

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

**NOWE TECHNOLOGIE
WYTWARZANIA
ZŁOŻONYCH STRUKTUR
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Maciej BUGAJSKI

**NOWE TECHNOLOGIE
WYTWARZANIA ZŁOŻONYCH STRUKTUR
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

WIESŁAW MARCINIAK (redaktor naczelny), **ANDRZEJ JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **ANDRZEJ JAKUBOWSKI**, **JAN KOWALCZYK**, **ZDZISŁAW LIBRANT**, **BOHDAN PASZKOWSKI**, **ANDRZEJ SZYMAŃSKI**, **ROMUALD WADAS**, **WŁADYSŁAW K. WŁOSIŃSKI**, **ELEONORA JABRZEMSKA** (sekretarz redakcji)

Adres redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa.

tel. 34-86-10 redaktor naczelny
35-30-11 wewn. 105, 456 z-ca redaktora
35-30-11 wewn. 108 sekretarz redakcji

PL ISSN 0208-0066

Od redakcji

Autor opracowania — doc. dr hab. inż. Maciej Bugajski jest pracownikiem Instytutu Technologii Elektronowej, 02-668 Warszawa, al. Lotników 32/46

Maciej BUGAJSKI: "Nowe technologie wytwarzania złożonych struktur półprzewodnikowych"

W pracy dokonano przeglądu nowoczesnych technologii wytwarzania złożonych struktur i przyrządów półprzewodnikowych, których działanie wykorzystuje kwantowe efekty rozmiarowe i osobliwości transportu w dwuwymiarowym gazie elektronowym. W kolejności omówiono: podstawowe typy struktur takie jak jamy kwantowe, supersieci i warstwy inwersyjne na granicy heterozłąc; nowoczesne przyrządy półprzewodnikowe takie jak lasery półprzewodnikowe, tranzystory polowe z dwuwymiarowym gazem elektronowym, heterozłączowe tranzystory bipolarne i specjalne typy fotodiod lawinowych. Dalej omawiane są technologie wytwarzania wymienionych struktur a szczególny nacisk położony jest na epitaksję gazową ze związków metaloorganicznych (MO VPE) i epitaksję z wiązek molekularnych (MBE). Podjęto próbę krytycznej analizy i porównania tych technologii pod względem ich przydatności: w warunkach laboratoryjnych i w produkcji masowej.

Maciej BUGAJSKI: "Novel technologies of manufacturing of semiconductor structures"

Novel technologies of manufacturing of semiconductor structures utilizing quantum size effects and new effects characteristic of the two-dimensional electron gas transport are reviewed.

Discussed are fundamental types of structures such as: quantum wells, superlattices and inversion layers at the heterojunction boundary.

The basic constructions of electronic devices making use of such structures, i.e., semiconductor lasers, two-dimensional electron gas field effect transistors, heterojunction bipolar transistors and special types of avalanche photodiodes are presented. In the second part of the paper the technologies of preparation of such structures are discussed in detail with particular attention paid to metalorganic vapor phase epitaxy (MO VPE) and molecular beam epitaxy (MBE). The critical analysis of both technologies with respect to their usefulness for the laboratory and the mass production is given.

Мацией БУГАЙСКИ "Новые технологии производства сложных полупроводниковых структур"

В работе сделан обзор современных технологий производства сложных полупроводниковых структур и приборов, которых действие основывается на квантовых размерных эффектах и особенности переноса в двумерном электронном газе. По очереди обсуждаются: основные типы структур такие как квантовые ямы, сверхрешетки и инверсионные граничные слои в сложных гетероструктурах; современные полупроводниковые приборы - лазеры и полевые транзисторы с двумерным электронным газом а также специальные типы лавинных фотодиодов и биполярных транзисторов на гетероструктурах. Дальше обсуждаются методы используемые для изготовления вышеуказанных структур при чем особенное внимание обращается на метод эпитаксии из паровой фазы металлоорганических соединений (ЭПФМОС) и метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МПЭ). Предпринято попытку критического анализа и сравнения этих методов с точки зрения их использования в лабораторных условиях и в массовом производстве.

1. WSTĘP

Jeszcze do niedawna studnie kwantowe i supersieci były tylko ilustracją podstawowych zasad mechaniki kwantowej goszczącą na pierwszych stronach podręczników z tej dziedziny. Obecnie nowe technologie wzrostu związków półprzewodnikowych takie jak epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) i epitaksja gazowa ze związków metaloorganicznych (MO VPE) nie tylko urzeczywistniły teoretyczne konstrukcje fizyki kwantowej ale i otworzyły nowe nie znane dotychczas obszary możliwości hodowania kryształów i struktur warstwowych o dowolnie kształtowanych własnościach.

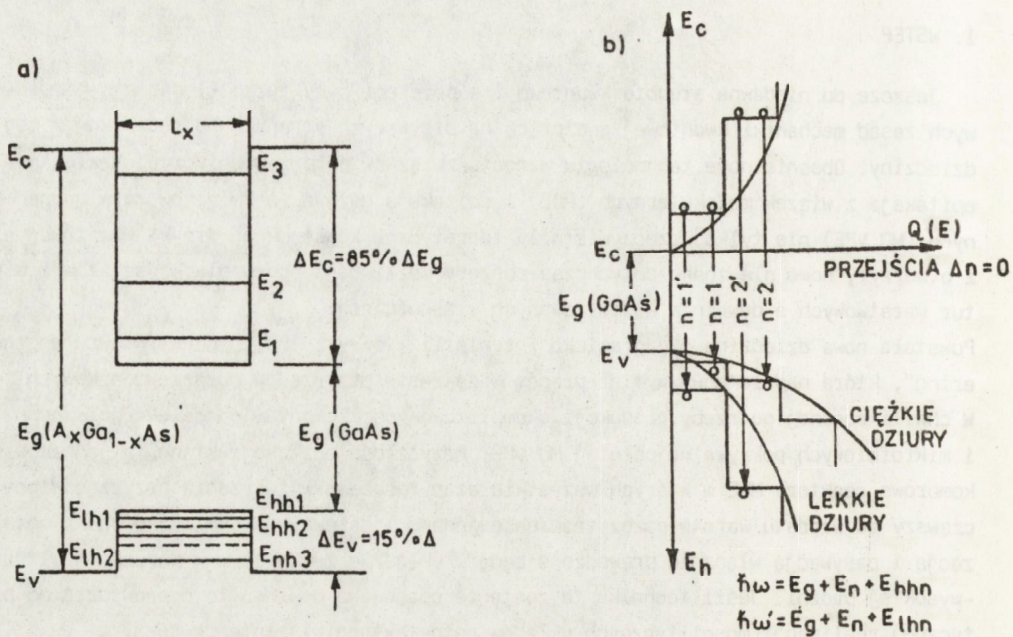
Powstała nowa dziedzina z pogranicza inżynierii i fizyki tzw. "band-structure engineering", która nadała nowy wymiar pracom w zakresie przyrządów półprzewodnikowych. W chwili obecnej potrzeby produkcji skomplikowanych elementów optoelektronicznych i mikrofalowych pokrywa najpełniej MO VPE. Przyszłość epitaksji stanowią jednak wielokomorowe reaktory MBE w których wszystkie etapy procesu wytwarzania przyrządów począwszy od wzrostu warstw przez trawienie jonowe i selektywne domieszkowanie z metalizacją i pasywacją włącznie prowadzone będą w układzie zamkniętym w warunkach ultrawysokiej próżni. Jeśli technika ta zostanie opanowana powinno to doprowadzić do praktycznej realizacji monolitycznych układów optoelektroniki zintegrowanej.

Wbrew powszechnie panującemu przekonaniu problemy natury technologicznej nie są jedynymi jakie napotyka się w procesie miniaturyzacji elementów półprzewodnikowych. Niezwykle istotne jest to, że o działaniu zminiaturyzowanych przyrządów decydują nowe jakościowo zjawiska fizyczne. Zjawiska te w przeważającej mierze opierają się na anomaliiach ruchu elektronów wynikających z odmiennych niż w przypadku kryształu objętościowego warunków brzegowych oraz kwantowych efektów rozmiarowych. Zjawiska te są z natury rzeczy efektami kwantowymi co stwarza podstawę do wyodrębnienia nowej klasy przyrządów. Przyrządy te niezależnie od pełnionych funkcji (laser, fotodetektor czy tranzystor polowy) wyróżniają się tym, że prawa rządzące ich działaniem mają charakter kwantowy a nośniki ładunku w obszarach czynnych tych przyrządów zachowują się jak dwuwymiarowy gaz elektronowy.

Dwuwymiarowe systemy elektronowe rozpatrywane w niniejszej pracy należą do klasy dynamicznie dwuwymiarowych układów tj. takich, w których ruch elektronów w dwóch wymiarach (x , y) jest klasyczny natomiast w kierunku $[z]$ prostopadłym do płaszczyzny (x , y) skwantowany. Taka sytuacja geometryczna realizowana jest w supercienkich heterostrukturach (tzw. jamach kwantowych i supersieciach) oraz w warstwach inwersyjnych na międzypowierzchniach.

2. PODSTAWOWE TYPY STRUKTUR PRZEJAWIAJĄCYCH WŁASNOŚCI KWANTOWE

Jeśli grubość obszaru z węższą przerwą energetyczną w supercienkiej, podwójnej heterostrukturze jest rzędu długości fali de Broglie nośników, ruch w kierunku prostopadłym do heterostruktury staje się skwantowany. Elektrony i dziury mogą być traktowane jako poruszające się w jednowymiarowej prostokątnej jamie potencjału [1] (patrz rys. 1a).



Rys. 1 Struktura energetyczna (a), zależności dyspersyjne i gęstość stanów elektronowych i dziurowych (b) w przypadku pojedynczej jamy potencjału

W przypadku gdy jama potencjału jest nieskończenie głęboka ($V = \infty$), równanie Schrodingera i jego rozwiązania mają postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \phi}{dz^2} = E \phi \quad (1)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ \frac{n\pi}{L_z} \right\}^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

$$E_n(k_{||}) = E_n + \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*} \quad (3)$$

gdzie E i ϕ oznaczają energię i funkcję falową elektronu, n numeruje stany kwantowe w jamie a $k_{||}$ jest wektorem falowym w płaszczyźnie jamy. Pozostałe oznaczenia mają standardowe znaczenie. Zależność (2) pokazuje, że energia cząstki w takiej jamie potencjału może przybierać jedynie ściśle określone, dyskretne wartości. Wyrażenie (3) mówi natomiast, że ruch elektronu w płaszczyźnie heterostruktury jest klasyczny a zależność dyspersyjna $E(k_{||})$ analogiczna jak w przypadku kryształu objętościowego. Założenie $V = \infty$ oznacza niepenetrowalność ścian jamy i wymaga by ϕ_n było równe zero na ich po-

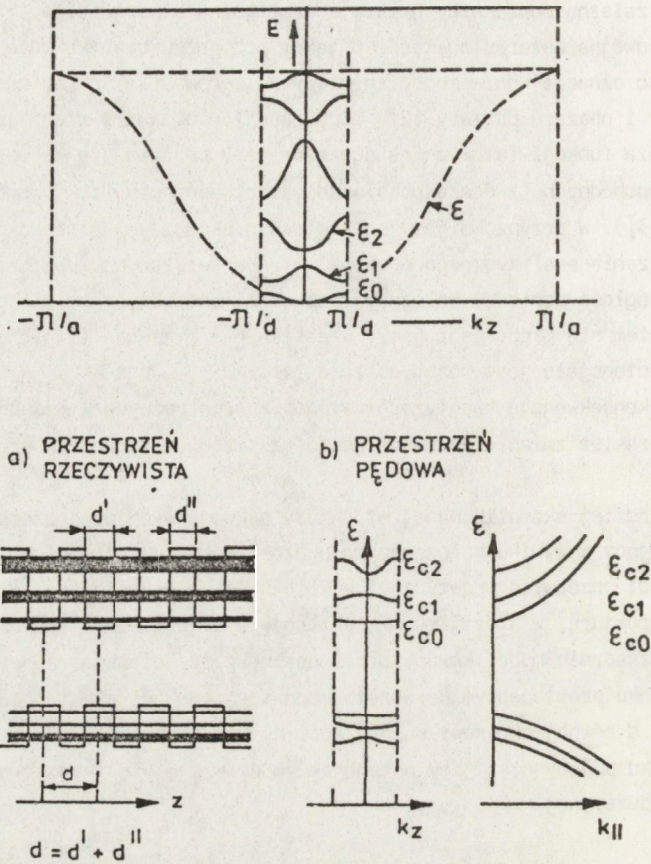
wierzchni. W rzeczywistości jama potencjału w której znajduje się cząstka ma głębokość skończoną, zależną od różnicy przerw energetycznych materiałów, z których wytworzona jest podwójna heterostruktura. W takim przypadku cząstka może tunelować w głąb bariery co oznacza konieczność rozwiązywania równania Schrodingera oddzielnie dla obszaru jamy i obszaru bariery [2]. Modyfikacji ulegają również warunki brzegowe. W miejsce znikania funkcji falowych na ścianach jamy pojawia się warunek ciągłości ich pierwszych pochodnych (z dokładnością do odwrotności mas efektywnych w odpowiednich obszarach [3]). W przypadku jamy potencjału o skończonej głębokości nie można już podać rozwiązania analitycznego problemu stanów związanych. Obliczenia numeryczne wykazują, że odległość pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi i ich liczba, maleją ze zmniejszaniem się głębokości jamy, ale stan $n = 1$ zawsze istnieje jeśli tylko głębokość jamy potencjału jest różna od zera [4].

Bezpośrednią konsekwencją kwantyzacji stanów energetycznych w jamach potencjału jest skokowy charakter zmian efektywnej gęstości stanów w funkcji energii (patrz rys. 1b).

Przykładem bardziej skomplikowanej struktury o kwantowych własnościach jest tzw. supersieć powstająca w wyniku nałożenia na podłoże sekwencji cienkich warstw o różniącej się szerokości przerwy energetycznej w kolejności naprzemiennej. W rezultacie otrzymuje się strukturę, w której ruch elektronów w płaszczyźnie równoległej do warstw jest jedynie nieznacznie modyfikowany przez periodyczny potencjał supersieci, podczas gdy ruch w kierunku prostopadłym do warstw odpowiada ruchowi elektronów w kryształie o periodyczności d równej okresowi supersieci. Dyskretne poziomy energetyczne obserwowane w przypadku pojedynczej jamy potencjału poszerzają się teraz tworząc pasma o zależności dyspersyjnej

$$E_n(k) = E_n(k) + V_n \cos k_z d \quad k_z < \pi/d \quad (4)$$

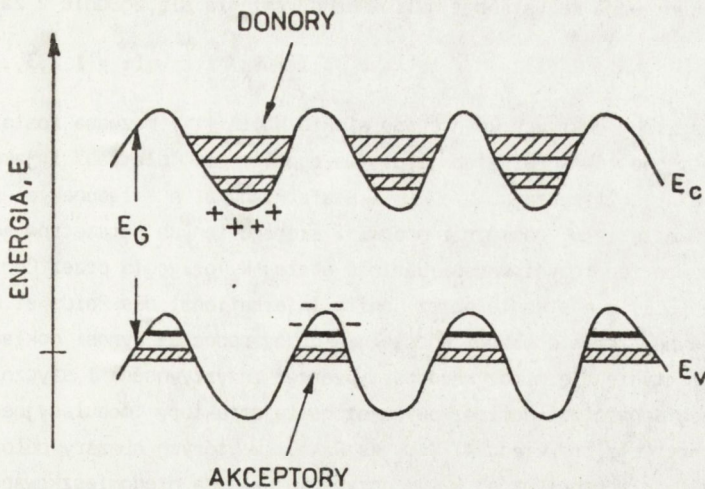
gdzie V_n jest szerokością n -tego pasma supersieci a k_z jest wektorem falowym w kierunku prostopadłym do warstw supersieci. Struktura energetyczna i zależności dyspersyjne dla typowej supersieci z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ przedstawione są na rys. 2 [5]. Najbardziej interesującą cechą tego typu struktur jest możliwość programowania przeszerzających zmian potencjału poprzez dobór grubości poszczególnych warstw oraz zmiany składu barier z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Wykorzystując inne rodzaje materiałów półprzewodnikowych np. InAs i GaSb [6] można otrzymać supersieci o własnościach jeszcze bardziej osobliwych niż omawiane wyżej. Na skutek tego, że krawędź pasma przewodnictwa InAs mierzona od poziomu próżni, leży około 0,15 eV poniżej krawędzi pasma walencyjnego GaSb supersieć takiego rodzaju pomimo, iż wytworzona jest z materiałów półprzewodnikowych, wykazuje dla pewnych grubości warstw własności metaliczne [7]. Przejście ze stanu przewodzenia półprzewodnikowego do stanu przewodzenia metalicznego można w takich supersieciach uzyskać również przy pomocy stałego pola magnetycznego, które rozszczepia podpasma elektronowe i dziurowe supersieci na poziomy Landaua. Wpływ pola magnetycznego na stany energetyczne w jamach kwantowych okazuje się być znacznie większy niż ten, który obserwowany jest dla materiału objętościowego [8] i silnie zależy od grubości jamy.



Rys. 2. Struktura energetyczna i zależności dyspersyjne w przypadku supersieci

Możliwe również jest wytwarzanie supersieci, w których regularne zmiany składu bądź rodzaju materiału półprzewodnikowego zastąpione zostają regularnymi zmianami koncentracji domieszek. Idea takiej supersieci pochodzi od Esakiego [9] i Dohlera [10, 11].

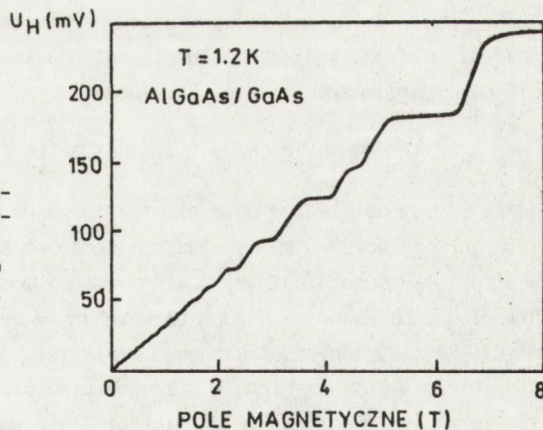
Regularny potencjał supersieci domieszkowej, zwanej również supersiecią NIPI, jest w całości indukowany poprzez zmiany ładunku przestrzennego. Zaletą supersieci domieszkowych jest to, że w ich przypadku mamy do czynienia z materiałem jednorodnym kompozycyjnie a więc pozbawionym niedogodności wynikających na przykład z istnienia dyslokacji niedopasowania na międzypowierzchniach pomiędzy różnymi materiałami tworzącymi supersieć. Diagram pasmowy supersieci NIPI przedstawiony jest na rys. 3. Z kolei wprowadzenie modulacji domieszkowania w klasycznych supersieciach kompozycyjnych z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ umożliwiło obserwację nowych zjawisk, takich jak kwantowy efekt Halla [12] i anormalny wzrost ruchliwości elektronów tworzących dwuwymiarowy gaz elektronowy w warstwie inwersyjnej na granicy heterozłącza [13]. Kwantowy efekt Halla jest



Rys. 3 Struktura energetyczna supersieci domieszkowej typu NIPI

zjawiskiem obserwowanym w pomiarach efektu Halla dla dwuwymiarowego gazu elektronowego w silnych polach magnetycznych i niskich temperaturach. W praktyce wymaga to takiego przyrządu jak krzemowy MOSFET czy heterozłącze $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ o standardowej geometrii próbki stosowanej w pomiarach efektu Halla.

Przyłożone pola magnetyczne muszą być rzędu 10 tesli a temperatura około 1 K. W takich warunkach gaz elektronowy jest całkowicie skwantowany i dla ustalonego prądu I (typowo 10-30 μA) płynącego przez przyrząd na krzywej ilustrującej wartości napięcia Halla U_H w funkcji napięcia bramki dla przypadku MOSFETA czy U_H w funkcji natężenia pola magnetycznego B dla heterostruktury obserwuje się charakterystyczne "plateau", obszary stałego U_H niezależnego od napięcia bramki czy B (patrz rys. 4).



Rys. 4 Wykres napięcia Halla U_H w funkcji pola magnetycznego dla heterozłączonego przyrządu z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ wykazującego kwantowy efekt Halla przy pracy w temperaturze 1,2 K ($I=25 \mu\text{A}$). Widoczne wyraźnie obszary stałej rezystywności posłużyć mogą dla określenia wzorca Ohma

Wówczas to skwantowana rezystancja hallowska R_H zmienia się zgodnie z zależnością:

$$R_H(i) = h / ie^2 = U_H / I = R_K / i \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (5)$$

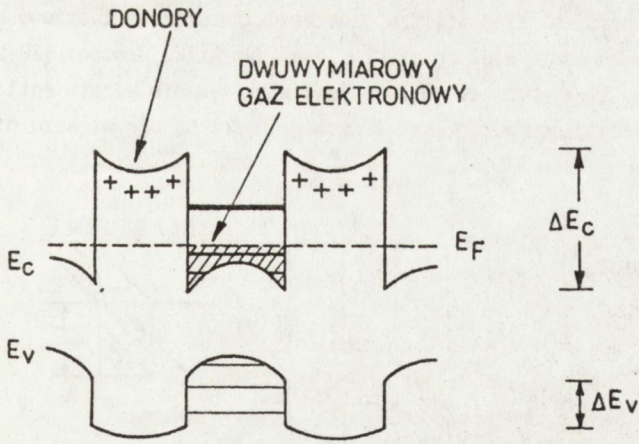
Stała R_K od nazwiska odkrywcy kwantowego efektu Halla [14] nazwana została stałą von Klitzinga. Jest ona równa rezystancji pierwszego ($i = 1$) "plateau" i jako będąca ilorzem dwóch stałych fizycznych h/e^2 (h - stała Plancka, e - ładunek elementarny) niezależnym od materiału, geometrii próbki i szeregu innych parametrów jest idealnym kandydatem na wzorzec rezystywności. Wartość stałej R_H przyjęta przez Comité Consultatif d'Electricité (CCE) a następnie przez Comité International des Poids et Mesures (CIPM) w roku 1988 na podstawie pomiarów specjalnej grupy roboczej wynosi dokładnie 258121.807Ω i stanie się międzynarodowym wzorcem rezystywności 1 stycznia 1990 r. [15].

Osobną klasę supercieci domieszkowych stanowią struktury modulacyjne tj. wielowarstwowe struktury (dla przykładu $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$) w których obszary półprzewodnika o węższej przerwie energetycznej w tym przypadku GaAs są niedomieszkowane a obszary $Al_xGa_{1-x}As$ są typu n [16]. Jeśli powinowactwo elektronowe materiału z mniejszą przerwą energetyczną jest większe niż powinowactwo elektronowe materiału z większą przerwą energetyczną (co ma miejsce w przypadku GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$) elektrony z domieszkowanych obszarów o szerszej przerwie energetycznej przemieszczają się do obszarów wąskoprzewodowych. Tym samym ma miejsce przestrzenna separacja elektronów od macierzystych atomów domieszek. Rys. 5 przedstawia diagram energetyczny supersieci modulacyjnej. Ze względu na przestrzenną separację ładunku na granicach heterozłącza pojawia się zagęszczenie pasm. Przestrzenna separacja elektronów i jonów domieszkowych prowadzi do istotnej redukcji rozpraszania, a co za tym idzie do wzrostu ruchliwości elektronów poruszających się w płaszczyźnie supersieci. Ruchliwości te w niskich temperaturach mogą przekraczać $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

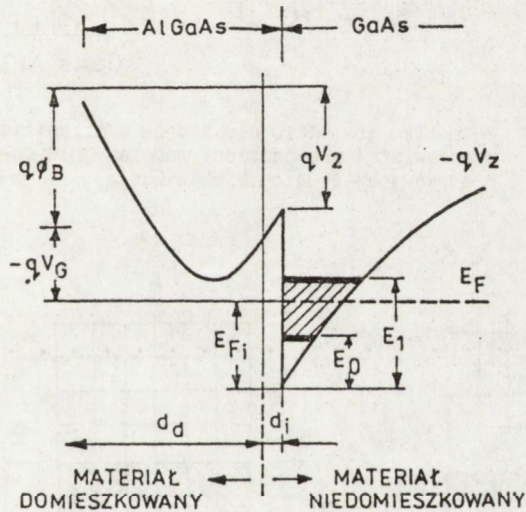
Występowanie efektu przestrzennej separacji elektronów i macierzystych jonów domieszkowych nie ogranicza się tylko do przypadku supersieci. Można go uzyskać również w selektywnie domieszkowanym pojedynczym heterozłączu powstałym na granicy niedomieszkowanego GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ typu n (patrz rys. 6). W celu dalszej redukcji Coulombowskiego rozpraszania elektronów na jonach domieszek, pomiędzy domieszkowaną warstwą $Al_xGa_{1-x}As$ a GaAs umieszcza się cienką (20 do 200 Å) niedomieszkowaną warstwą $Al_xGa_{1-x}As$. Jama kwantowa powstająca na granicy heterozłącza z dobrym przybliżeniem opisana może być trójkątną studnią potencjału [17] a wartości energii dla dozwolonych stanów elektronowych dane są zależnością:

$$E_n = (\hbar/2m)^{1/2} \left(\frac{3}{2} \pi q E \right)^{2/3} \left(n + \frac{3}{4} \right)^{2/3} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

gdzie E jest natężeniem pola elektrycznego na międzypowierzchni heterozłącza. Domieszkowanie modulacyjne jest skutecznym sposobem zwiększenia ruchliwości nośników ładunku. W strukturze supersieciowej domieszkowanej modulacyjnie można również wywołać odwrotny przepływ elektronów; z niedomieszkowanych warstw GaAs do domieszkowanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ zubożonych elektronowo [18] [19]. Uzyskuje się to przez wzbudzenie znajdujących się w GaAs elektronów przewodnictwa przy pomocy silnego pola elektrycznego skierowanego równoległe do granic rozdzielu warstw supersieci tak by stały się one elektronami gorącymi o energii <http://rcsin.org.pl> wyższej od krawędzi pasma przewodnictwa $Al_xGa_{1-x}As$.



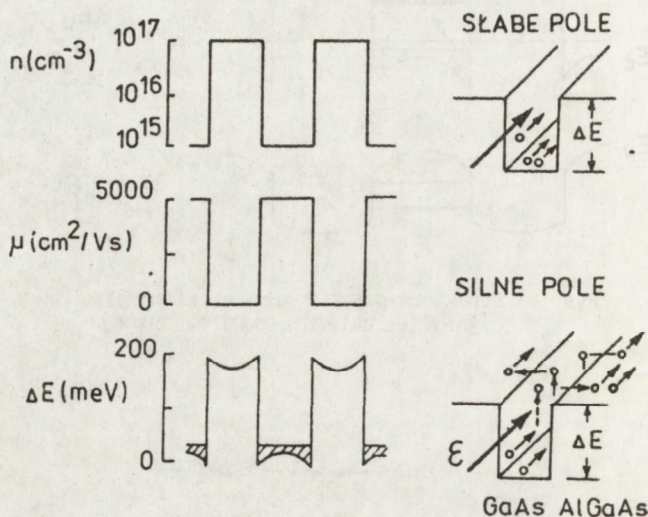
Rys. 5 Struktura pasmowa supersieci modulatoryjnej (selektywnie domieszkowanej)



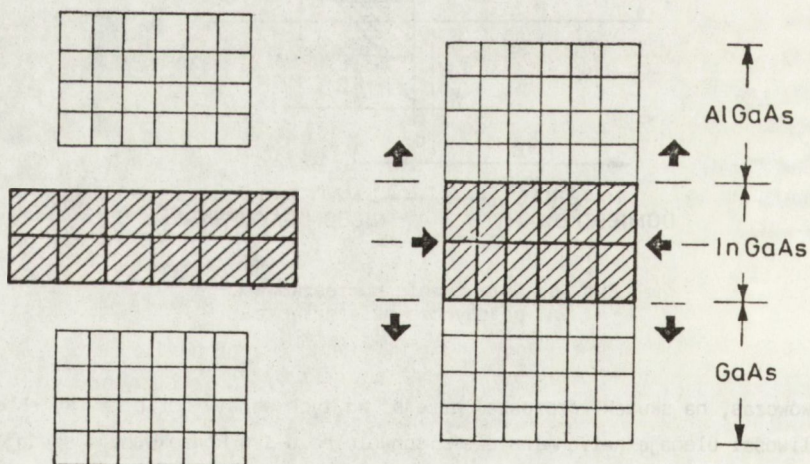
Rys. 6 Selektywnie domieszkowane pojedyncze heterozłącze

Mogą one wówczas, na skutek rozprożeń przejść do tych warstw gdzie na skutek mniejszej ruchliwości ulegają natychmiastowemu spowolnieniu i w konsekwencji spadają z powrotem do obszaru GaAs. Efekt ten ma charakter oscylacyjny przy czym w odróżnieniu od klasycznego efektu Gunna mamy tu do czynienia z transferem elektronów w przestrzeni rzeczywistej a nie przestrzeni pędowej. Zjawisko to zilustrowane jest schematycznie na rys. 7.

Nową klasę supersieci stanowią tzw. supersieci naprężone tworzone z materiałów o znacznym niedopasowaniu stałych sieci sięgającym kilku procent [20-22]. Nawet przy tak dużej różnicy stałych sieci możliwe jest otrzymywanie warstw epitaksjalnych o zadowalającej jakości, pod warunkiem, że ich grubości są nie większe niż około 100 Å.



Rys. 7 Mechanizm transferu elektronów w przestrzeni rzeczywistej w supersieci modulacyjnie domieszkowanej (analog efektu Gunna)



Rys. 8 Przykładowa deformacja sieci w heteroepitaksji warstw naprężonych. Aby mogła nastąpić relaksacja naprężeń, centralna warstwa InGaAs ściskana jest w płaszczyźnie heterozłącza i rozciągana w kierunku wzrostu.

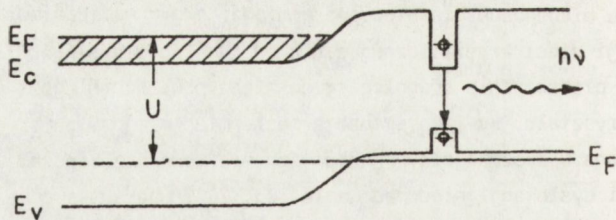
W takim przypadku niedopasowanie sieciowe pomiędzy dwoma materiałami prowadzi do elastycznej deformacji sieci krystalicznej a nie do generacji dyslokacji niedopasowania. Parametr sieci w płaszczyźnie równoległej do międzypowierzchni jest wówczas stały na całej grubości kryształu. By taka sytuacja mogła mieć miejsce sumaryczna energia naprężeń nagromadzona w poszczególnych warstwach nie może przekraczać wartości krytycznej dla generacji dyslokacji niedopasowania [23, 24]. Charakter odkształceń sieci krystalicznej w przypadku heteroepitaksji naprężonych warstw ilustruje rys. 8. Rezultatem naprężeń w warstwach jest modyfikacja struktury pasmowej materiału poszczególnych warstw. Naprężenia ściskające prowadzą do wzrostu szerokości przerwy energetycznej podczas gdy naprężenia rozciągające zmniejszają szerokość przerwy energetycznej [25]. Obecność silnych naprężeń w tego rodzaju supersieciach wpływa nie tylko na strukturę elektronową materiałów ale również na ich właściwości strukturalne i w do-tychczas nie w pełni zbadany sposób na ich stabilność (mechaniczną i termodynamiczną). Heterostruktu-ry z materiałów niedopasowanych sieciowo są bardzo obiecujące z perspektywy współczesnej inżynierii materiałowej i to nie tylko przez proste zwielokrotnienie możliwych kombinacji związków półprzewodnikowych wykorzystywanych do wytwarzania tego rodzaju struktur ale w równym lub być może nawet większym stopniu ze względu na ich specyficzne właściwości pasma walencyjnego otwierające drogę do nowych zastosowań [25]. Nie ulega wątpliwości, że ten obszar badań jest ciągle bardzo interesujący pod względem poznawczym i praktycznym [26].

Materiały charakteryzujące się silną, nasycalną absorpcją są idealnymi kandydatami na przełączniki optyczne i optyczne elementy optyczne. Te charakterystyczne własności są udziałem między innymi linii ekscytonowych w objętościowym GaAs dla których zaobserwowano pierwszy praktyczny przypadek bistabilności optycznej w ciele stałym [27]. Niskotemperaturowa bistabilność natężenia przepuszczanej wiązki światła była rezultatem nasycania się absorpcji ekscytonowej. Powtórzenie tego efektu w temperaturze pokojowej w objętościowym GaAs było niemożliwe ze względu na dysocjację ekscytonów w tej temperaturze. W jamach kwantowych to fundamentalne ograniczenie przestaje obowiązywać. Ze względu na dwuwymiarowe ograniczenie elektronów i dziur przejścia ekscytonowe są wysoce prawdopodobne w całym zakresie temperatur włącznie z temperaturą pokojową [28-31].

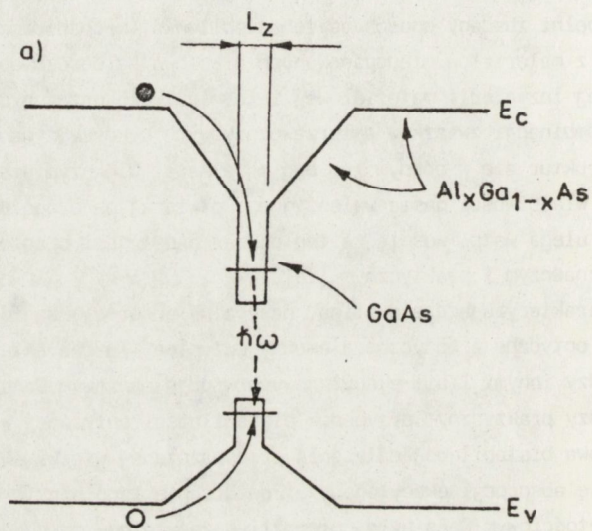
3. PRZYRZĄDY PÓŁPRZEWODNIKOWE Z KWANTOWYMI OBSZARAMI CZYNNYMI

3.1. Lasery półprzewodnikowe z kwantowym obszarem czynnym

Konstrukcja laserów z kwantowym obszarem czynnym narzuca bardzo ostre wymagania na technologię struktur, która musi umożliwiać kontrolowany wzrost bardzo cienkich, skokowych i wolnych od defektów na międzypowierzchniach, heterostruktur. Przykładowa struktura lasera z kwantowym obszarem czynnym przedstawiona jest na rys. 9. W takiej uproszczonej strukturze już przy grubościach obszaru czynnego $\sim 100 \text{ \AA}$ uzyskanie akcji laserowej staje się utrudnione a przy dalszym zmniejszaniu grubości wręcz niemożliwe. Przyczyną tego jest nieefektywność rozpraszania elektronów uniemożliwiająca ich termalizację do stanu podstawowego jamy potencjału. Dla uniknięcia tej niedogod-



Rys. 9 Uproszczone diagram pasmowy lasera z kwantowym obszarem czynnym



Rys. 10 Lasery GRIN-SCH (GRaded Index - Separate Confinement Heterostructure)

<http://rcin.org.pl>

ności opracowano specjalne konstrukcje laserów tzw. struktury GRIN (GRAded INdex) [32, 33] przedstawione na rys. 10. Pole elektryczne wbudowane w taką strukturę dzięki obecności gradientu przerwy energetycznej umożliwia niemal 100% sprawność wychwytu elektronów przez jamę potencjału o grubości nie przekraczającej zwykle 100 \AA , pełniącą rolę obszaru czynnego lasera. Natomiast promieniowanie generowane przez laser rozchodzi się w znacznie szerszym (rzędu $0,5 \text{ \mu m}$) obszarze półprzewodnika pełniącym rolę falowodu co zapewnia odpowiednie własności kierunkowe wiązki lasera. W tym sensie struktura GRIN może być traktowana jako typowa struktura z przestrzennie rozseparowanym ograniczeniem optycznym i elektrycznym (SCH - Separate Confinement Heterostructure). Taka konstrukcja lasera pozwoliła na uzyskanie 90% przyrostowej sprawności kwantowej akcji laserowej w temperaturze 300 K, w laserach na bazie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. W praktyce oznacza to możliwość uzyskania wiązki promieniowania laserowego o mocy kilkunastu mW przy prądzie zasilania rzędu kilkunastu mA i napięciu polaryzacji złącza $U_B \approx 1,5 \text{ V}$. Dla przykładu, typowe prądy zasilania diod elektroluminescencyjnych z GaAs przy tych samych napięciach są porównywalne do prądów zasilania wyżej wymienionych laserów.

3.2. Tranzystory polowe z dwuwymiarowym gazem elektronowym (HEMT)

Możliwość separacji nośników od jonów domieszek w heterostrukturach z modulacją domieszkowania, prowadząca do anomalnie wysokich ruchliwości elektronów ($\mu_e > 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ w niskich temperaturach [34]) pozwoliła na wytworzenie super szybkich tranzystorów polowych [35, 36].

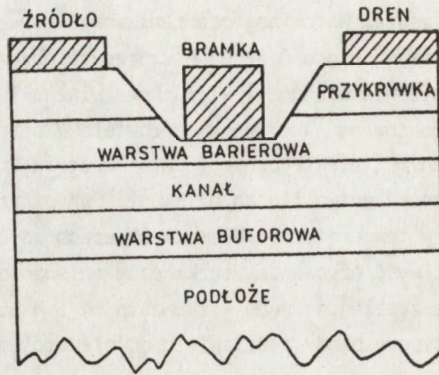
Ten nowy rodzaj tranzystorów, który narodził się na początku lat osiemdziesiątych, równolegle w kilku laboratoriach na świecie jest do tej pory najszybszym przyrządem w swojej klasie. Czasy przełączania osiągane za jego pomocą tylko nieznacznie przekraczają 10 ps; może on również pracować w układzie wzmacniacza analogowego przy częstotliwościach do 60 GHz [37]. Tranzystory te znane są pod nazwą HEMT (high-electron-mobility-transistor) lub MODFET (modulation doped field effect transistor). Spotyka się również termin TEGFET (two-dimensional-electron gas FET) używany głównie w Europie. Mówiąc najogólniej przyrząd składa się z domieszkowanej warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ umieszczonej bezpośrednio na niedomieszkowanej strukturze tranzystora polowego z GaAs. Rys. 11 przedstawia schematycznie struktury HEMT wykonane z różnych materiałów i porównuje je z klasyczną już strukturą GaAs MESFET. Dwuwymiarowy gaz elektronowy o superwysokiej ruchliwości tworzy się na granicy pomiędzy warstwą barierową a kanałem po stronie tego ostatniego. Topologię eksperymentalnego MODFETA opracowanego na University of Illinois pokazuje rys. 12. Charakterystyczną cechą tej konstrukcji jest bramka o długości 1 \mu m i szerokości 300 \mu m i ulokowane centralnie, pomiędzy przestrzennie rozseparowanymi elektrodami źródła, pole kontaktowe bramki co wpływa na znaczne obniżenie jej rezystancji.

HEMT czy inaczej mówiąc MODFET to przykład, że we współczesnej elektronice postęp ma miejsce nie dzięki pojedynczym wielkim odkryciom a raczej jest skutkiem systematycznych wysiłków dokonujących się równolegle w wielu laboratoriach na świecie.

STRUKTURA TRANZYSTORA POLOWEGO FET

GaAs
MESFET

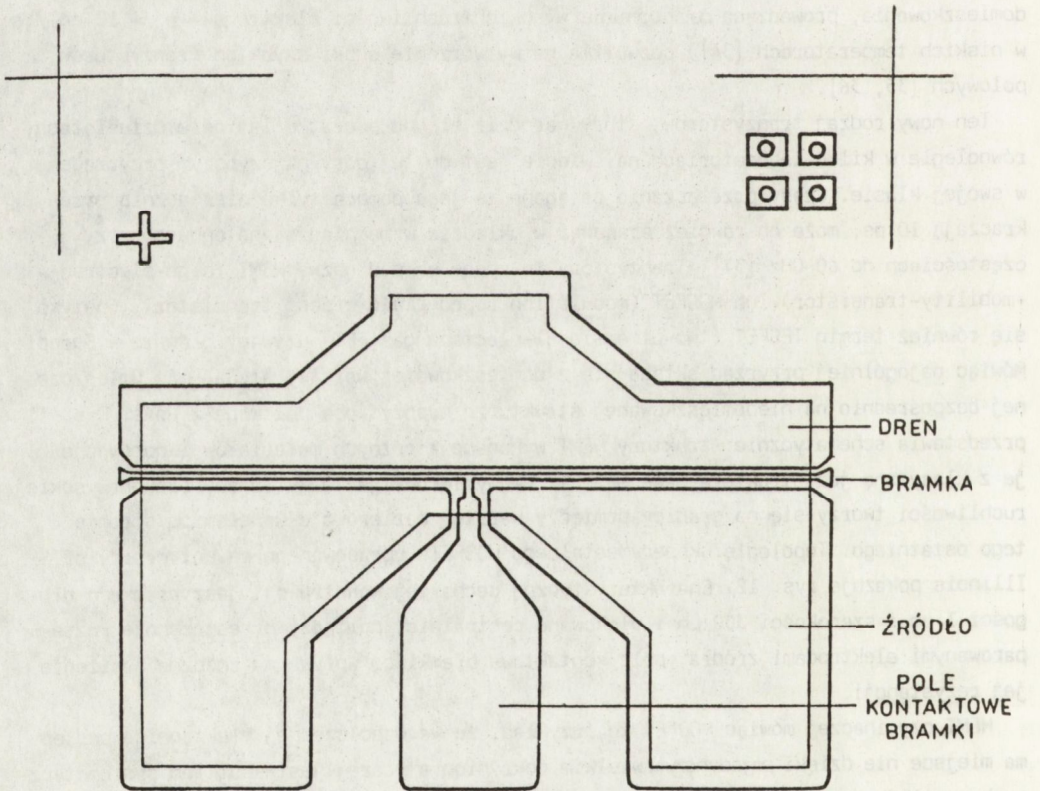
N⁺GaAs
N GaAs
N⁺GaAs
P GaAs
SI GaAs



AlGaAs
HEMT

N⁺GaAs
N⁺Al_{0.3}Ga_{0.7}As
P GaAs
P GaAs
SI GaAs

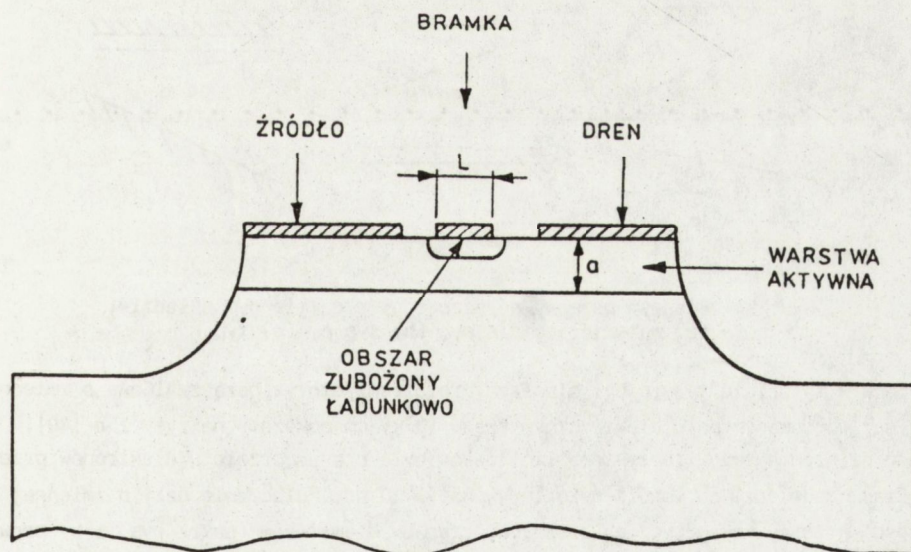
Rys. 11 Porównanie różnych struktur tranzystorów polowych na bazie GaAs (MESFET i HEMT)



Rys. 12 Topologia eksperymentalnego tranzystora typu MODFET z GaAs

<http://rcin.org.pl>

Idea super szybkich tranzystorów polowych wywodzi się bezpośrednio z pionierskich prac Leo Esakiego i Raya Tsu z IBM Thomas J. Watson Research Center w Yorktown Heights NY, którzy zauważyli, że elektrony po przejściu z domieszkowanego obszaru AlGaAs do niedomieszkowanego GaAs mogą uzyskiwać znaczne ruchliwości. Pracując niezależnie od nich Raymond Dingle, Horst Stormer i Arthur Gossard z Bell Laboratories w Murray Hill NJ w 1978 r. zademonstrowali powyższy efekt praktycznie. Prace nad tranzystorami typu HEMT prowadzono również na University of Illinois w Rockwell Int. Corp. w Fujitsu Ltd. w Japonii we francuskiej firmie Thomson CSF i University of Duisburg w Niemczech Zachodnich. Prace te motywowane były nie tylko wyjątkową szybkością działania tych przyrządów ale i innymi ich zaletami takimi jak: niski pobór mocy i względna łatwość wytwarzania. Tranzystory typu HEMT (MODFET) pod każdym względem przewyższają takie konstrukcje jak tranzystory bipolarne, MESFETy z GaAs czy MOSFETy (zarówno NMOS jak i CMOS) krzemowe. MODFETy mają również duży potencjał w zakresie integracji. Potencjalnie możliwe jest ich skalowanie do minimalnych rozmiarów rzędu 0,1-0,2 μm w płaszczyźnie struktury. W porównaniu jednak do technologii krzemowych technologie oparte o GaAs są ciągle na początkowym etapie rozwoju. W chwili obecnej praktycznie całość produkcji układów scalonych z GaAs wytwarzana jest w technologii MESFET nie wymagającej wzrostu warstw epitaksjalnych (patrz rys. 13) przy pomocy bezpośredniej implantacji jonów do półzolacyjnego podłoża [38].



Rys. 13 Tranzystor typu MESFET z GaAs

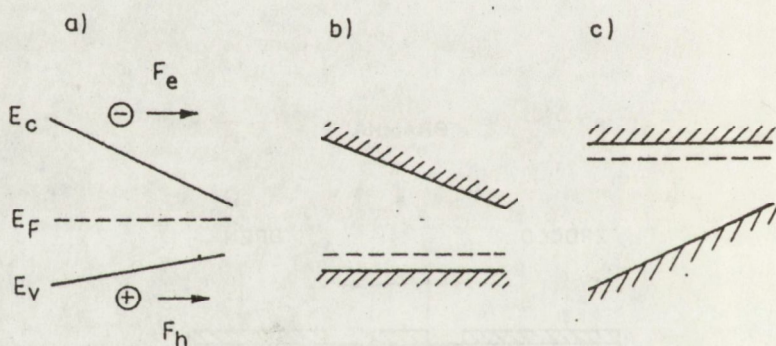
3.3. Heterozłączone tranzystory bipolarne (HBT) i bipolarne tranzystory tunelowe (RTBT)

Wbudowane pola elektryczne odgrywają bardzo ważną rolę w przyrządach półprzewodnikowych. Prowadzą one do wzrostu prędkości nośników mniejszościowych, które w takim wypadku poruszają się nie na skutek stosunkowo wolnej dyfuzji a dzięki unoszeniu w polu. Najprostszym sposobem wytworzenia takiego stałego pola elektrycznego jest ciągła zmiana szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika. W rezultacie, na elektrony i dziury działa pole o natężeniu,

$$F_e = - dE_c/dz \quad (8)$$

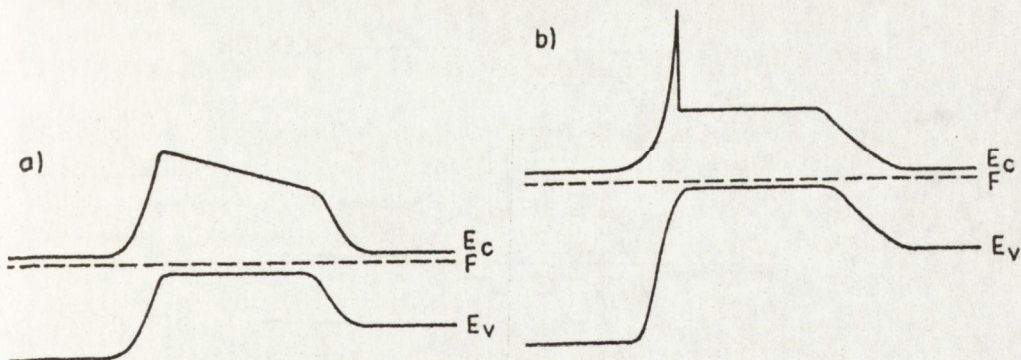
$$F_h = + dE_v/dz \quad (9)$$

gdzie $E_c(z)$ i $E_v(z)$ są krawędziami pasma przewodnictwa i walencyjnego. W zależności od tego czy materiał jest samoistny czy domieszkowany pole to działa na oba rodzaje nośników lub tylko na jeden z nich (zależnie od typu przewodnictwa materiału). Efekt ten zilustrowany jest na rys. 14. Prócz tego w strukturach o zmieniającej się przerwie energetycznej pojawia się dodatkowe pole elektryczne wynikające ze zmian masy efektywnej nośników ze składem $Al_xGa_{1-x}As$ [39]. Tak długo jednak jak poruszamy się w obszarze składów, którym odpowiada prosta przerwa ten ostatni efekt jest pomijalny w mniej dokładnych analizach. Pierwszym przyrządem wykorzystującym zwiększoną prędkość



Rys. 14 Diagram pasmowy półprzewodnika o zmiennym składzie; (a) materiał samoistny, (b) typ p, (c) typ n

elektronów w materiale typu p był bipolarny fototranzystor z bazą z AlGaAs o zmiennym składzie i wbudowanym polu elektrycznym rzędu 10^4 kV/cm pokazany na rys. 15a [40]. Szybkość działania tego tranzystora limitowana była czasem przelotu elektronów przez bazę. Czas odpowiedzi na impuls świetlny wynosił 20 ps. Połączenie bazy o zmiennej szerokości przerwy energetycznej z szerokoprzerwowym emiterem (patrz rys. 15b) prowadzi do uzyskania tranzystora w którym czas przelotu elektronów przez bazę ulega dodatkowemu skróceniu na skutek efektu balistycznego wstrzykiwania nośników z dużą prędkością początkową wynikającą z nieciągłości pasma przewodnictwa na granicy emiter-baza

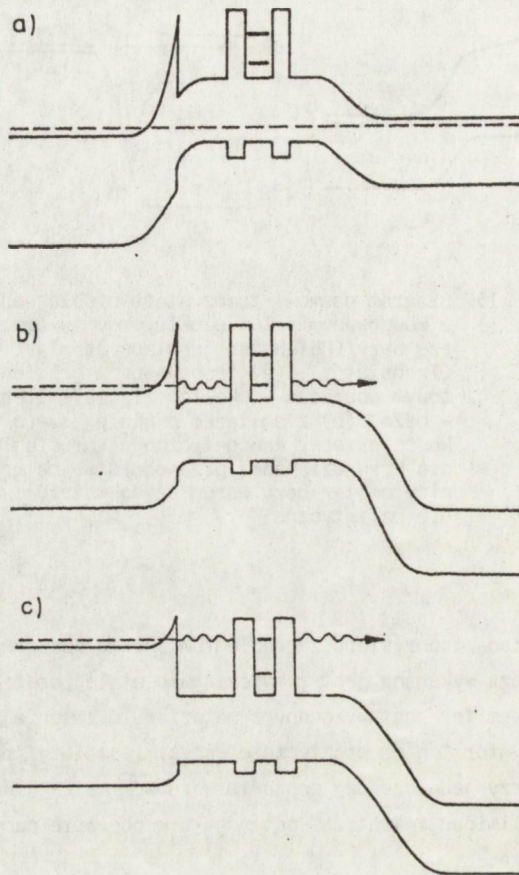


Rys. 15 Diagram pasmowy tranzystora bipolarnego z wbudowanym polem elektrycznym w obszarze bazy (HBT-Heterojunction Bipolar Transistor); (a) tranzystor z gradientowym obszarem w okolicy złącza emiter - baza, (b) z emiterem o stałej szerokości przerwy energetycznej i nieciągłością krawędzi pasma przewodnictwa na granicy emiter-baza warunkującą wstrzykiwanie balistyczne

[40, 41]. Inną odmianą tranzystora z gradientem składu poszczególnych warstw jest przyrząd w którym baza wykonana jest z materiału o stałej szerokości przerwy energetycznej podczas gdy emiter jest wykonany z materiału o zmieniającej się szerokości przerwy [41]. Tranzystor ten ma praktycznie wszystkie zalety tranzystora z emiterem szerokoprzerwowym przy jednoczesnej poprawie warunków wstrzykiwania elektronów do obszaru bazy dzięki eliminacji "ostrza" potencjału w obszarze pasma przewodnictwa na granicy emiter - baza.

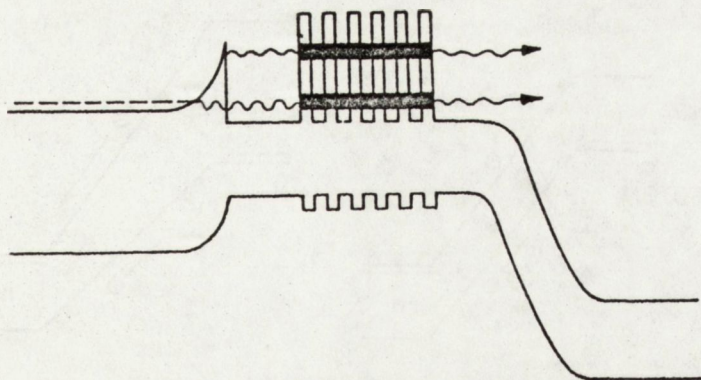
Nową interesującą klasę tranzystorów bipolarnych stanowią przyrządy działające w oparciu o zjawisko rezonansowego tunelowania (RT-Resonant Tunneling). Przykładem takiego przyrządu jest "dwubarierowy" tranzystor przedstawiony na rys. 16 [43], w którym struktura barierowa wbudowana w obszar bazy pełni rolę swoistego interferometru Fabry-Perot dla wstrzykiwanych elektronów. Wykazuje on charakterystyczne zbliżone do jedności maksima transmisji wstrzykiwanych elektronów w przypadku gdy ich energia mierzona od krawędzi pasma przewodnictwa jest w rezonansie z kolejnymi poziomami energetycznymi jamy potencjału w obszarze bazy i ujemną oporność różniczkową (NDR-Negative Differential Resistance) na charakterystyce: prąd kolektora I_C w funkcji prądu bazy I_B przy stałym napięciu bazy U_B [44]. Rozwinięciem konstrukcji tranzystora RTBT jest struktura z supersiecią w obszarze bazy przedstawiona na rys. 17 [45]. Tego typu tranzystory wykazują szczególnie wysokie wzmocnienie prądowe β dzięki nowemu mechanizmowi przewodzenia znanemu pod nazwą "effective-mass filtering", prowadzącemu do wyraźnej asymetrii przewodnictwa. Poprzez odpowiedni dobór parametrów

EMITER —|— BAZA —|— KOLEKTOR

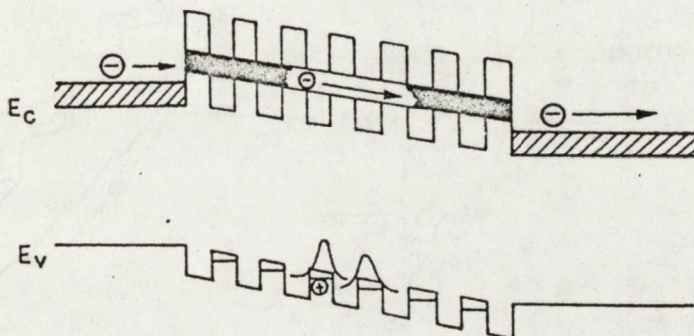


Rys. 16 Diagram pasmowy tranzystora bipolarnego z tunelowaniem rezonansowym (RTBT-Resonant Tunneling Bipolar Transistor) dla różnych polaryzacji; (a) bez polaryzacji, (b) polaryzacja odpowiadająca rezonansowemu tunelowaniu poprzez poziom podstawowy jamy potencjału w obszarze bazy, (c) polaryzacja odpowiadająca rezonansowemu tunelowaniu poprzez pierwszy poziom wzbudzony jamy potencjału

supersieci takich jak szerokość jam, grubość i wysokość barier można doprowadzić do sytuacji w której funkcje falowe elektronów przewodnictwa w sąsiednich jamach przekrywają się na tyle, że tworzy się podpasmo elektronowe charakterystyczne dla supersieci jako całość, podczas gdy funkcje falowe znacznie cięższych dziur zlokalizowane są w poszczególnych jamach i struktura z jaką mamy do czynienia w przypadku pasma walencyjnego jest ciągle zbiorem indywidualnych jam (multiple-quantum well structure).



Rys. 17 Tranzystor RTBT z bazą w postaci supersieci

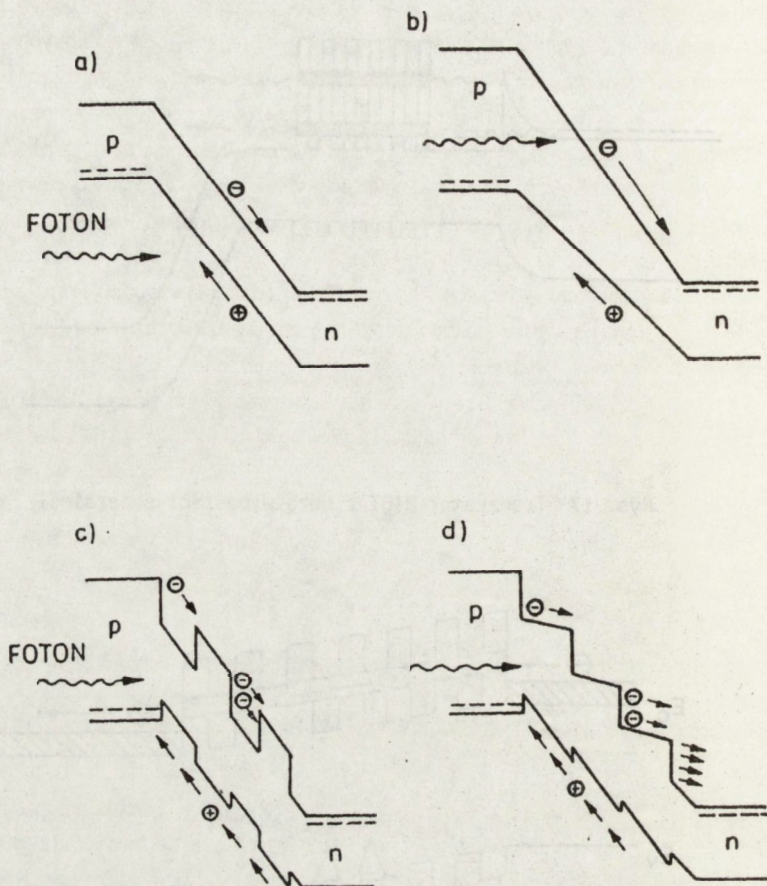


Rys. 18 Ilustracja mechanizmu asymetrii przewodnictwa w bazie tranzystora RTBT

Jak pokazuje rys. 18 elektrony podróżują przez bazę takiego tranzystora na podobieństwo zwyczajnych elektronów pasmowych podczas gdy dziury na skutek małego prawdopodobieństwa tunelowania są zlokalizowane w indywidualnych jamach potencjału.

3.4. Fotodiody lawinowe

W przypadku klasycznej fotodiody nierównowagowe nośniki ulegają separacji w polu elektrycznym spolaryzowanego w kierunku zaporowym złącza p-n (rys. 19a). Jeśli przyłożone napięcie wsteczne jest wystarczająco duże elektrony i dziury unoszone w polu rozpędzają się do takich prędkości, że mogą one powodować w wyniku zderzeń generację kolejnych par elektron-dziura co w konsekwencji prowadzi do procesu powielania lawinowego nośników. Procesowi powielania lawinowego podlegają zarówno dziury jak i elektrony a sam proces ma charakter przypadkowy w odniesieniu do lokalizacji w obszarze ładunku przestrzennego złącza. Oba te czynniki są źródłem szumów fotodiody i w istotny sposób limitują jej parametry eksploatacyjne. Nowe konstrukcje fotodiod



Rys. 19 Diagramy pasmowe fotodiod; (a) klasyczna fotodioda złączowa, (b) fotodioda z gradientem przerwy energetycznej, (c) fotodioda z supersiatką, (d) fotodioda lawinowa-kryształiczny odpowiednik fotopowielacza

lawinowych szukają zatem rozwiązań, które preferowałyby asymetrię zdolności jonizacyjnych elektronów i dziur oraz umożliwiłyby lokalizację aktów powielania lawinowego do ściśle określonych miejsc w obrębie obszaru ładunku przestrzennego [46, 47].

Asymetrię zdolności jonizacyjnej uzyskać można stosując obszar pośredni zmieniającą się przerwę energetyczną (rys. 19b). Dodatkowo, wbudowane pole elektryczne działające na elektrony zwiększa ich prędkość unoszenia i tym samym zwiększa ich zdolność jonizacyjną w porównaniu z dziurami. Z kolei fotodioda z supersiatką w obszarze ładunku przestrzennego (rys. 19c) dzięki nieciągłościom pasm na granicach naprzemienne usytuowanych obszarów o szerszej i węższej przerwie energetycznej pozwala na przestrzenną lokalizację aktów powielania lawinowego. Nośniki w takiej strukturze są przyspieszane w polu ale w cienkich, kilkudziesięciuangstromowych obszarach o szerszej przerwie zabronionej nie uzyskują wymaganej dla jonizacji energii.

Dopiero po wejściu do obszaru o węższej przerwie zabronionej a tym samym po uzyskaniu dodatkowej energii w stosunku do krawędzi pasm wynikającej ze skokowych nieciągłości tych ostatnich na granicy wymienionych obszarów może zajść akt jonizacji zderzeniowej. Zmiany składu $Al_xGa_{1-x}As$ (obszar o szerszej przerwie energetycznej) pozwalają na kontrolowanie wartości nieciągłości pasm. Fotodiody omawianego rodzaju prócz lokalizacji przestrzennej obszarów powielania lawinowego wprowadzają dodatkowo pewną asymetrię w samym procesie powielania. Zwykle bowiem nieciągłość pasma walencyjnego (mniejsza niż odpowiednia nieciągłość pasma przewodnictwa) nie dostarcza wystarczającej energii by równocześnie z procesem jonizacji zderzeniowej dla elektronów mógł zajść odpowiedni proces dla dziur. Optymalnym z punktu widzenia parametrów fotodiody rozwiązaniem jest tzw. fotodioda schodkowa (Staircase Avalanche PhotoDiode - SAPD) przedstawiona na rys. 19d, która łączy w sobie zalety wszystkich omawianych dotąd konstrukcji. Fotodiody SAPD jest półprzewodnikowym odpowiednikiem klasycznego ftopowielacza i charakteryzuje się wysokim wewnętrznym wzmocnieniem i niskim szumem lawinowym.

4. TECHNOLOGIE WYTWARZANIA STRUKTUR WYKAZUJĄCYCH KWANTOWE EFEKTY ROZMIAROWE

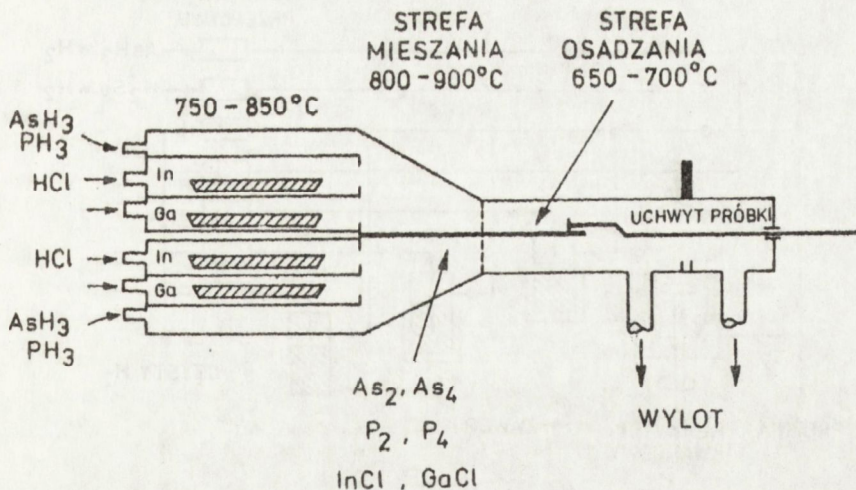
4.1. Epitaksja z fazy ciekłej (LPE)

Najpowszechniejszą metodą otrzymywania cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ stosowanych w technologii laserów półprzewodnikowych i diod elektroluminescencyjnych była jeszcze do niedawna epitaksja z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy - LPE) [48]. LPE co prawda ustępowała pod względem precyzji składu i grubości warstw takim metodom jak MBE (Molecular Beam Epitaxy) czy MO VPE (MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy) ale w początkowym okresie pozwalała na wytwarzanie materiału o zdecydowanie najlepszej jakości. Wynikało to stąd, że ze względu na duże różnice równowagowych prężności par pierwiastków III i V grupy kontrola stechiometrii w metodach opartych na transporcie gazowym jest poważnie utrudniona. Stechiometria poprawia się natomiast, gdy pierwiastek III grupy występuje w procesie wzrostu kryształu w nadmiarze, co jest osiągalne w sposób naturalny w epitaksji z fazy ciekłej, gdzie składnik ten jest rozpuszczalnikiem. Ponadto proces wzrostu epitaksjalnego z fazy ciekłej zachodzi w warunkach bliższych równowagi termodynamicznej, niż ma to miejsce w innych metodach. W rezultacie metoda LPE jest znacznie bardziej czuła na zmiany temperatury niż MBE i MO VPE. Świadczy o tym fakt, że małe zmiany temperatury mogą zmienić kierunek reakcji w procesie epitaksji z fazy ciekłej, podczas gdy w przypadku innych metod efekt ten nie jest obserwowany. Epitaksja z fazy ciekłej polega na krystalizacji materiału z nasyconego roztworu na podłożu metalicznym. Dla przykładu, w przypadku GaAs roztwór galowy nasycony arsenem w określonej temperaturze doprowadzany jest do kontaktu z podłożem, a następnie jego temperatura jest obniżana w kontrolowany sposób. Wzrost epitaksjalny następuje wskutek tego, że rozpuszczalność składnika rozcieńczonego w roztworze (w tym przypadku As) maleje w miarę obniżania temperatury. Warto podkreślić kilka cech epitaksji z fazy ciekłej, które stanowią o jej ciągle znacznej użyteczności. Ponieważ w metodzie LPE wzrost warstwy z zasady zachodzi dla dowolnych kombinacji temperatury i składu wyznaczonych przez linię likwidusu, właściwy wybór

rozpuszczalnika pozwala na prowadzenie procesu znacznie poniżej temperatury topnienia danego związku. Ta różnica temperatury może sięgać nawet kilkuset stopni i przynajmniej w części działa w kierunku zmniejszenia ilości zanieczyszczeń w warstwach epitaksjalnych. Możliwość prowadzenia procesu poczynając od dowolnego punktu na linii likwidusu ma wielkie znaczenie w przypadku, gdy którykolwiek ze składników materiału ma dużą lotność. Wszystkie te cechy sprawiły, że opracowana w roku 1963 w laboratoriach RCA [49] metoda LPE przez szereg lat stosowana była z powodzeniem do wytwarzania różnych typów przyrządów półprzewodnikowych ze związków $A^{III}B^V$, takich jak: diody elektroluminescencyjne, lasery złączowe, fotodetektory czy nawet tranzystory bipolarne i polowe. Niestety epitaksja z fazy ciekłej nie nadaje się do zastosowania w skali produkcji masowej. LPE nie pozwala również na wytwarzanie warstw tak cienkich i o takiej gładkości i jakości krystalicznej powierzchni, które pozwalałyby na obserwowanie kwantowych efektów rozmiarowych będących podstawą działania opisywanych wcześniej przyrządów. Tak więc dalszy rozwój dyskretnych i zintegrowanych przyrządów elektronicznych na bazie związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ zmusza do zwrócenia się w kierunku technik wzrostu warstw innych niż wzrost z roztworu.

4.2. Epitaksja z fazy gazowej (VPE i MO VPE)

Epitaksja gazowa (VPE - Vapor Phase Epitaxy) nazywana również naparowywaniem chemicznym (CVD - Chemical Vapor Deposition), jest szeroko stosowaną technologią wytwarzania krzemowych warstw epitaksjalnych [50]. W odniesieniu do interesujących nas związków $A^{III}B^V$ możemy wyodrębnić trzy podstawowe jej odmiany. Są to: metoda chlorkowa, metoda wodorkowa i metoda oparta na rozkładzie (pirolizie) związków metaloorganicznych. W pierwszych dwóch metodach [51, 52] reagentami są odpowiednio: $AsCl_3$, PCl_3 lub AsH_3 , PH_3 , Ga i In, a gazem transportującym jest H_2 . Ga i ind transportowane są w postaci chlorków $GaCl$ i $InCl$ wytwarzanych w trakcie przepływu HCl nad podgrzewanym galem lub indem (w metodzie wodorkowej) lub w trakcie przepływu $AsCl_3$ i PCl_3 nad galem lub indem w metodzie chlorkowej. Proces epitaksji prowadzony jest w reaktorach przepływowych w których tak wytworzone chlorki metali mieszane są z wodorkami pierwiastków V grupy (AsH_3 , PH_3), które następnie w wyniku rozkładu w wysokiej temperaturze stają się źródłami gazowego arsenu i fosforu. W dalszej części reaktora mieszaniny gazów osadzone są na odpowiednim podłożu. Najczystsze warstwy otrzymuje się stosując metodę chlorkową co predystynuje ją do wytwarzania zwłaszcza przyrządów mikrofalowych. Natomiast w zastosowaniach optoelektronicznych najczęściej stosuje się metodę wodorkową w jej postaci wywodzącej się w prostej linii od technologii opracowanej w roku 1966 w RCA dla potrzeb wytwarzania warstw $GaAsP$ [53]. Schemat typowego, wielokomorowego reaktora stosowanego w przemysłowej metodzie VPE przedstawiony jest na rys. 20 [54]. Epitaksja z fazy gazowej okazuje się być procesem umożliwiającym masową produkcję jednorodnych warstw epitaksjalnych o dużych powierzchniach. Na poważne ograniczenia tej metody napotyka się natomiast przy próbach wytwarzania wielowarstwowych heterostruktur. Zmiany składu czy wręcz rodzaju warstw hodowanych metodą VPE uzyskuje się poprzez zmiany strumieni gazowych reagentów przepływających przez reaktor. Ponieważ przepływ gazów ma pewną bezwładność i stan ustalony osiągany

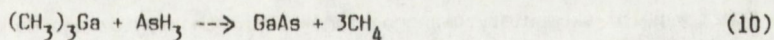


Rys. 20. Schemat aparatury do otrzymywania warstw metodą VPE

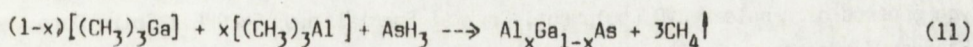
jest dopiero po kilku sekundach metoda ta nie pozwala na wzrost bardzo cienkich warstw i skokowe zmiany składu warstw na granicy heterozłączeń.

Minimalne szerokości obszaru przejściowego na granicy pomiędzy różniącymi się warstwami możliwe do uzyskania w metodzie VPE są rzędu 50 Å - 60 Å [55].

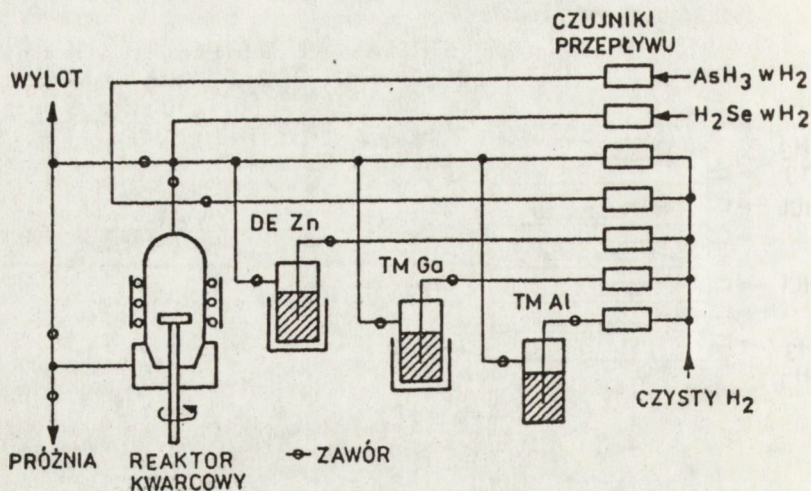
Wspomniane wyżej ograniczenia klasycznej epitaksji z fazy gazowej można przezwyciężyć stosując odmianę metody VPE znaną pod nazwą MO VPE (MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy) [56-61]. W metodzie MO VPE źródłem Ga i Al są metalorganiczny trójmetylgalu (TMGa) i trójmetylaluminium (TMAI), a źródłem As i P są AsH_3 i PH_3 odpowiednio. Gazowa mieszanina tych związków poddawana jest pirolizie w atmosferze H_2 w temperaturze 650-750°C. Skład warstw regulowany jest przez kontrolę stosunku ciśnień cząstkowych (TMGa) i (TMAI). Jako źródła domieszek używa się dla przykładu dwuetylocynku (DEZn) do otrzymywania warstw typu p i wodoroku selenu (H_2Se) do otrzymywania warstw typu n. TMGa, TMAI i DEZn są w temperaturze 300°K cieczami o stosunkowo dużej prężności par. Gazem transportującym pary tych związków jest wodór. Schemat reaktora stosowanego w metodzie MO VPE przedstawiony jest na rys. 21. W przypadku wzrostu GaAs zachodząca reakcja chemiczna ma postać:



natomiast $Al_xGa_{1-x}As$ otrzymuje się w wyniku reakcji:



Zaletą metody MO VPE jest to, że reagenty doprowadzane są do podłoża w formie par co pozwala na precyzyjną automatyczną kontrolę szybkości ich przepływu. Względna nieczułość reakcji pirolizy na temperaturę jest dodatkowym korzystnym czynnikiem umożliwiającym powtarzalny i kontrolowany wzrost bardzo cienkich warstw (>15 Å) o ostrych,



Rys. 21 Schemat aparatury do otrzymywania warstw metodą MO VPE

skokowych międzypowierzchni. Wzrost złożonych wielowarstwowych struktur może być realizowany dzięki pełnej automatyzacji procesu technologicznego. W niskociśnieniowej metodzie MO VPE typowe szybkości strumieni reagentów są znacznie większe niż na przykład w metodzie wodorkowej VPE co pozwala na znacznie szybsze dochodzenie układu do równowagi po przełączaniu strumieni reagentów a co za tym idzie zmniejsza do rzędu pojedynczych warstw atomowych szerokość obszaru przejściowego na międzypowierzchniach pomiędzy warstwami o różnym składzie. Wzrost warstw epitaksjalnych w metodzie MO VPE prowadzony jest w obecności nadmiaru składnika V grupy co zapobiega termicznej dekompozycji powierzchni rosnących warstw. Ponieważ wydajność reakcji pirolizy związków metalorganicznych jest zbliżona do jedności w przedziale temperatur stosowanych w typowych procesach, szybkość wzrostu w tej metodzie zależy liniowo od ułamka molowego metalicznych rodników alkilowych w całkowitym strumieniu gazów przepływających przez reaktor. Szybkości wzrostu warstw w metodzie MO VPE mogą być zmieniane w przedziale od A/min do $\mu\text{m}/\text{min}$ poprzez zmiany temperatury źródeł i strumieni gazów. Sam reaktor może mieć konstrukcję poziomą lub pionową a przestrzenna jednorodność warstw na dużych powierzchniach zależy od optymalizacji dynamiki przepływu gazów przez reaktor co jest poważnym problemem obliczeniowym [62].

Koszt w pełni skomputeryzowanego stanowiska technologicznego do otrzymywania warstw metodą MO VPE zależnie od dodatkowego oprzyrządowania waha się od \$ 250,000 - \$ 500,000. Lista producentów aparatury do MO VPE zawiera już około dwudziestu firm. Do najważniejszych spośród nich należą CVD Equipment, Crystal Specialities, EMCORE i Spire Corp. w Stanach Zjednoczonych, Aixtron i Cambridge Instruments w Europie i Nippon Sanso w Japonii.

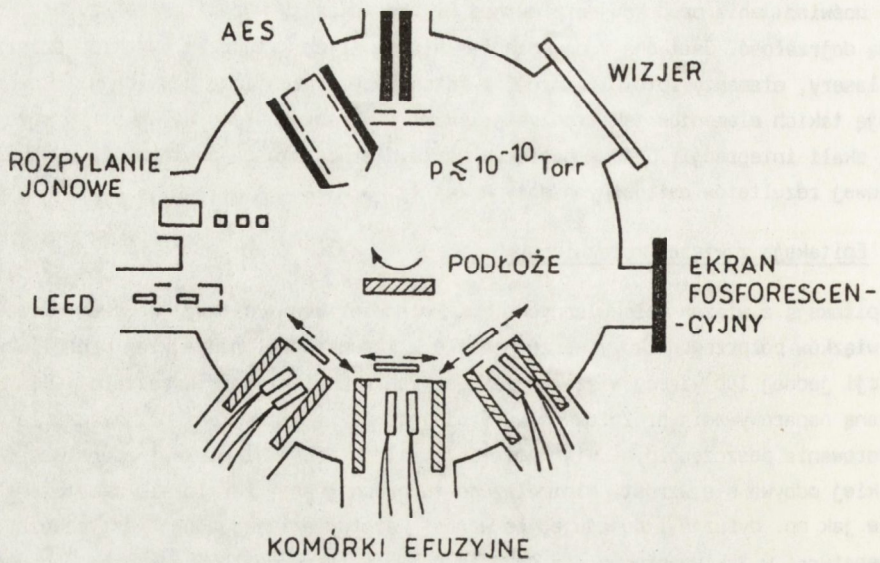
Przemysłowe reaktory, które są oferowane przez wymienione firmy mają pojemność dochodzącą do kilkudziesięciu trzycalowych płytek. Oczywiście te duże przemysłowe urządzenia nie pozwalają na osiągnięcie takich wysublimowanych parametrów struktur jak to jest możliwe

w urządzeniach laboratoryjnych z małą komorą reakcyjną ale i tak ich możliwości przewyższają znacznie te które oferowane są przez konwencjonalne reaktory VPE. Dotychczasowe doświadczenia produkcyjne z metodą MO VPE wskazują wyraźnie, że uzyskała ona już pełną dojrzałość. Jest ona z powodzeniem stosowana do wytwarzania takich przyrządów jak lasery, elementy fotowoltaiczne i fotokatody. Rozpoczęto również pilotową produkcję takich elementów jak tranzystory HEMT i układy scalone na GaAs o małej i średniej skali integracji. Główny nacisk kładzie się obecnie na powtórzenie w skali przemysłowej rezultatów osiągalnych dotychczas tylko w laboratoriach.

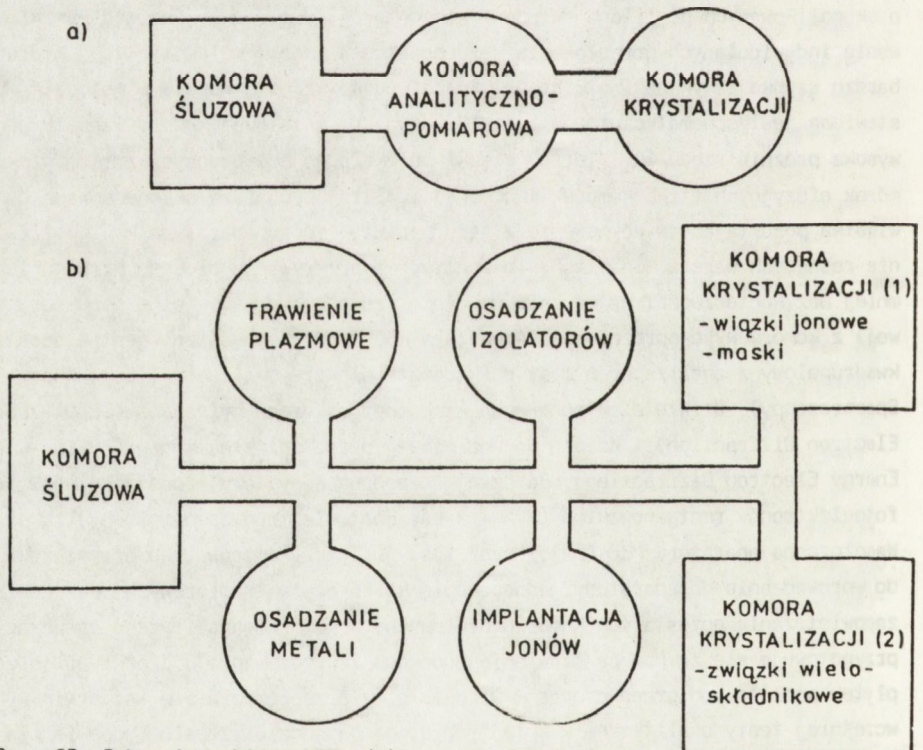
4.3. Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)

Epitaksją z wiązek molekularnych (MBE-Molecular Beam Epitaxy) nazywamy proces wzrostu związków półprzewodnikowych, zachodzący w warunkach ultrawysokiej próżni w wyniku reakcji jednej lub więcej wiązek molekularnych z powierzchnią kryształu [63]. MBE jest odmianą naporowywania próżniowego wyróżniającą się łatwością kontroli osadzania warstw i sterowania poszczególnymi wiązkami [64]. Zaletą MBE jest niska temperatura (600°C), w jakiej odbywa się wzrost. Minimalizuje to niepożądane, termicznie aktywowane procesy, takie jak np. dyfuzja i powoduje, że wzrost warstwy epitaksjalnej jest powolny. Niska temperatura, w jakiej proces się odbywa, pozwala także na lepszą kontrolę grubości warstw i umożliwia hodowanie bez mała pojedynczych warstw atomowych [65-67]. Kolejną zaletą metody jest łatwość wprowadzania domieszek i możliwość wytwarzania warstw o skomplikowanych profilach składu i koncentracji domieszek. Jest to wynikiem stosowania indywidualnych przesłon dla każdego źródła wiązek molekularnych, które mogą być bardzo szybko zamykane i otwierane. Aparatura do wzrostu warstw w metodzie MBE przedstawiona jest schematycznie na rys. 22. Wewnątrz metalowej komory wzrostu panuje ultrawysoka próżnia rzędu 10^{-10} Torra. Wiązki molekularne emitowane są z termicznych komórek efuzyjnych (tzw. komórek Knudsena) zawierających fazę skondensowaną danego pierwiastka pozostającą w równowadze z jego parami. Typowa aparatura MBE umożliwia badanie rosnących warstw "in situ", to znaczy bez przerywania procesu wzrostu lub przynajmniej bez konieczności wyjmowania wykrystalizowanej warstwy (albo struktury warstwowej) z komory wysokopróżniowej. Aparatura MBE zwykle wyposażona jest w spektrometr kwadropolowy z analizatorem mas, spektrometr elektronów Augera (AES - Auger Electron Spectroscopy), działo elektronowe do niskoenergetycznej dyfrakcji (LEED - Low Energy Electron Diffraction) i działo do odbiciowej dyfrakcji elektronów (RHEED - Reflected High Energy Electron Diffraction). Bardziej rozbudowane systemy wyposażone są w spektrometr fotoelektronów rentgenowskich (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy). Współczesna aparatura MBE (patrz rys. 23a) jest trzykomorowa. Komora służąca służy do wprowadzania do aparatury jednocześnie kilku płytek podłożowych, bez konieczności zapowietrzania pozostałych komór próżniowych. W komorze analityczno preparacyjnej przygotowuje się za pomocą trawienia jonowego i wygrzewania w próżni powierzchnię płytek podłożowych przed procesem wzrostu oraz przeprowadza się wszystkie wymienione wcześniej testy analityczne w kolejnych etapach procesu wzrostu. Odpowiednio przygotowana próbka zostaje wreszcie wprowadzona do komory krystalizacji gdzie zostaje umieszczona na ogrzonym do temperatury krystalizacji manipulatorze i gdzie ma miejsce właściwy proces krystalizacji. <http://rcin.org.pl>

SPEKTROMETR
KWADRUPOŁOWY



Rys. 22 Schemat aparatury do otrzymywania warstw metodą MBE

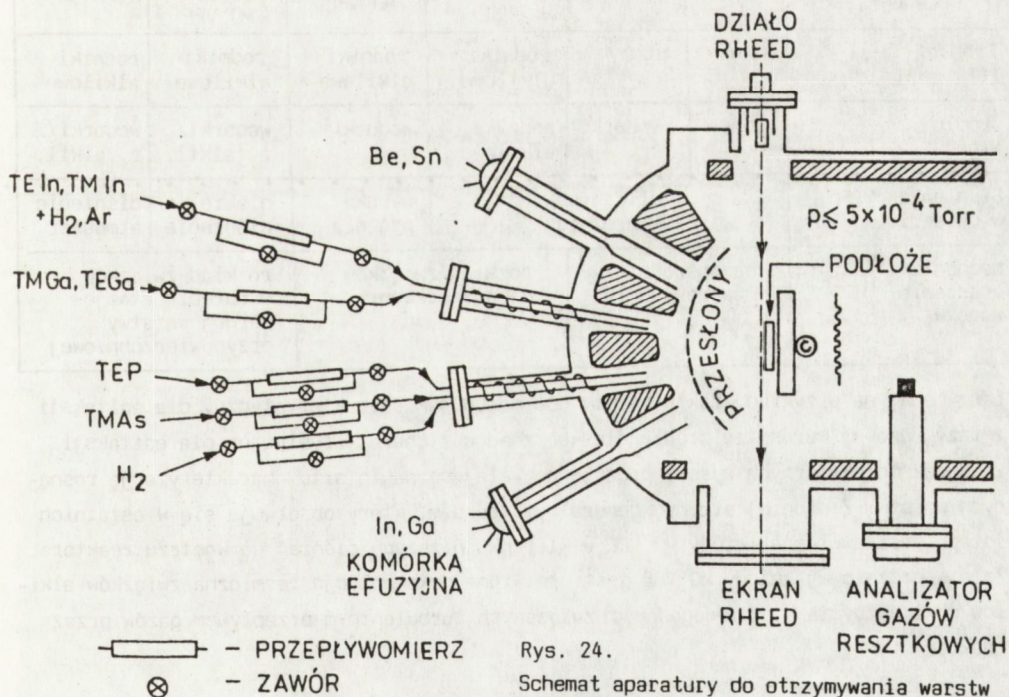


Rys. 23 Schemat reaktora MBE; (a) reaktor trójkomorowy, (b) reaktor wielokomorowy do produkcji układów scalonych z GaAs

Przyszłość metody MBE leży rzeczywiście w wielokomorowych reaktorach (patrz rys. 23b) zawierających w swoim wnętrzu tak skomplikowane urządzenia jak implantator jonów i urządzenia do osadzania warstw niepołączonych umożliwiający wytwarzanie kompletnych układów scalonych bez konieczności wyjmowania płytek z urządzenia [68]. Przewiduje się, że te skomplikowane urządzenia zostaną wprowadzone do rutynowej eksploatacji w przemyśle japońskim w połowie lat dziewięćdziesiątych.

Szczegółowa analiza procesów fizycznych zachodzących w trakcie epitaksji z wiązek molekularnych i opis konstrukcji urządzeń do MBE oferowanych przez czołowych w skali światowej producentów tej aparatury zawarte są w monografiach M.A. Hermana [69, 70]. Firmy te to przede wszystkim: Riber, VG Semicon i Perkin Elmer. Urządzenia do MBE oferowane są również w małej skali przez Akademię Nauk ZSRR (Oddział w Nowosybirsku). Koszt aparatury do MBE jest bardzo wysoki i w minimalnej konfiguracji sięga \$ 1.000.000 podczas gdy system trójkomorowy z pełnym wyposażeniem analitycznym i kontraktem serwisowym może kosztować dwu, trzykrotnie więcej.

Podstawowymi niedogodnościami epitaksji z wiązek molekularnych są bardzo wysoka próżnia jaka jest wymagana we wnętrzu reaktora i niemożność jej stosowania do krystalizacji związków zawierających lotne składniki o wysokiej prężności par, np. związków fosforu. Aby zaradzić tym niedogodnościom poszukuje się rozwiązań alternatywnych łączących pożądane cechy MO VPE i MBE. Prowadzi to do całego szeregu metod technologicznych z których najbardziej obiecującą wydaje się być metoda znana pod nazwą MO MBE (MetalOrganic MBE) bądź CBE (Chemical Beam Epitaxy) [71]. Schemat aparatury używanej w tej technologii przedstawiony jest na rys. 24.



Rys. 24.

Schemat aparatury do otrzymywania warstw metodą CBE

Komorę krystalizacji podobną jest do tej, która stosowana jest w klasycznej MBE a próżnia powinna być lepsza niż $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. W metodzie tej używa się związków alkilowych jako źródeł pierwiastków zarówno grupy III jak i V, które poddawane są pirolizie w temperaturze 950°C, mieszane i następnie wprowadzane do reaktora CBE. Ind i gal uzyskiwane są w wyniku pirolizy trójmetyloindu (TMIn) lub trójetyloindu (TEIn) i trójmetylogalu (TMGa) lub trójetylogalu (TEGa). Molekuły As_2 i P_2 otrzymywane są w wyniku dekompozycji termicznej trójmetyloarsenu (TMAs) i trójetylofosforu (TEP) przepuszczanych przez grzane do temperatury 950-1200°C rurki aluminiowe. Metoda ta jest obecnie przedmiotem intensywnych badań a nadzieje na przyszłość związane z nią są bardzo duże [72]. Epitaksja z wiązek chemicznych (CBE) różni się od epitaksji gazowej ze związków metaloorganicznych (MO VPE) tym, że w pierwszej z nich związki alkilowe metali bombardują bezpośrednio grzaną powierzchnię podłoża i dopiero na niej ulegają termicznej dekompozycji pozostawiając wolne atomy metali, podczas gdy w drugiej z metod związki alkilowe metali łącznie z gazem transportującym (H_2) formują stacjonarną warstwę przypowierzchniową na styku z podłożem. A zatem w odróżnieniu od metody MO VPE w której szybkość wzrostu kontrolowana jest przez dyfuzję składników w metodzie CBE czynnikiem decydującym o szybkości wzrostu są szybkości przepływu (strumienia) związków alkilowych metali. Metoda CBE pod wieloma względami usytuowana być może w połowie drogi pomiędzy MO VPE i klasyczną MBE (patrz tab. 1).

Tab. 1. Porównanie technologii wzrostu warstw epitaksjalnych

Metoda osadzania warstw	MBE	GS MBE	MO MBE lub CBE	Próżniowa MO VPE	Niskociśnieniowa MO VPE	MO VPE
Źródło III gr.	atomy	atomy	rodniki alkilowe	rodniki alkilowe	rodniki alkilowe	rodniki alkilowe
Źródło V gr.	atomy	wodorki	rodniki alkilowe	wodorki	wodorki/ r. alkil.	wodorki/ r. alkil.
Ciśnienie w układzie	ultrawysoka próżnia			wysoka próżnia	niskie ciśnienie	ciśnienie atmosfer.
Mechanizm osadzania warstw	bezpośrednie naporowywanie		rozkład związków na powierzchni		rozkład związków w obrębie stacjonarnej warstwy przypowierzchniowej	

łączy ona, na przykład, takie zalety obu metod jak charakterystyczny dla epitaksji z fazy gazowej wzrost ze źródła nieskończonego z charakterystyczną dla epitaksji z wiązek molekularnych wysoką próżnią pozwalającą na „in situ” charakteryzację rosnących warstw. Z drugiej strony, generalnym trendem, który obserwuje się w ostatnich latach jest ewolucja metody MO VPE w kierunku niższych ciśnień we wnętrzu reaktora. Zaletą próżniowej metody MO VPE jest ułatwiona dekompozycja termiczna związków alkilowych i pozbycie się niedogodności związanych turbulentnym przepływem gazów przez reaktor.

4.4. Epitaksja warstw mono-atomowych (ALE)

Epitaksja warstw mono-atomowych (Atomic Layer Epitaxy-ALE) jest metodą wytwarzania pojedynczych warstw atomowych związków półprzewodnikowych opartą na wykorzystaniu cech właściwych procesowi wynikających ze szczególnych własności (nasycalności) powierzchniowych reakcji chemicznych. Technologia ALE została rozwinięta na potrzeby cienkowarstwowych ekranów elektroluminescencyjnych z ZnS przez Lohja Corporation z Finlandii [73-75].

Podstawowa różnica pomiędzy technologią ALE a konwencjonalną MBE polega na tym, że składniki rosnącej warstwy dostarczane są do podłoża naprzemiennie (tylko jeden w danym momencie czasu). Dalej wykorzystywany jest fakt, że energia wiązania pierwszej, chemisorbowanej na podłożu, warstwy monoatomowej jest większa niż każdej następnej. Wybierając zatem odpowiednio temperaturę podłoża można doprowadzić do sytuacji w której niezależnie od ilości naporowywanego składnika i czasu, wiązana będzie tylko jedna warstwa danego składnika (każda następna będzie odparowywana z podłoża).

Ze względów czysto komercyjnych prace nad technologią ALE były w początkowym okresie ograniczone do związków II-VI. Obecne zainteresowanie technologią ALE bierze się z tego, że udowodniono jej przydatność dla wytwarzania struktur wielowarstwowych i supersieci ze związków półprzewodnikowych III-V. Zaletą ALE jest to że:

- warstwy epitaksjalne rosną w temperaturze niższej niż stosowana w klasycznej MBE (w sposób naturalny obniża to poziom zanieczyszczeń w warstwach),
- grubość warstw może być bez trudu kontrolowana z dokładnością do pojedynczych warstw atomowych (wynika to z samej istoty metody),
- możliwy jest wzrost jednorodnych warstw na dużych powierzchniach.

Wymienione wyżej zalety technologii ALE mogłyby wywołać wrażenie, że góruje ona zdecydowanie nad technologią MBE. Niestety są to na razie raczej teoretyczne możliwości tylko częściowo realizowane w praktyce. Metoda ta jest obecnie przedmiotem intensywnych badań a wiodącym ośrodkiem w tej dziedzinie na świecie jest Tampere University of Technology w Finlandii (Pessa et al [76-79], Herman et al [84-84]).

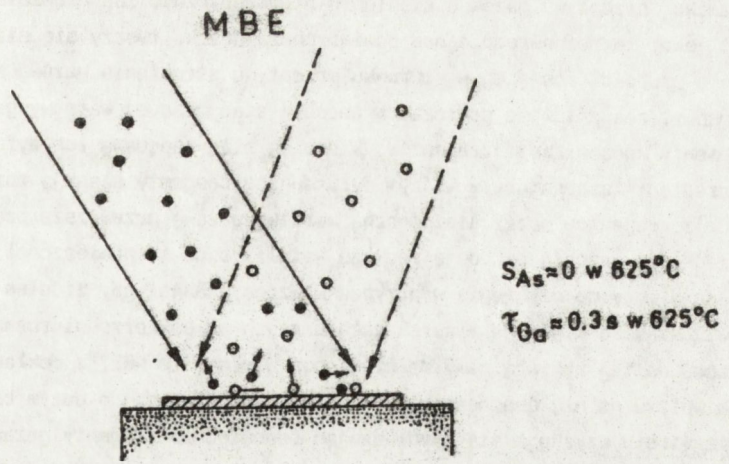
4.5. Porównanie technik MO VPE i MBE w aspekcie ich użyteczności do wytwarzania nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych

Podstawowym wymaganiem technologii nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych jest możliwość kontroli grubości warstw i gładkości powierzchni z dokładnością do pojedynczych warstw atomowych. Stała współzależność pomiędzy technologią materiałów a nowymi typami przyrządów doprowadziły do burzliwego rozwoju obu grup zagadnień. Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) odegrała w tym procesie kluczową rolę w głównej mierze jako technika przy pomocy, której zrealizowano większość nowych koncepcji współczesnych przyrządów półprzewodnikowych. Technologia MBE jest szczególnie predystynowana do prac o charakterze badawczo rozwojowym. Na drugim biegunie znajduje się technologia MO VPE interesująca z punktu widzenia zastosowań przemysłowych. Takí punkt widzenia jest w oczywisty sposób uproszczony i dlatego też konieczne w tym miejscu jest bardziej szczegółowe porównanie obu technik pod względem ich już udokumentowanych i potencjalnych możliwości.

Przeanalizujemy najpierw elementarne procesy fizykochemiczne, które kontrolują wzrost materiałów w przypadku każdej z technologii [85]. Schematyczny diagram ilustrujący te procesy dla przypadku wzrostu GaAs metodą MBE pokazany jest na rys. 25. Wiązki molekularne Ga, As₂ i As₄ kierowane są na podłoże z odpowiednich komórek efuzyjnych. W ultrawysokiej próżni, stanowiącej środowisko, w którym realizowany jest proces MBE, średnia droga swobodna cząsteczek jest bardzo duża, dochodząca do metra. W takich warunkach desorbcja cząsteczek gazów jest całkowicie kontrolowana przez procesy powierzchniowe. Cząsteczki As₂ i As₄ nie wiążą się z podłożem w nieobecności Ga [86, 87]. W przeciwieństwie do tego wiążą się z powierzchnią GaAs łatwo szczególnie gdy powierzchnia podłoża jest stabilizowana arsenem, to znaczy gdy węzły arsenowe na powierzchni podłoża obsadzone są kompletnie atomami As [88]. Atomy Ga desorbowane są na powierzchni GaAs na czas τ_{des} w trakcie którego swobodnie po niej migrują by znaleźć odpowiedni dla siebie węzeł sieci [89]. Szybkość wzrostu w tej sytuacji kontrolowana jest szybkością dopływu atomów Ga. Taki sam mechanizm wzrostu obowiązuje dla wszystkich związków III-V zawierających lotny pierwiastek V grupy i dla większości związków półprzewodnikowych II-VI. Wiązki molekularne atomów domieszek reagują w różny sposób z podłożem; ponadto współczynniki wiązania zależą silnie od składu w przypadku kryształów mieszanych. Mechanizm wzrostu w metodzie MBE w zasadzie preferuje wzrost planarny (dzięki propagacji monoatomowych stopni po powierzchni rosnącego kryształu). W praktyce jednak przypadkowe zanieczyszczenia na powierzchni inicjują zarodkowanie wyspowe co w rezultacie prowadzi do wzrostu nieplanarnego. Dlatego też odpowiednia przygotowanie "atomowo czystej" powierzchni odgrywa kluczową rolę w technologii MBE a wszelkie uchybienia w tym zakresie mogą wręcz uniemożliwić wzrost bardziej złożonych struktur takich jak supersieci czy cienkie warstwy inwersyjne z dwuwymiarowym gazem elektronowym stosowane w tranzystorach HEMT.

Poważnym mankamentem metody MBE jest kierunkowość wiązek molekularnych i zależność ich kształtu od geometrii źródeł, co ogranicza istotnie wielkość powierzchni podłoża, która może być pokryta jednorodnym strumieniem molekuł (atomów). Nie ma natomiast problemów z szybkim włączaniem i wyłączaniem odpowiednich wiązek co umożliwia wzrost sekwencji bardzo cienkich warstw o ostrych (skokowych) międzypowierzchniach. Czystość warstw zależy w głównej mierze od poziomu próżni w reaktorze i czystości materiałów wyjściowych i tygli. We współczesnych, komercyjnych reaktorach MBE wymaganą czystość warstw otrzymuje się poprzez minimalizację ekspozycji komory wzrostu na otoczenie o ciśnieniu atmosferycznym (stosując śluzy i specjalne komory załadownicze), długotrwałe odgazowywanie układu i stosowanie wysokowydajnych kriopomp pozwalających na maksymalną redukcję ciśnienia gazów resztkowych w układzie. Czystość powierzchni, struktura krystaliczna, stechiometria i skład warstw mogą być w technologii MBE rutynowo monitorowane przy użyciu połączonych technik analizy powierzchniowej i spektroskopii masowej możliwych do stosowania dzięki ultrawysokiej próżni w układzie.

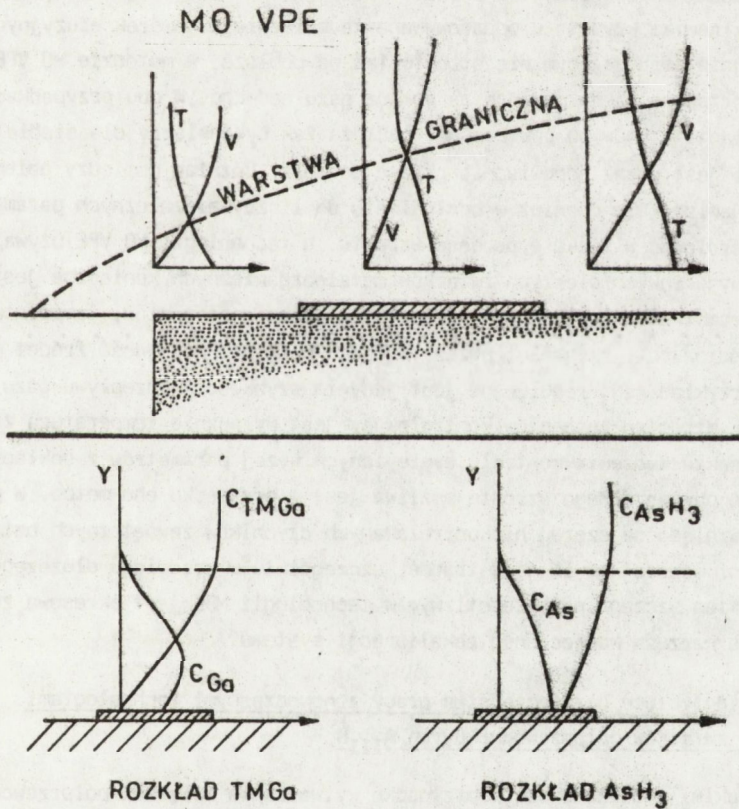
Procesy fizyczne rządzące wzrostem warstw w metodzie MBE VPE nie są do tej pory znane w stopniu zadowalającym. To samo tyczy się "chemii" zachodzących procesów tj. dokładnego przebiegu i stopni pośrednich poszczególnych reakcji. Schematyczny diagram procesów zachodzących w trakcie wzrostu warstw metodą MBE VPE przedstawiony jest na rys. 26.



Rys. 25

Schematyczny diagram procesów fizycznych w przypadku wzrostu warstw GaAs metodą MBE

$T = 500 - 750^{\circ}\text{C}$
 $p = 10^{-7}$ torr ($l = 10 - 100$ cm)
 ● - As
 ○ - Ga



Rys. 26 Schematyczny diagram procesów fizycznych, zachodzących w trakcie wzrostu warstw metodą MO VPE

Dynamika przepływu gazów o ciśnieniu atmosferycznym lub niewiele od niego niższym jest taka, że bezpośrednio nad powierzchnią próbki tworzy się stacjonarna warstwa gazowa o grubości rosnącej w kierunku przepływu strumienia gazów. Warstwa ta kontroluje transport reagentów do podłoża. W obrębie stacjonarnej warstwy gazowej obserwuje się gradienty koncentracji reagentów, które są siłą napędową ich dyfuzji do podłoża i silny gradient temperatury w którym dyfundujące reagenty ulegają rozkładowi. Gdy szybkość dyfuzji reagentów przez stacjonarną warstwę gazową przewyższa prędkość ich rozkładu o prędkości wzrostu decydują reakcje katalityczne na powierzchni podłoża. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku wzrostu GaAs, gdy źródłem arsenu jest AsH_3 [90]. Uważa się, że kinetyka zjawisk zachodzących na powierzchni rosnącej warstwy jest podobna do tej z którą mamy do czynienia w procesie MBE, z dokładnością do ewentualnego wpływu na nią obecności gazów nośnych (H_2 lub N_2) o dużym ciśnieniu. Domieszkowanie warstw uzyskuje się wprowadzając odpowiednie reagenty gazowe do reaktora a ich wbudowywanie rządzone jest przez reakcje powierzchniowe. Metodą MO VPE hodować można większość związków półprzewodnikowych III-V, II-VI i IV-VI. Podsumowując, można stwierdzić, że obie metody tj. MBE i MO VPE wykazują wiele cech wspólnych. W obu przypadkach mamy do czynienia ze stacjonarnymi, nieodwracalnymi procesami termodynamicznymi a szybkość wzrostu warstw związków półprzewodnikowych III-V kontrolowana jest szybkością dopływu pierwiastków grupy III układu okresowego. W technologii MBE reagentami są elementarne składniki kryształu odparowywane technicznie z komórek efuzyjnych i kierowane bezkolizyjnie poruszającym się strumieniem na podłoże, w metodzie MO VPE molekuly reagentów transportowane są do podłoża za pomocą gazu nośnego. W obu przypadkach energia wymagana dla migracji atomów po powierzchni podłoża tak by znalazły dla siebie właściwy węzeł dostarczana jest przez odpowiednio grzane podłoże. Różnice pomiędzy obiema technologiami pojawiają się również w odniesieniu do liczby niezależnych parametrów, które należy kontrolować w trakcie procesu wzrostu. W technologii MO VPE używającej jako materiałów wyjściowych ciekłych związków metaloorganicznych konieczne jest monitorowanie dwu parametrów określających przepływ strumienia reagentów; temperatury substancji wyjściowych i szybkości przepływu gazu nośnego. Wydajność źródeł gazowych takich, jak na przykład AsH_3 , regulowana jest jedynie szybkością przepływu gazu nośnego. W technologii MBE strumień reagentów kontrolowany jest wyłącznie temperaturą źródeł. Z technicznego punktu widzenia kontrola wymienionych wyżej parametrów z dokładnością wystarczającą dla powtarzalnego wzrostu możliwa jest w przypadku obu metod. W praktyce jednak, ze względu na szereg niekontrolowanych czynników zewnętrznych osiągnięcie powtarzalności lepszej od 1% jest trudne, szczególnie w przeciągu dłuższego okresu czasu. Czynikiem szczególnie kłopotliwym w technologii MBE jest okresowe zubażanie źródeł, które narzuca konieczność rekaliibracji systemu.

4.6. Zagadnienia dotyczące bezpieczeństwa pracy z nowoczesnymi technologiami wytwarzania związków półprzewodnikowych $A_{III}B_V$

Narażenia z jakimi spotykamy się w przypadku wytwarzania związków półprzewodnikowych $A_{III}B_V$ są dwójakiego rodzaju. Pierwsze to zagrożenie dla zdrowia wynikające z samego tylko kontaktu z tymi związkami bądź powstające w trakcie ich obróbki mecha-

nicznej czy chemicznej. Drugie to zagrożenia towarzyszące konkretnej technologii wytwarzania materiału. Omówimy teraz kolejno obie grupy zagadnień.

4.6.1. Toksyczność związków półprzewodnikowych



Literatura na temat toksyczności związków półprzewodnikowych $A_{III}B_V$ jest stosunkowo uboga i pełniejszego opracowania doczekały się jedynie zagadnienia związane z zagrożeniami towarzyszącymi pracy z GaAs [91-93].

Toksyczność GaAs związana jest nie tyle z nim samym co z jego składnikami: galenem i arsenem. GaAs wchłaniany przez organizm dysocjuje i uwalnia czysty arsen, którego ślady można znaleźć w płucach, krwi i moczu. Są dowody na to, że arsen może być czynnikiem rakotwórczym. Szacunkowa dawka śmiertelna w przypadku zatrucia arsenem wynosi 1,0 do 2,5 mg/kg. Patrząc zatem realistycznie nie należy spodziewać się by tak duże dawki As mogły zostać wchłonięte w normalnych warunkach praktyki laboratoryjnej czy produkcyjnej. Z drugiej jednak strony zagrożeń związanych z zatruciem arsenem nie należy bagatelizować gdyż nawet przy znacznie niższych dawkach mogą one mieć długofalowe skutki, szczególnie przy powtarzających się narażeniach. Są to: zakłócenia pracy układu wytwarzania czerwonych ciałek krwi, uszkodzenia wątroby, systemu nerwowego i skóry.

Toksyczność galu ze względu na jego nierozpuszczalność w wodzie jest znacznie niższa. To samo tyczy się związków galu, które po hydrolizie wchłaniane są w postaci koloidalnej przez tkanki. Ilość badań klinicznych na temat szkodliwego wpływu galu na organizm człowieka jest niewielka. Ze zgromadzonych danych wynika, że kumulatywne zatrucie galenem powodować może anoreksję, zakłócenia w produkcji czerwonych i białych ciałek krwi i choroby skóry.

Pierwszym systematycznym podejściem do zagadnień związanych z toksycznością GaAs jest raport NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health - USA) z roku 1987 prezentowany na Amerykańskiej Konferencji Higieny Przemysłowej w San Francisco. Stwierdzono, że procesy cięcia monokryształów i polerowania płytek stanowią zagrożenie dla zdrowia. To samo dotyczy procesów ważenia, łamania płytek czy kruszenia materiału polikrystalicznego w procesie przygotowania wsadu do monokrysztalizacji. Zaleca się tam gdzie to możliwe przeprowadzanie tych czynności pod osłoną i pod wyciągiem w atmosferze obojętnej np. azotu, co poza wszystkim prowadzi również do obniżenia poziomu zanieczyszczeń metalicznych w samym materiale. Ważne jest również prawidłowe usuwanie i utylizacja odpadów po obróbce mechanicznej GaAs.

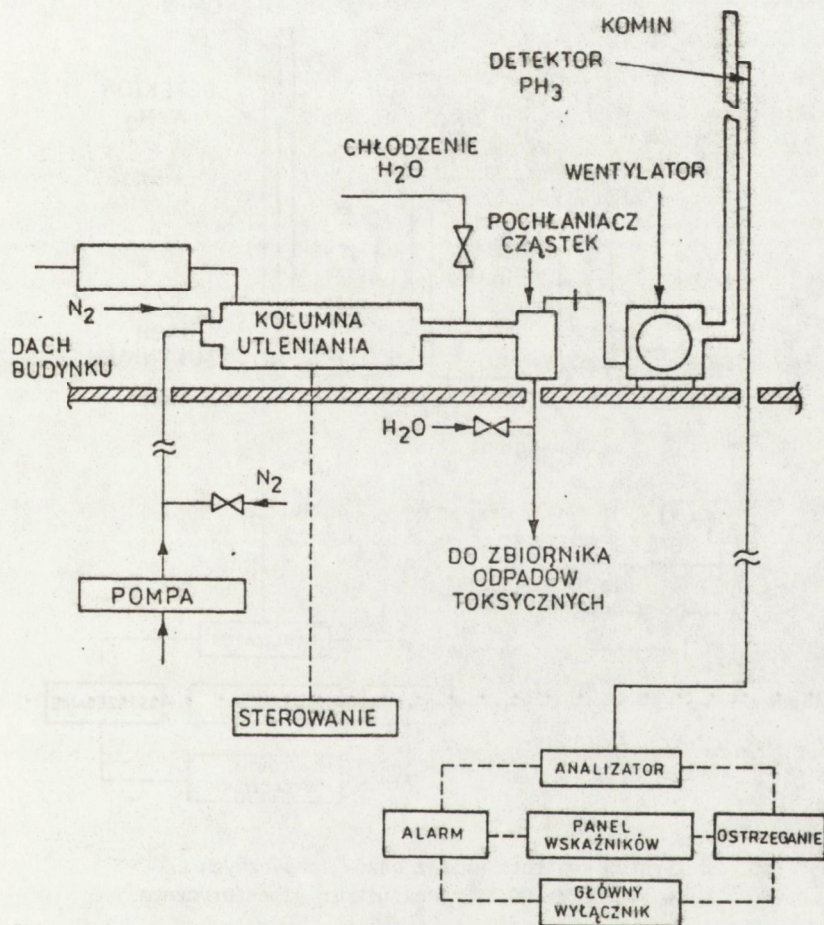
4.6.2. Bezpieczeństwo pracy w trakcie wzrostu warstw epitaksjalnych

Zagrożenia jakie napotykamy w tym przypadku zależą od konkretnej technologii wytwarzania materiału. I tak dla technologii LPE wynikają one z samego kontaktu z materiałami wyjściowymi takimi jak Ga czy GaAs a ich charakter omówiony był szczegółowo w poprzednim rozdziale i z faktu stosowania wodoru.

Ten ostatni czynnik nie będzie tu dyskutowany jako, że zagrożenia wynikające z pracy z wodorem są powszechnie uświadamiane sobie a praktyka wykazuje wystarczającą skuteczność podejmowanych zabezpieczeń.

W przypadku epitaksji z fazy gazowej (VPE i MO VPE) mamy do czynienia ze znacznie większymi zagrożeniami a to ze względu na obecność arsenowodoru AsH_3 i fosforowodoru PH_3 . Oba gazy są wyjątkowo toksyczne i po dostaniu się do organizmu drogą oddechową powodują w ciągu kilku godzin rozpad czerwonych ciałek krwi (białeczkę). Przy dużych dawkach wchłoniętych przez organizm prowadzi to do zatruc śmiertelnych. Bezpośrednim powodem śmierci w takim przypadku jest dysfunkcja wątroby powodowana odkładaniem się w niej hemoglobiny uwalnianej z rozkładających się czerwonych ciałek krwi. Inhalacja 250 ppm [92] arsenowodoru powoduje natychmiastową śmierć. Za dopuszczalną dawkę nie wywołującą objawów chorobowych uznaje się 50 ppb podczas gdy dawkę 6 ppm uważa się za stanowiącą bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia tzw. dawka IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health) [92]. Dla porównania dawka IDLH (stężenie krytyczne) dla cyjanowodoru wynosi 50 ppm a dla izocyjanidu metylowego, substancji uwolnionej w trakcie słynnej awarii w zakładach chemicznych Union Carbide w Bhopalu w Indiach, 22 ppm. Ofiary zatrucia arsenowodorem winny być poddane natychmiastowej wymianie krwi, a w razie występowania dysfunkcji wątroby dializie. Niebezpieczne może być również systematyczne wdychanie niewielkich ilości AsH_3 . Dodatkowym niebezpieczeństwem jest brak bezpośrednich czynników ostrzegawczych w przypadku wycieku AsH_3 . Charakterystyczny czosnkowy zapach arsenowodoru jest wyczuwalny dopiero gdy jego stężenie sięga 0,5 - 1,0 ppm co stanowi 10 do 20 razy więcej niż dawka dopuszczalna. Działanie PH_3 jest podobne z tym, że odpowiednie dawki są kilkakrotnie większe. Nie są znane żadne czynniki (odtrutki) bezpośrednio neutralizujące zatrucie AsH_3 i PH_3 . Poza toksycznością obu gazów należy zwrócić uwagę na fakt, że są one palne (przy stężeniach 500 ppm) i wybuchowe przy stężeniach 2-4% [94]. W technologii MO VPE mamy do czynienia dodatkowo z samozapalnymi, toksycznymi metaloorganicznymi i dużymi ilościami wodoru. Aby zmniejszyć do minimum ryzyko wypadku należy prawidłowo zaprojektować nie tylko sam reaktor ale i całe laboratorium, kładąc szczególny nacisk na instalację niezawodnego systemu alarmowego [94-96]. System alarmowy poza sygnalizacją awarii powinien automatycznie wyłączać system, blokować przepływ gazów i uruchamiać dodatkowe wysokowydajne wyciągi [97, 98]. Wskazane jest również stosowanie butli z arsenowodorem o obniżonym ciśnieniu co ogranicza skutki przypadkowego wycieku [99]. Nawet jednak w takim przypadku awaria może prowadzić do wydostania się na zewnątrz dużych ilości silnie toksycznych substancji. Typowo, w takich przypadkach stosuje się płuczki wieżowe i rozcieńczanie powietrzem atmosferycznym tłoczonym niezależną instalacją dołączoną do kolumna wylotowego laboratorium. W przypadku arsenowodoru i fosforowodoru takie rozwiązania nie zawsze są wystarczające ze względu na trudności w rozcieńczeniu tych gazów do stężeń nieszkodliwych dla organizmów żywych przed wypuszczeniem ich do atmosfery. Możliwym rozwiązaniem jest stosowanie odpowiednio kalibrowanych przesłon w układzie linii gazowych ograniczających przepływ. Problemem, który pojawia się w takim przypadku jest kontaminacja rosnących warstw zanieczyszczeniami gromadzącymi się w "martwej" przestrzeni za przesłoną.

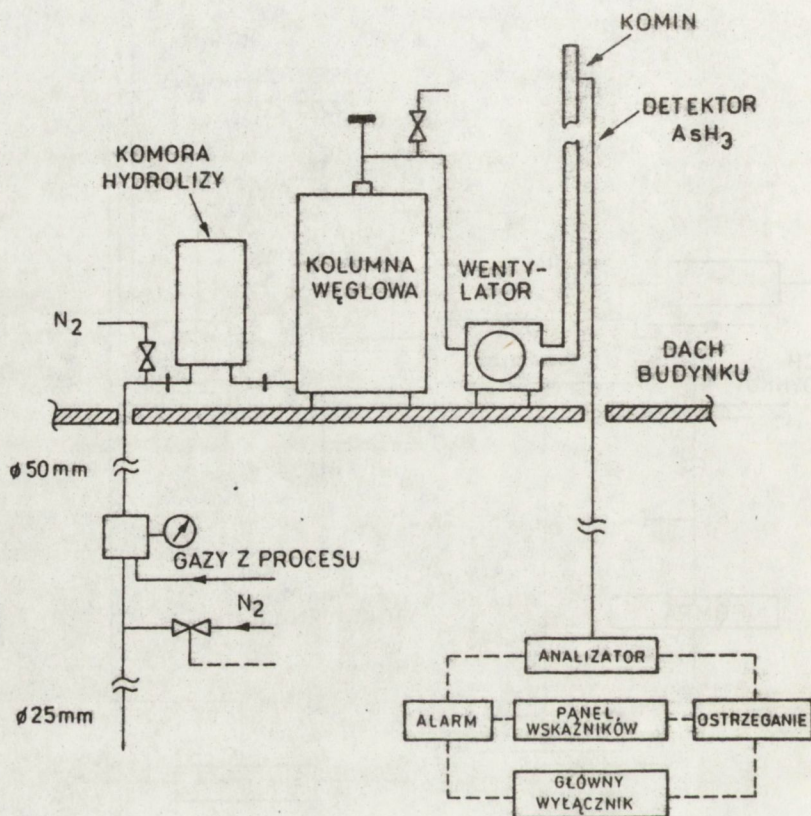
W normalnych warunkach działania niskociśnieniowego reaktora MD VPE wodorki pierwiastków V-tej grupy są utleniane w temperaturze 1000°C. Produkty utleniania As_2O_3 i P_2O_3 są splukiwane wodą do odseparowanej instalacji zbiorników odpadów toksycznych. Resztki nieutlenionych gazów wydostające się z kolumny poddawane są rozcieńczeniu powietrzem atmosferycznym. Czujnik PH_3 umieszczony na wylocie układu wyłącza automatycznie system gdy stężenie PH_3 przekracza 200 ppb. System kontroli emisji gazów toksycznych w niskociśnieniowym reaktorze MD VPE przedstawiony jest na rys. 27.



Rys. 27. System kontroli emisji gazów toksycznych w niskociśnieniowym reaktorze MD VPE

W reaktorach o ciśnieniu atmosferycznym, w których z zasady nie hoduje się związków zawierających fosfor system utylizacji produktów reakcji jest odmienny. Ujście z reaktora dołączone jest do przewodów ze stali nierdzewnej przepłukiwanych N_2 , którymi AsH_3 i pozostałe produkty reakcji kierowane są do podwójnej kolumny adsorpcyjnej z węglem drzewnym. Komora hydrolizacyjna umieszczona na wlocie kolumny adsorpcyjnej minimalizuje niebezpieczeństwo zapłonu węgla przez nieprzereagowane związki alkilowe

metali (te, które nie uległy pirolizie w komorze reaktora). Temperatura kolumny węglowej jest monitorowana przez cały czas trwania procesu. Zawór zwrotny i czujnik AsH_3 znajduje się po stronie wylotowej wentylatora. Jeśli rejestrowany jest arsenowodor o ponadprogowym stężeniu co jest skutkiem zatkania się kolumny węglowej następuje automatyczne zatrzymanie przepływu wodoru przez system i wyłączenie reaktora. System kontroli emisji gazów toksycznych w reaktorze MO VPE o ciśnieniu atmosferycznym przedstawiony jest na rys. 28.



Rys. 28 System kontroli emisji gazów toksycznych w reaktorze MO VPE o ciśnieniu atmosferycznym

Bezpieczne laboratorium MO VPE powinno mieć powierzchnię rzędu 100 m^2 i składać się z dwu pomieszczeń o bezpośredniej komunikacji wizualnej (rozdzielonych szybą). Reaktor, szafy gazowe i zestaw czujników alarmowych powinny być zlokalizowane w jednym z pomieszczeń (najlepiej wewnętrznym). W drugim (zewnątrznym) pomieszczeniu z wejściem z korytarza umieścić należy aparaturę sterującą procesem technologicznym, panel sygnalizacji zagrożeń i stanowiska (pod wyciągiem) do prac przygotowawczych. Pomieszczenie, w którym znajduje się reaktor powinno mieć efektywną wymianę powietrza i ze względów bezpieczeństwa należy w nim utrzymywać podciśnienie. Z kolei w pokoju operatora i przygotowania procesu ze względu na wymagania zachowania czystości należy utrzymy-

wać nieznaczne nadciśnienie. Laboratorium MO VPE powinno być zlokalizowane na najwyższej kondygnacji budynku. Stacje dezaktywacji gazów toksycznych, wentylatory wyciągów i końcowe czujniki alarmowe znajdować się winny na dachu budynku. Wodór powinien być doprowadzany z niezależnej stacji rozprężania.

W przypadku klasycznej próżniowej technologii MBE ze źródeł stałych omawiane wyżej zagrożenia nie występują. Natomiast w technologiach pośrednich będących skrzyżowaniem MBE i MO VPE takich np. jak CBE (Chemical Beam Epitaxy) ze względu na stosowanie w charakterze związków metaloorganicznych pierwiastków III grupy i wodorków pierwiastków V grupy omawiane wyżej środki ostrożności muszą być w pełni przestrzegane.

5. PODSUMOWANIE

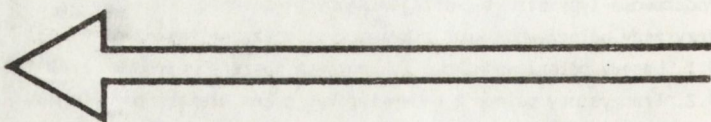
Nowe przyrządy półprzewodnikowe i prototypy układów scalonych z GaAs i innych związków $A_{III}B_V$, które pojawiły się w ostatnim dziesięcioleciu [100, 101] są bezpośrednią konsekwencją rewolucyjnych zmian w technologii wzrostu cienkich warstw epitaksjalnych. Technologie te to przede wszystkim MBE MO VPE i ich pochodne. W chwili obecnej trudno jest wyrokować, która z omawianych w niniejszej pracy technologii odgrywać będzie w latach następnych dominującą rolę jako metoda wytwarzania heterozłączowych przyrządów półprzewodnikowych. MBE wydaje się, na obecnym etapie, być technologią dominującą w zakresie przyrządów elektronicznych i przyrządów unikalnych we wstępnej fazie rozwoju ich technologii. MO VPE z drugiej strony, przewodzi w zakresie przyrządów optycznych. MO VPE jest również technologią na obecnym etapie bardziej nadającą się do masowej produkcji. Duże nadzieje wiąże się również z epitaxją z wiązek chemicznych CBE, która łączy zalety diskutowanych metod i przybliży przemysłowe zastosowania MBE [102, 103].

1. Dingle R.: in Festkorper Probleme XV (Advances in solid State Physics) ed.H.J.Queisser, Pergamon Press, New York 1975, 21
Bugajski M.: IV Krajowe Sympozjum Nauk Radiowych URSI, Poznań 1984, p D1
2. Lewandowski W., Bugajski M., Hersee S.D.: Prace ITE, 1987, 5, 1
3. Bastard G.: Phys. Rev. B, 1982, 25, 7584
4. Dingle R., Wiegman W., Henry C.H.: Phys. Rev. Lett. 1974, 33, 827
5. Ploog K., Dohler G.H.: Advances in Physics, 1983, 32, 285
6. Sai-Halesz G.A., Tsu R., Esaki L.: Appl. Phys. Lett. 1977, 130, 651
7. Sai-Halesz G.A., Esaki L., Harrison W.A.: Phys. Rev. 1978, B18, 2812
8. Bugajski M., Kuszko W., Regiński K.: Solid State Communication, 1986, 60, 669
9. Esaki L., Tsu R.: IBM J.Res. Development, 1970, 14, 61
10. Dohler G.H.: Phys. Stat. Sol. (b), 1972, 53, 79
11. Dohler G.H.: Phys. Stat. Sol. (b), 1972, 52, 533
12. von Klitzing K.: J. Magnetism and Magnetic Materials, 1983, 31-34, 525
13. Stormer H.L.: Surface Science, 1983, 132, 519
14. von Klitzing K., Dorda G., Pepper M.: Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 494
15. Taylor B.N.: IEEE Spectrum, July 1989, 20
16. Dingle R., Stormer H.L., Gossard A.C., Wiegman W.: Appl. Phys. Lett., 1978, 33, 665
17. Delagebeaudeuf D., Linh N.T.: IEEE Trans. Electron Dev., 1982, ED29, 955
18. Keever M., Shichijo H., Hess K., Benerjee S., Witkowski L., Morkoc H., Streetman B.G.: Appl. Phys. Lett., 1981, 38, 36
19. Herman M.A.: Postępy Fizyki, 1983, 34, 431
20. Matthews J.W., Blakeslee A.E.: J. Cryst. Growth., 1976, 32, 216
21. Osbourn G.C.: J. Vac. Sci. Technol., 1982, 21, 469
22. Quillec M., Goldstein L., Le Roux G., Burgeat J., Primot J.: J. Appl. Phys., 1984, 55, 2904
23. Bugajski M., Lewandowski W., Adamczewska J.: Prace ITE, 1989, 9, 50
24. Voisin P.: SPIE vol 861, Quantum Wells and Superlattices in Optoelectronic Devices and Integrated Optics, 1987, 88
25. Bugajski M., Nauka K., Rosner J., Mars D.: MRS Proc. Spring Meeting, Reno; Heteroepitaxy on Silicon: Fundamentals, Structures and Devices, ed.H.K.Choi et al 1988, 116
26. Unlu H., Morkoc H.: Solid State Technology, March 1988, 83
27. Gibbs H.M., McCall S.L., Venkatesan T.N.C., Gossard A.C., Passner A., Wiegman W.: Appl. Phys. Lett. 1979, 35, 451
28. Miller R.C., Kleinman D.A., Tsang W.T., Gossard A.C.: Phys. Rev. 1981, B24, 1134
29. Kuszko W., Kamińska M., Bugajski M., Lewandowski W., Hersee S.: Acta Phys. Polonica, 1985, A67, 411
30. Miller R.C., Kleinman D.A.: J. Luminescence, 1985, 30, 520
31. Bugajski M., Lewandowski W., Hersee S.: 7th Int. Summer School on Defects in Semiconductors. Szczyrk 1985, 45
32. Tsang W.T., Logan R.A., Ditzenberger J.A.: Electron. Lett. 1982, 18, 845
33. Hersee S.D., Baldy B., Asseenat P., de Cremoux B., Duchemin J.P.: Electron. Lett. 1982, 18, 870
34. Hiyamizu S.: Jap. J. Appl. Phys. (Letters), 1983, 22, 609
35. Hiyamizu S., Mimura T.: J. Cryst. Growth, 1982, 56, 455
36. Mimura T., Joshin K., Hiyamizu S., Hikosaka K.: M.Abe, Jap. J. Appl. Phys. (Letters), 1981, 20, L598
37. Morkoc H., Solomon P.M.: IEEE Spectrum, February 1984, 28,

38. Singer H.: *Semiconductor International*, November 1986, 68
39. Hutchby J.A.: *J. Appl. Phys.* 1978, 49, 4041
40. Capasso F., Tsang W.T., Bethea C.G., Hutchinson A.L., Levine B.F.: *Appl. Phys. Lett.* 1983, 42, 93
41. Kroemer H.: *J. Vac. Sci. & Technol.* 1983, B1, 126
42. Hayes J. R., Capasso F., Malik R.J., Gossard A.C., Wiegman W.: *Appl. Phys. Lett.* 1983, 43, 949
43. Capasso F., Kiehl R.A.: *J. Appl. Phys.* 1985, 58, 1366
44. Capasso F., Sen S., Gossard A.C., Hutchinson A.L.: *J.E. English IEEE Electron Device Lett.* 1985, EDL-7, 573
45. Palmier J.F., Minot G., Lievin J.L., Alexander F., Harmand J.C., Dangle J., Dubon-Chevallier C., Ankri D.: *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49, 1260
46. Capasso F.: *Band-gap engineering and interface engineering: From graded-gap structures to tunable band discontinuities*, in *Heterojunction Band Discontinuities; Physics and Device Applications*, ed. by F. Capasso and G. Margaritondo, Elsevier Amsterdam 1987, 399
47. Capasso F., Tsang W.T.: *Record AT & T Laboratories*, March 1984, 13
48. Mroziewicz B., Bugajski M., Nakwaski W.: *Lasery półprzewodnikowe PWN, Warszawa 1985*
49. Nelson H.: *RCA Rev.* 1963, 24, 603
50. Burggraaf P.: *Semiconductor International*, May 1986, 69
51. Murray Ch.: *Semiconductor International*, May 1986, 51
52. Olsen G.H., Ban V.S.: *Solid State Technology*, February 1987, 99
53. Tietjen J.J., Amick J.A.: *J. Electrochem. Soc.*, 1966, 113, 724
54. Olsen G.H.: in *"GaInAsP alloy semiconductor"* ed. T.P. Pearsall, J. Wiley, London 1982
55. Mizutani T., Yoshida M., Usai A., Watanabe H., Yuasa T., Hayashi Y.: *Jap. J. Appl. Phys.*, 1980, Part 2, 19, L 113
56. Manasevit H.M.: *J. Crystal. Growth.* 1981, 55, 1
57. Dapkus P.D.: *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982, 12, 243
58. Dupuis R.D.: *J. Crystal. Growth.* 1981, 55, 213
59. Mawst L.J., Costrini G., Emanuel M.A., Givens M.E., Żmudziński C.A., Coleman J.J.: *Semiconductor International*, November 1986, 61
60. Burggraaf P.: *Semiconductor International*, November 1986, 47
61. Razeghi M.: *Low-Pressure Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition of GaInAsP Alloys*, in *Semiconductors and Semimetals*, Part A, Pergamon Press 1985, 22, 299
62. Brozi A.: *Praca Doktorska, Politechnika Łódzka 1989*
63. Cho A.Y., Arthur J.R.: *Progress in Solid State Chemistry*, Pergamon Press 1975, 10, part 3
64. Chang L.L.: *Handbook on Semiconductors*, ed. T.S. Moss, North-Holland 1980, 3, 563
65. Chang L.L., Esaki L., Segmuller A., Tsu R.: *Proc. 12th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Stuttgart, 1974, 688
66. Chang L.L., Segmuller A., Esaki L.: *Appl. Phys. Lett.* 1976, 28, 39
67. Gossard A.C., Petroff P.M., Wiegman W., Dingle R., Savage A.: *Appl. Phys. Lett.* 1976, 29, 323
68. Cho A.Y.: *Proc. 19th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Warsaw 1988, 21
69. Herman M.A.: *Semiconductor Superlattices*, Akademik-Verlag, Berlin 1986
70. Herman M.A., Sitter H.: *Molecular Beam Epitaxy*, Springer 1988
71. Tsang W.T.: *Appl. Phys. Lett.* 1984, 45, 1234
72. *Molecular Beam Epitaxy 1988*, *J. Crystal Growth*, 1989, 95, 1-4
73. Suntola T., Antson J.: *U.S. Patent No. 4058430 (1977)*
74. Suntola T., Pakkala A., Lindfors S.: *U.S. Patent No. 4413022, 1983*
75. Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S.: *SID 80 Digest 1980*, 108
76. Pessa M., Makela R., Suntola T.: *Appl. Phys. Lett.* 1981, 38, 131
77. Pessa M., Huttunen P., Herman M.A.: *J. Appl. Phys.* 1983, 54, 6047

78. Pessa M., Jylha O., Huttunen P., Herman M.A.: J. Vac. Sci. Technol. 1984, A2, 418
79. Pessa M., Jylha O., Herman M.A.: J. Cryst. Growth, 1984, 67, 255
80. Herman M.A., Jylha O., Pessa M.: J. Cryst. Growth, 1984, 66, 480
81. Herman M.A., Jylha O., Pessa M.: Cryst. Res. Technol. 1986, 21, 969
82. Herman M.A., Pessa M.: J. Appl. Phys., 1985, 57, 2671
83. Herman M.A., Vuoli M., Pessa M.: J. Cryst. Growth, 1985, 73
84. Herman M.A.: Fizyczne problemy epitaksji struktur warstwowych stosowanych w przyrządach optoelektronicznych, PWN, 1987
85. Dapkus P.D.: J. Crystal Growth, 1984, 68, 345
86. Foxon C.T., Joyce B.A.: Surface Sci. 1975, 50, 434
87. Foxon C.T., Joyce B.A.: Surface Sci. 1977, 64, 293
88. Arthur J.R.: J. Appl. Phys. 1968, 39, 4032
89. Cho A.Y., Arthur J.R.: Progr. Solid State Chem. 1979, 10, 157
90. Nishizawa J., Kurabayashi T.: J. Electrochem. Soc. 1983, 13, 413
91. McIntyre A.J., Sherin B.J.: Solid State Technology, 1983, 31, 7, 10
92. McIntyre A.J., Sherin B.J.: Solid State Technology, 1989, 32, 119
93. Bolman R.A.: Solid State Technology, 1989, 31, 7, 95
94. Hess K.L., Riccio R.J.: J. Crystal Growth, 1986, 77, 95
95. Messham R.L., Tucker W.K.: J. Crystal Growth, 1986, 77, 101
96. Betsch R.J.: J. Crystal Growth, 1986, 77, 210
97. Johnson E., Tsui R., Convey D., Mellen N., Curless J.: J. Crystal Growth, 1984, 68, 497
98. Lum R.M., Klingert J.K., Dutt B.V.: 2nd OMVPE Workshop, Cornell University, Ithaca NY, Aug. 1985
99. 2nd Int. Conf. on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Sheffield, 1984, Safety Session: J. Crystal Growth, 1984, 68
100. Mroziejewicz B.: Acta Physica Polonica, 1987, A71, 255
101. Jeleński A.: Electron Technology, 1988, 21, 1/2, 3
102. Tsang W.T., Miller R.C.: J. Crystal Growth 1986, 77, 55
103. Pessa M.: Acta Polytechnica Scandinavica, 1989, EL 64, 141

	str.
1. Wstęp	5
2. Podstawowe typy struktur przejawiających własności kwantowe	5
3. Przyrządy półprzewodnikowe z kwantowymi obszarami czynnymi	13
3.1. Lasery półprzewodnikowe z kwantowym obszarem czynnym	13
3.2. Tranzystory polowe z dwuwymiarowym gazem elektronowym (HEMT)	15
3.3. Heterozłączone tranzystory bipolarne (HBT) i bipolarne tranzystory tunelowe (RTBT)	18
3.4. Fotodiody lawinowe	21
4. Technologie wytwarzania struktur wykazujących kwantowe efekty rozmiarowe	23
4.1. Epitaksja z fazy ciekłej (LPE)	23
4.2. Epitaksja z fazy gazowej (VPE i MØ VPE)	24
4.3. Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)	27
4.4. Epitaksja warstw mono-atomowych (ALE)	31
4.5. Porównanie technik MØ VPE i MBE w aspekcie ich użyteczności do wytwarzania nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych	31
4.6. Zagadnienia dotyczące bezpieczeństwa pracy z nowoczesnymi technologiami wytwarzania związków półprzewodnikowych $A_{III}B_V$	34
4.6.1. Toksyczność związków półprzewodnikowych $A_{III}B_V$	35
4.6.2. Bezpieczeństwo pracy w trakcie wzrostu warstw epitaksjalnych	35
5. Podsumowanie	39
Bibliografia	40



WYDAWNICTWA PRZEMYSŁOWE WEMA

opracowują i wydają na zlecenie przedsiębiorstw przemysłowych publikacje z zakresu informacji techniczno-handlowej, w szczególności:

- katalogi wyrobów, katalogi części wymiennych, karty katalogowe,
- informatory,
- dokumentacje techniczno-ruchowe,
- instrukcje obsługi, naprawy, bhp,
- taryfikatory, normatywy, indeksy wyrobów, indeksy materiałowe,
- książki i karty gwarancyjne,
- druki reklamowe, ulotki, prospekty, foldery.

WEMA oferuje również obsługę wydawniczą:

- targów,
- konferencji,
- sympozjów.

WYDAWNICTWA PRZEMYSŁOWE WEMA
ul. Danilowiczowska 18, 00-950 Warszawa

Telefony:

Centrala
Dyrektor i Naczelny Redaktor
Z-ca Dyrektora ds. Technicznych

Zlecenia przyjmują:

Redakcja Katalogów i Publikacji Ciągłych

Redakcja Wydawnictw Firmowych

27-54-56 do 59

27-21-17

27-56-13

27-49-47 lub

27-54-56, wewn. 41

635-62-78 lub

27-54-56, wewn. 44

