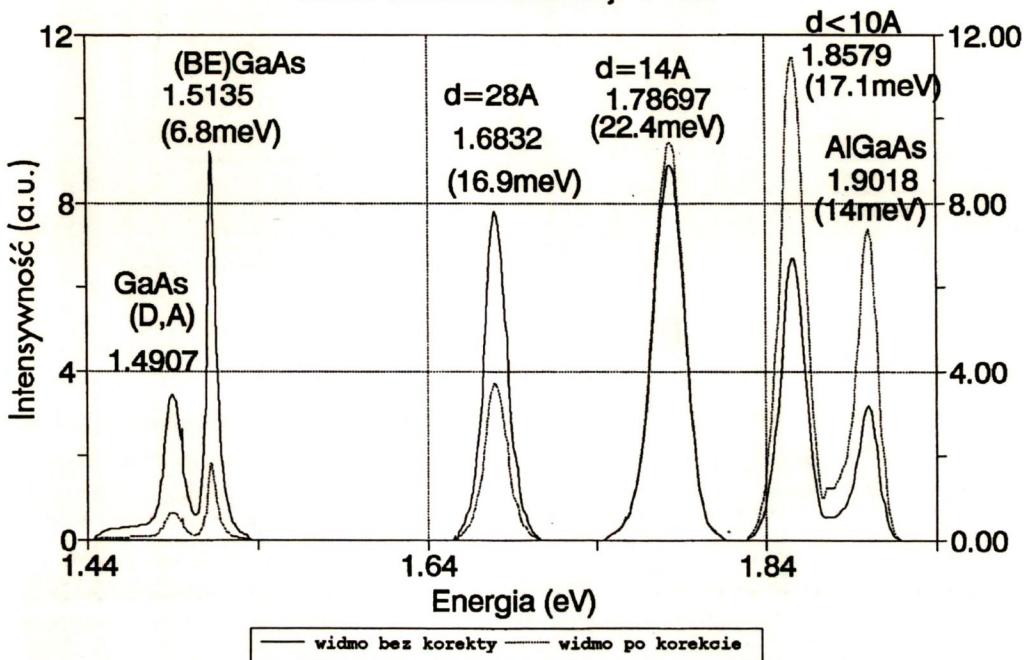
3.1. WARSTWY GaAs, AlGaAs

W pierwszym etapie pracy z wykorzystaniem reaktora AIX-200 R&D przeprowadzono badania nad wzrostem GaAs i AlGaAs o kontrolowanych grubościach w zakresie od 1nm do kilku mikrometrów z dokładnością do pojedynczych warstw atomowych.

Rys. 2 przedstawia widmo fotoluminescencji płytki z naniesionymi trzema warstwami GaAs przedzielonymi warstwami AlGaAs. Grubości warstw GaAs wynoszą kolejno:

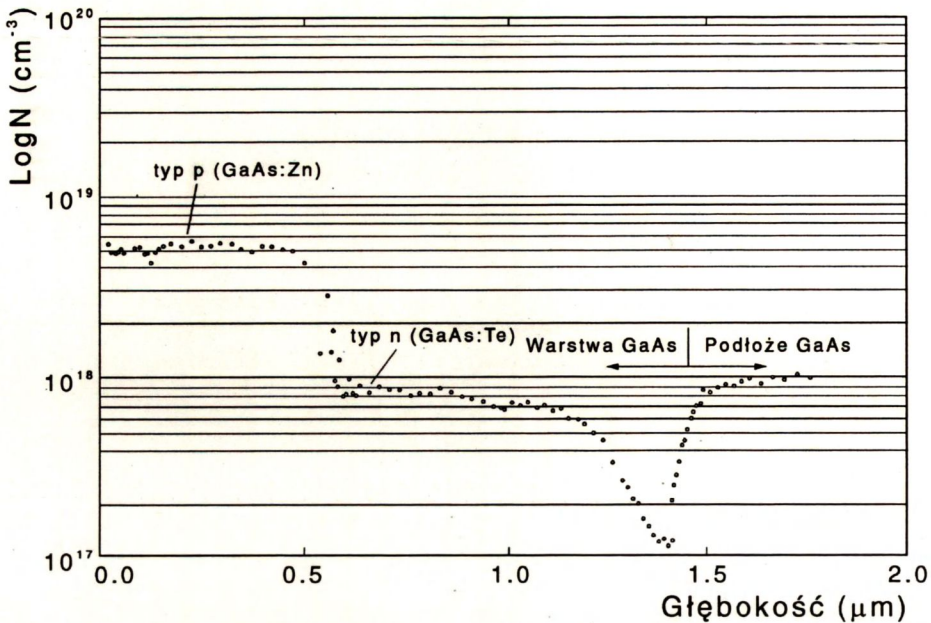
<1 nm, 1.4 nm, 2.8 nm. Zawartość procentowa Al: $x=30\%$, Ga: $1-x=72\%$. Pomiary wykonano w kilku oddalonych punktach na płytce otrzymując identyczne wyniki.

GaAs/AlGaAs MQW nr.209
widmo fotoluminescencji T=6K



Rys.2. Widmo fotoluminescencyjne (77K) heterostruktury MOCVD. Grubości warstw GaAs wynoszą: około 1 nm (dwie warstwy atomowe), 2.6 nm, 5.8 nm.

Studia nad wpływem zjawisk fizyko-chemicznych zachodzących w komorze reakcyjnej na właściwości warstw doprowadziły do opanowania technologii wytwarzania cienkich warstw GaAs i AlGaAs na podłożach o średnicy 2 cale, niskorezystywnych, półizolacyjnych i odpowiednio domieszkowanych. Rys.3 - przedstawia profil koncentracji elektronów w głąb warstwy, wykonany za pomocą aparatu Biorad z sondą trawiącą. Bezpośrednio na podłożu osadzono cienką warstwę epitaksjalną GaAs niedomieszkowaną w charakterze znacznika. Następnie wyhodowano warstwę GaAs domieszkowaną krzemem (typ n), po czym zmieniono rodzaj domieszki na cynk (typ p). W rezultacie powstało złącze p-n uzyskane metodą domieszkowania krzemem i cynkiem w trakcie wzrostu, charakteryzujące się bardzo ostrym przejściem. Rys. 4 ilustruje możliwości domieszkowania warstw GaAs - krzemem. Jest on również profilogramem uzyskanym za pomocą pomiaru metodą C-V aparatem Biorad. Intencjonalne

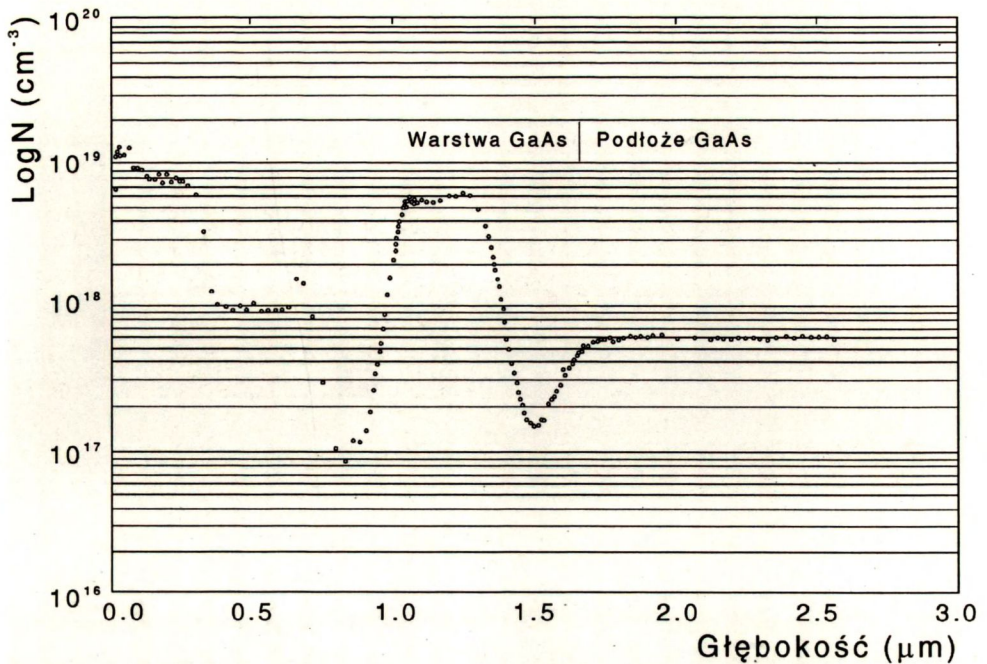


Rys. 3. Profil koncentracji nośników w warstwie GaAs przedstawiający złącze p-n wykonane techniką MOCVD. Pomiar wykonano w ITE Politechniki Wrocławskiej, (za zgodą dra M. Tłaczały).

zmiany poziomu domieszkowania przebiegające z różną podstawą czasu potwierdzają ogromne możliwości w realizacji dowolnego profilu koncentracji nośników nawet do wartości $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$.

W celu zbadania jednorodności na płytce o średnicy 2 cale oraz powtarzalności wzrostu między procesami wykonano specjalny test, tzw. zwierciadło Bragga polegający na wyhodowaniu na trzech kolejnych płytkach warstw składających się z 20 sekwencji GaAs/AlAs. Grubości warstw dobrano tak aby otrzymać charakterystyczne "zabarwienie" płytki. Dla GaAs jest to przedział 32-42 nm, a dla AlAs 42-52 nm (fot.2). Jednolity kolor otrzymanych płytek w przedziale widma widzialnego zielony - czerwony świadczy o tym, że niejednorodności grubości warstw nie przekraczają 1%, co byłoby widoczne w postaci lokalnej zmiany barwy. Czułość ludzkiego oka pozwala bowiem zaobserwować zmiany w długości fali w zakresie widzialnym już od 2 nm. Dodatkowe pomiary bezwzględne rozkładu temperatury na stoliku grafitowym wykazały niejednorodności nie przekraczające 3°C dla temperatury 600°C mierzonej termoparą.

Badania charakterystyczne warstw GaAs i AlGaAs doprowadziły do zoptymalizowania technologii wzrostu pod kątem ich właściwości: koncentracji zanieczyszczeń, poziomu domieszkowania, charakteru profilu koncentracji nośników w głąb, ruchliwości w niskim polu, prędkości nośników maksymalnej i nasycenia, luminescencji, grubości, jednorodności grubości, powtarzalności, itp. Oznacza to możliwość hodowania różnych konfiguracji struktur epitaksjalnych GaAs/AlGaAs wykorzysty-



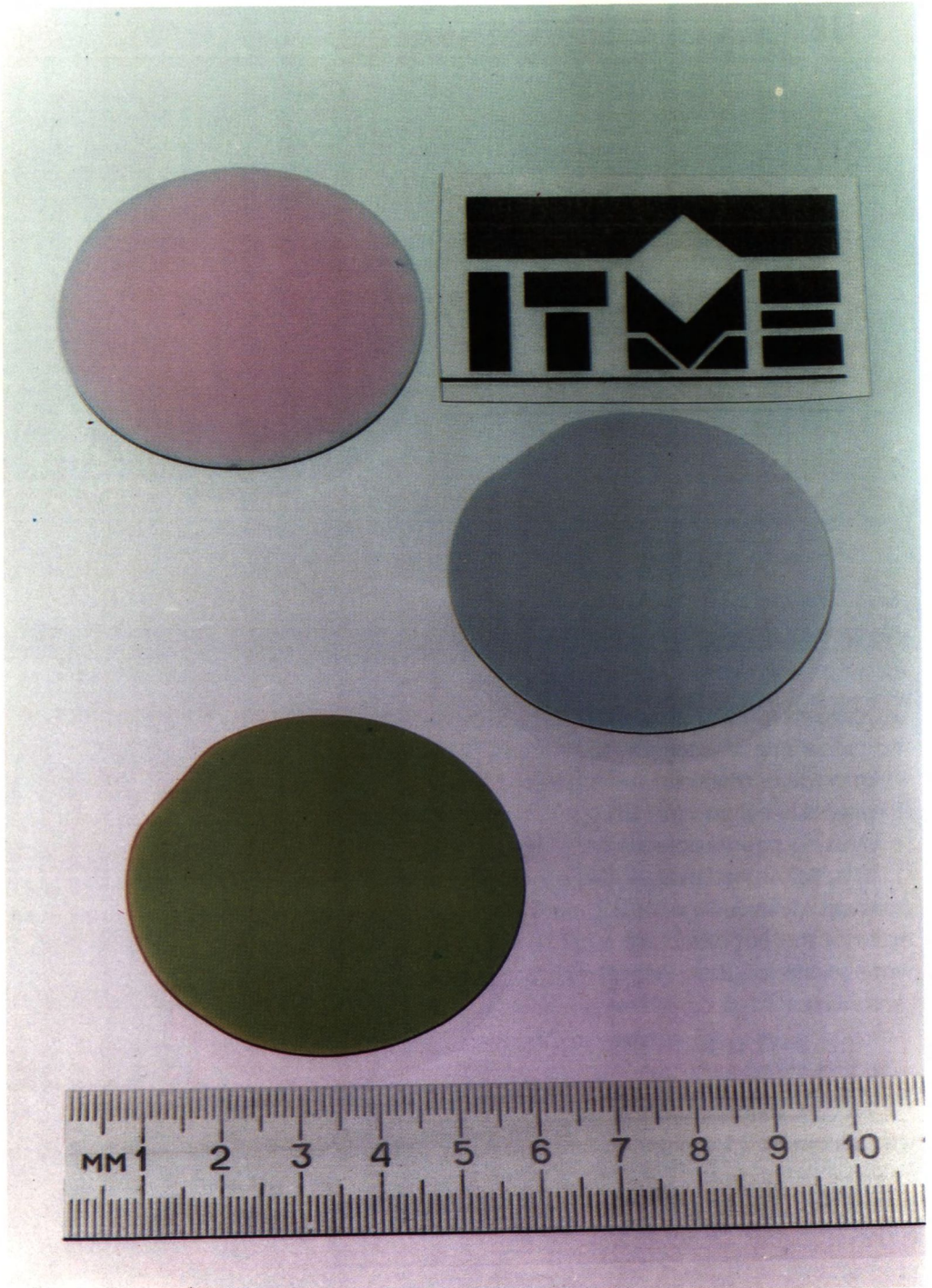
Rys. 4. Profil koncentracji elektronów w warstwie GaAs domieszkowanej Si o intencjonalnie zmiennym charakterze. Możliwość uzyskania poziomu koncentracji aż do $10^{19}/\text{cm}^3$. Pomiar wykonano w ITE Politechniki Wrocławskiej, (za zgodą dra M. Tłaczały).

wanych w przyrządach elektronowych. Dotychczas w ITME opracowano technologię wykonywania tranzystorów z dwuwymiarowym gazem elektronowym (HEMT), a w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie wykonano impulsowy laser w zakresie podczerwieni.

Dla celów badawczych wykonuje się warstwy niedomieszkowane GaAs o koncentracji elektronów $\sim 10^{14}$ i ruchliwościach $> 60\,000$ (dla grubości $3\ \mu\text{m}$) lub też materiał o właściwościach wysoko-oporowych. Skład chemiczny AlGaAs kontrolowany jest w zakresie Al = 0-100%.

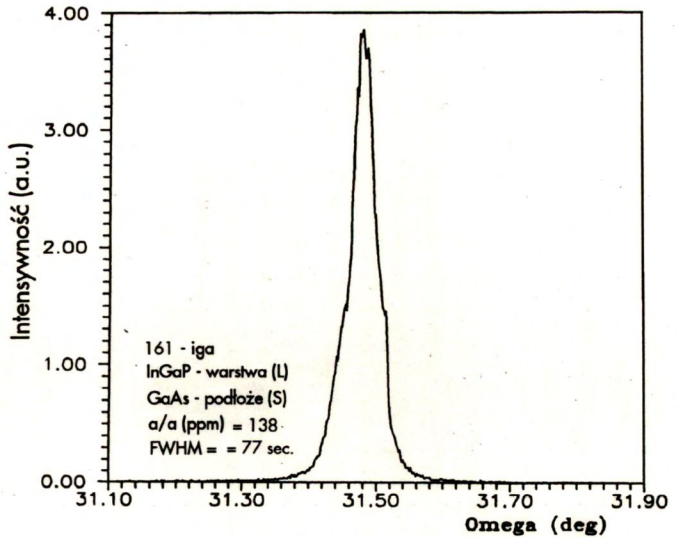
3.2. ZWIĄZKI WIELOSKŁADNIKOWE

Prace Laboratorium Epitaksji ITME nad związkami GaAs i AlGaAs były wprowadzeniem do głównego kierunku prac badawczych laboratorium, którym jest oprowadzenie technologii epitaksji niskowymiarowych, wieloskładnikowych, wielowarstwowych związków półprzewodnikowych pochodnych (InP), tj. GaInAs, GaInAsP, GaInP, GaInAlP, InAlAs. Równoległe do prac związanych z GaAs i AlGaAs prowadzone są badania nad wzrostem ww. związków na płytkach InP i GaAs. Po raz pierwszy w Polsce, metodą epitaksji z fazy gazowej wyhodowano warstwy InP,

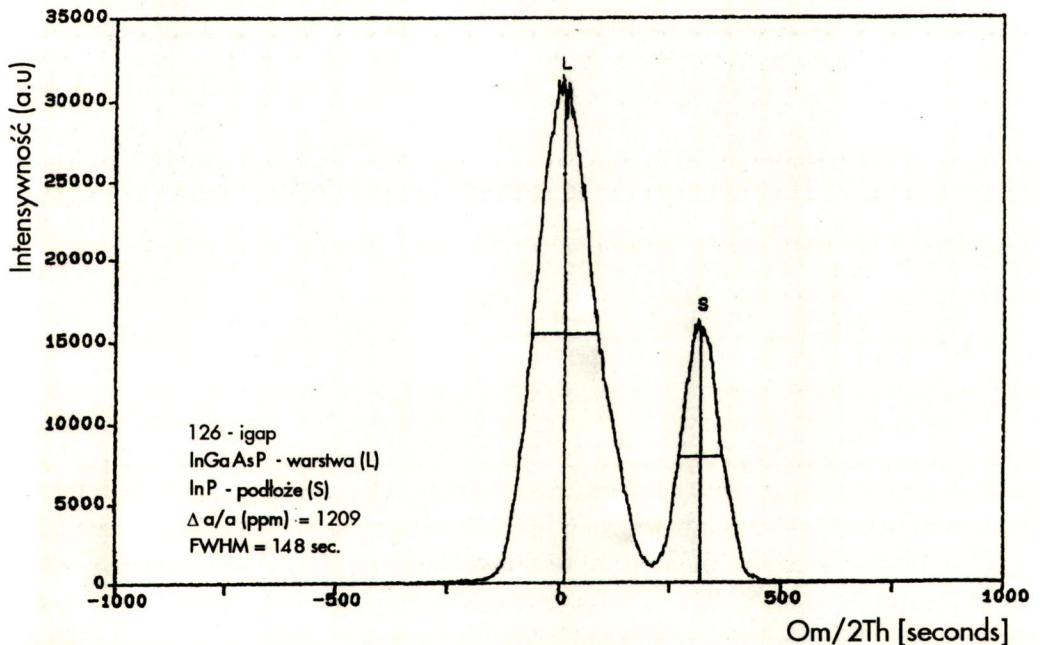


Fot.2. Płytki o średnicy 2 cale z warstwą epitaksjalną (GaAs/AlAs) x10, tzw. zwierciadło Bragga.

warstwy związków potrójnych $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ i poczwórnych InGaAsP dla $l=1.1, 1.25, 1.55$ mm o parametrze sieciowym zgodnym z parametrem podłoża. Warstwy badano metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Widma z rys. 5 i 6 przedstawiają dane dotyczące wielkości niedopasowania sieci podłoża i warstwy ($\Delta a/a$) dla InGaAs i InGaAsP oraz w przypadku InGaAs zawartość procentową In (rys.5). Skład wykonywanych warstw można w sposób powtarzalny regulować i w zależności od potrzeb otrzymywać $\Delta a/a$ o wartości ujemnej lub dodatniej.



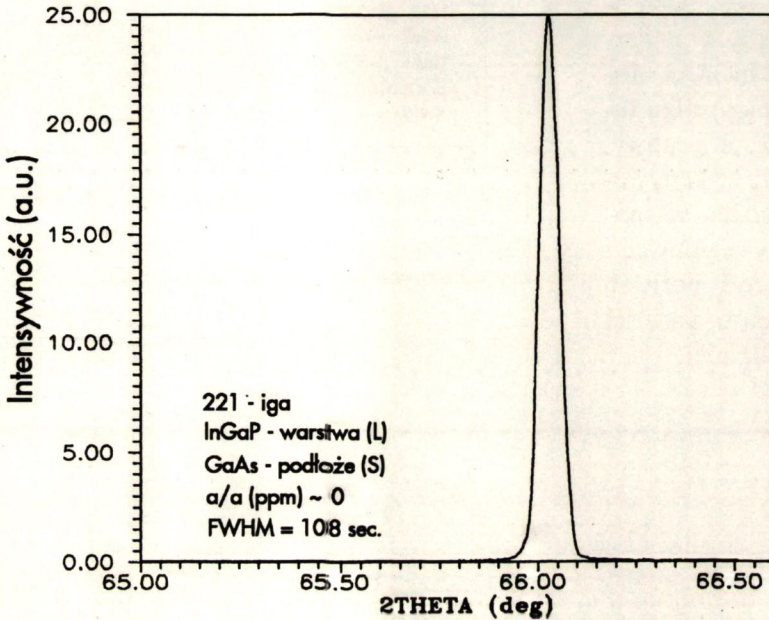
Rys.5. Pomiar metodą dyfrakcji rtg niedopasowania sieci krystalicznych warstwy InGaAs i podłoża InP .



Rys.6. Pomiar metodą dyfrakcji rtg niedopasowania sieci krystalicznych warstwy InGaAsP i podłoża InP (wykonany w Alcatel SEL).

W prezentowanych przypadkach niedopasowanie sieci dla warstwy InGaAs (oznaczonej L- layer) wyniosło $\Delta a/a = 138/276$ ppm (stan naprężony/zrelaksowany), a zawartość indu 53.8/54.2 %, natomiast dla warstwy InGaAsP $\Delta a/a = 1209/2415$ ppm.

Ostatnio opanowano technikę wzrostu niezwykle atrakcyjnego dla optoelektroniki materiału, tj. związków GaInP i GaInAlP. Prowadzone są bardzo intensywne prace nad uzyskaniem odpowiednich parametrów luminescencyjnych wymaganych w strukturach laserowych. Rys. 7 przedstawia dyfraktogram GaInP na podłożu GaAs o idealnym dopasowaniu sieci.



Rys. 7. Pomiar metodą dyfrakcji rtg niedopasowania sieci krystalicznych warstwy InGaP i podłoża GaAs.

3.3. ŹRÓDŁA ALTERNATYWNE

Prace nad epitaksją omawianych związków półprzewodnikowych zostały wzbogacone o wstępne próby nad wzrostem ww. materiałów przy użyciu tzw. alternatywnych źródeł fosforu i arsenu (tertiarybutylarsine (TBA) i tertiarybutylphosphine (TBP)). Temat ten zaliczany jest do najbardziej aktualnych zagadnień na świecie z dziedziny epitaksji związków $A^{III}B^V$. Stosując wymienione materiały opracowano technikę wzrostu GaAs, AlGaAs, InP oraz InGaAs. Obecnie, ITME prowadzi badania dotyczące wzrostu InGaAsP z wykorzystaniem TBA i TBP. Godnym podkreślenia jest fakt, że warstwy $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ wyhodowane z użyciem TBA w ITME wykazują ruchliwość Halla jedną z najwyższych spośród do tej pory opublikowanych w literaturze, dotyczą-

cej zastosowania TBA przy wytwarzaniu InGaAs. Porównawcze pomiary hallowskie wykonano w Centrum Badawczym Alcatel SEL w Stuttgarcie:

grubość warstwy = 2 μm

$\mu_{300} = 8883 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $n_{300} = 2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

$\mu_{77} = 72360 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $n_{77} = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

4. WNIOSKI

Powyższe rezultaty wskazują, że przez krótki okres jednego roku opanowano technologię wzrostu MOCVD podstawowych struktur epitaksjalnych GaAs, AlGaAs, InP, InGaAs, InGaAsP, InGaP, InGaAlP; super sieci i wielokrotnych studni kwantowych. Przydatność wykonywanych warstw potwierdzają pierwsze doniesienia dotyczące ich aplikacyjnego wykorzystania. Między innymi w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie wykonano pierwsze struktury lasera impulsowego na bazie QW GaAs/AlGaAs, a w ITME pierwszy tranzystor z dwuwymiarowym gazem elektronowym (HEMT). Wiele płytek z warstwami użyto do badań podstawowych z dziedziny fizyki półprzewodników.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do realizacji budowy Laboratorium Epitaksji, zwłaszcza Komitetowi Badań Naukowych za niezbędną pomoc finansową. Składamy podziękowania zespołowi z Alcatel SEL w Stuttgarcie za niezwykle owocną współpracę, producentowi systemu - firmie Aixtron za niezliczone konsultacje techniczne. Pracownikom ITE Politechniki Wrocławskiej oraz ITE w Warszawie za okazaną pomoc w pomiarach warstw, oraz naturalnie wszystkim kolegom z ITME, bez których pomocy osiągnięcie powyższych rezultatów nie było by możliwe.

SUMMARY

ADVANCED THIN LAYERS TECHNICS

In the paper the works of the Laboratory of Epitaxy was presented. Laboratory specialises in research on the growth of III-V semiconductors thin layers and oxides (YBCO). The results dealing with epitaxial layers parameters of multi-components materials (Ga, In, Al, P, As), hetero-structures, superlattices and multi-quantum layers produced by MOCVD method have been shown.

СОДЕРЖАНИЕ

ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

В работе представлено результаты исследований лаборатории эпитаксий над осаждением тонких плёнок полупроводниковых материалов III и V группы системы Менделеева, и тоже оксидных плёнок (YBCO). Представленные результаты показывают свойства многокомпонентных эпитаксиальных плёнок (Ga, In, Al, P, As), гетероструктур, суперсетии, многократных квантовых ям выращиванных методом MOCVD.