

III.
METODY OTRZYMYWANIA
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Materiały półprzewodnikowe, otrzymywane obecnie w warunkach laboratoryjnych, charakteryzują się niezwykle wysoką czystością.

Materiały półprzewodnikowe, otrzymywane obecnie w warunkach laboratoryjnych, charakteryzują się niezwykle wysoką czystością.

Czystość materiałów półprzewodnikowych:

Materiały półprzewodnikowe, otrzymywane obecnie w warunkach laboratoryjnych, charakteryzują się niezwykle wysoką czystością.

Czystość materiałów półprzewodnikowych:

- ▶ Wytwarzane są **izotopowo czyste kryształy Ge**.

Materiały półprzewodnikowe, otrzymywane obecnie w warunkach laboratoryjnych, charakteryzują się niezwykle wysoką czystością.

Czystość materiałów półprzewodnikowych:

- ▶ Wytwarzane są **izotopowo czyste kryształy Ge**.
Przypomnijmy, że naturalny german zawiera 5 izotopów.

Materiały półprzewodnikowe, otrzymywane obecnie w warunkach laboratoryjnych, charakteryzują się niezwykle wysoką czystością.

Czystość materiałów półprzewodnikowych:

- ▶ Wytwarzane są **izotopowo czyste kryształy Ge**.
Przypomnijmy, że naturalny german zawiera 5 izotopów.
- ▶ Wytwarzane są prawie idealne kryształy Si o średnicy rzędu 20 cm.

Materiały półprzewodnikowe, otrzymywane obecnie w warunkach laboratoryjnych, charakteryzują się niezwykle wysoką czystością.

Czystość materiałów półprzewodnikowych:

- ▶ Wytwarzane są **izotopowo czyste kryształy Ge**.
Przypomnijmy, że naturalny german zawiera 5 izotopów.
- ▶ Wytwarzane są prawie idealne kryształy Si o średnicy rzędu 20 cm.
- ▶ W najczystszych wytwarzanych obecnie kryształach Si gęstość dyslokacji jest mniejsza niż 1000 dyslokacji/cm³, a koncentracja domieszek jest mniejsza niż 1 domieszka na 10¹² atomów sieci macierzystej.

Metoda Czochralskiego

Metoda Czochralskiego

- ▶ Materiał surowy (substrat) topiony jest w tyglu.

Metoda Czochralskiego

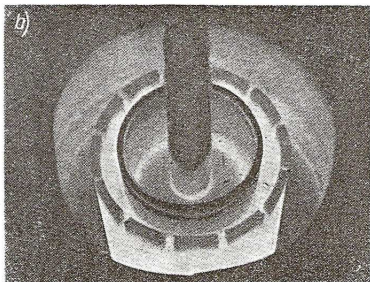
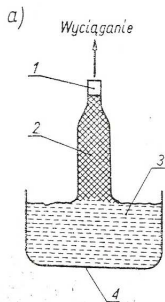
- ▶ Materiał surowy (substrat) topiony jest w tyglu.
- ▶ Zarodek krystaliczny jest w kontakcie z wierzchnią warstwą zimniejszego stopionego materiału.

Metoda Czochralskiego

- ▶ Materiał surowy (substrat) topiony jest w tyglu.
- ▶ Zarodek krystaliczny jest w kontakcie z wierzchnią warstwą zimniejszego stopionego materiału.
- ▶ Krystalizujący materiał jest powoli obracany (w celu ujednorodnienia procesu krystalizacji) i wyciągany z ciekłego materiału.

Metoda Czochralskiego

- ▶ Materiał surowy (substrat) topiony jest w tyglu.
- ▶ Zarodek krystaliczny jest w kontakcie z wierzchnią warstwą zimniejszego stopionego materiału.
- ▶ Krystalizujący materiał jest powoli obracany (w celu ujednorodnienia procesu krystalizacji) i wyciągany z ciekłego materiału.
- ▶ Powstają w ten sposób duże monokryształy, np. kryształy Si o średnicy $\simeq 20$ cm.
- ▶ Kształt powierzchni ograniczającej monokryształ jest najczęściej wielościanem foremny o zaokrąglonych wierzchołkach.



Rys. 1-12. Wyciąganie kryształu z cieczy (metoda Czochralskiego): a) schemat procesu wyciągania kryształu

1 — zarodek; 2 — kryształ; 3 — stopiony Si; 4 — tygiel

b) widok przez okienko pieca — widoczny jest kryształ Si wyciągany z cieczy. (Fotografię wykorzystano dzięki uprzejmości Texas Instruments, Inc.)

Schemat metody Czochralskiego.

Metoda mikro-wyciągania

Metoda mikro-wyciągania

Angielska nazwa metody: **micro-pulling-down** (μ -PD)

Metoda mikro-wyciągania

Angielska nazwa metody: **micro-pulling-down (μ -PD)**

Jest to najnowsza metoda wytwarzania kryształów półprzewodnikowych o wysokiej czystości.

Metoda mikro-wyciągania

Angielska nazwa metody: **micro-pulling-down (μ -PD)**

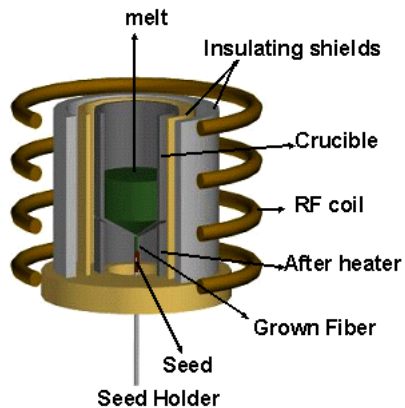
Jest to najnowsza metoda wytwarzania kryształów półprzewodnikowych o wysokiej czystości. Metoda ta stanowi "odwrócenie" metody Czochralskiego.

Metoda mikro-wyciągania

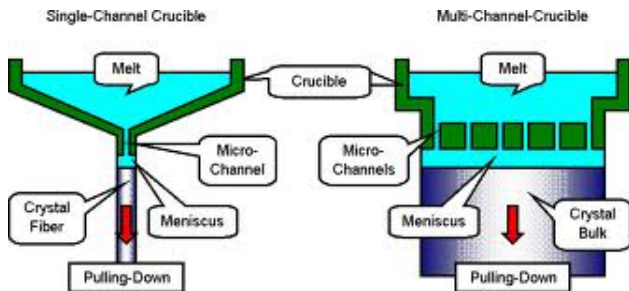
Angielska nazwa metody: **micro-pulling-down (μ -PD)**

Jest to najnowsza metoda wytwarzania kryształów półprzewodnikowych o wysokiej czystości. Metoda ta stanowi "odwrócenie" metody Czochralskiego.

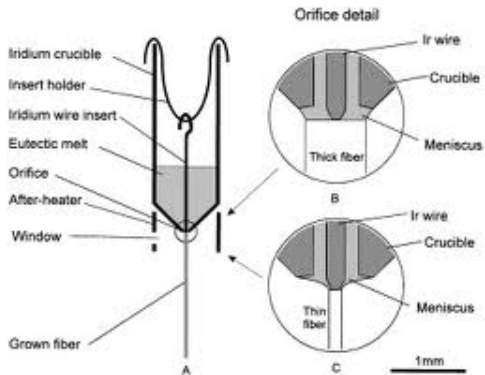
Kryształ rośnie poniżej tygla z mikrokanalami wskutek wyciągania substancji krystalizującej w dół (nie w górę jak w metodzie Czochralskiego).



Schemat aparatury do metody μ -PD.



Schemat wytwarzania kryształu metodą μ -PD (1).



Schemat wytwarzania kryształu metodą μ -PD (2).

Metoda Bridgmana

Metoda Bridgmana

- ▶ Podobnie jak w metodzie Czochralskiego zarodek jest w kontakcie ze stopionym materiałem.

Metoda Bridgmana

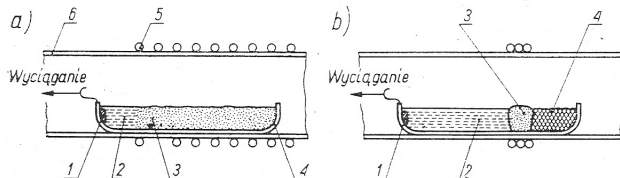
- ▶ Podobnie jak w metodzie Czochralskiego zarodek jest w kontakcie ze stopionym materiałem.
- ▶ Zarodek umieszczony jest w tyglu w kształcie łódki przesuwanej w kierunku poziomym (pozioma metoda Bridgmana).

Metoda Bridgmana

- ▶ Podobnie jak w metodzie Czochralskiego zarodek jest w kontakcie ze stopionym materiałem.
- ▶ Zarodek umieszczony jest w tyglu w kształcie łożki przesuwanej w kierunku poziomym (pozioma metoda Bridgmana).
- ▶ W tyglu wytwarzany jest gradient temperatury w ten sposób, że temperatura wokół zarodka jest poniżej temperatury topnienia.

Metoda Bridgmana

- ▶ Podobnie jak w metodzie Czochralskiego zarodek jest w kontakcie ze stopionym materiałem.
- ▶ Zarodek umieszczony jest w tyglu w kształcie łódki przesuwanej w kierunku poziomym (pozioma metoda Bridgmana).
- ▶ W tyglu wytwarzany jest gradient temperatury w ten sposób, że temperatura wokół zarodka jest poniżej temperatury topnienia.
- ▶ W innym wariantcie tej metody polikryształ topiony jest w wąskiej strefie, z której powstaje monokryształ będący w kontakcie z zarodkiem.



Rys. 1-11. Wzrost kryształu z cieczy w łożdce: a) krystalizacja z jednego końca cieczy (metoda Bridgmana)

1 — zarodek; 2 — kryształ; 3 — stopiony materiał; 4 — łożdka; 5 — grzejnik; 6 — r
 b) topienie i krystalizacja w ruchomej strefie
 1 — zarodek; 2 — kryształ; 3 — stopiona strefa; 4 — polikryształ

Schematy (a) i (b) dwóch odmian metody Bridgmana.

Epitaksja z fazy gazowej (depozycja chemiczna)

Epitaksja z fazy gazowej (depozycja chemiczna)

Metoda ta stosowana do wytwarzania cienkich warstw na podłożu.

Epitaksja z fazy gazowej (depozycja chemiczna)

Metoda ta stosowana do wytwarzania cienkich warstw na podłożu.

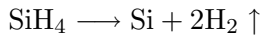
Atomy tworzące cienką warstwę budują strukturę uporządkowaną o tej samej strukturze krystalicznej co podłoże (**epitaksja**).

- ▶ **homoepitaksja** = cienka warstwa i podłoże mają ten sam skład chemiczny, np. Si na Si

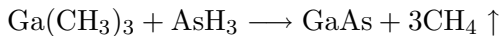
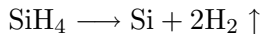
- ▶ **homoepitaksja** = cienka warstwa i podłoże mają ten sam skład chemiczny, np. Si na Si
- ▶ **heteroepitaksja** = skład chemiczny cienkiej warstwy i podłoża jest różny, ale struktura krystaliczna jest taka sama (lub podobna), np. GaAs na Si

Przykładowe reakcje chemiczne na podłożu:

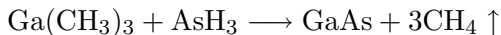
Przykładowe reakcje chemiczne na podłożu:



Przykładowe reakcje chemiczne na podłożu:

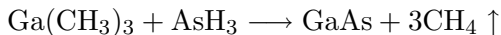
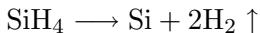


Przykładowe reakcje chemiczne na podłożu:



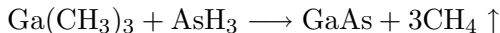
Ta druga reakcja prowadzi do otrzymania cienkiej warstwy z gazowego związku metal-organicznego.

Przykładowe reakcje chemiczne na podłożu:



Ta druga reakcja prowadzi do otrzymania cienkiej warstwy z gazowego związku metal-organicznego. Metoda wykorzystująca tę reakcję nazywana jest

Przykładowe reakcje chemiczne na podłożu:



Ta druga reakcja prowadzi do otrzymania cienkiej warstwy z gazowego związku metal-organicznego. Metoda wykorzystująca tę reakcję nazywana jest

MOCVD = Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Epitaksja z fazy ciekłej

Epitaksja z fazy ciekłej

Metoda ta polega na wykorzystaniu wzrostu cienkiej warstwy materiału z fazy ciekłej.

Epitaksja z fazy ciekłej

Metoda ta polega na wykorzystaniu wzrostu cienkiej warstwy materiału z fazy ciekłej.

Zwykle pierwiastek grupy III, np. Ga, stosowany jest jako rozpuszczalnik dla pierwiastka grupy V, np. As.

Epitaksja z fazy ciekłej

Metoda ta polega na wykorzystaniu wzrostu cienkiej warstwy materiału z fazy ciekłej.

Zwykle pierwiastek grupy III, np. Ga, stosowany jest jako rozpuszczalnik dla pierwiastka grupy V, np. As. Roztwór jest chłodzony w kontakcie z podłożem GaAs, co prowadzi do nukleacji GaAs na podłożu.

Epitaksja z fazy ciekłej

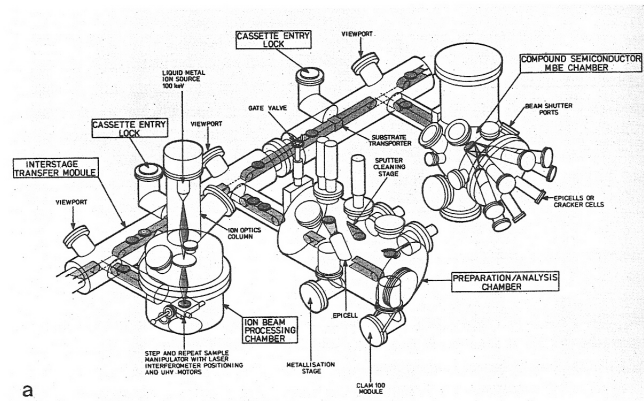
Metoda ta polega na wykorzystaniu wzrostu cienkiej warstwy materiału z fazy ciekłej.

Zwykle pierwiastek grupy III, np. Ga, stosowany jest jako rozpuszczalnik dla pierwiastka grupy V, np. As. Roztwór jest chłodzony w kontakcie z podłożem GaAs, co prowadzi do nukleacji GaAs na podłożu. Przy użyciu różnych roztworów o różnej zawartości domieszek (lub czystych) rosną kolejne cienkie warstwy.

Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)

Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)

MBE = Molecular Beam Epitaxy



Schemat aparatury MBE.

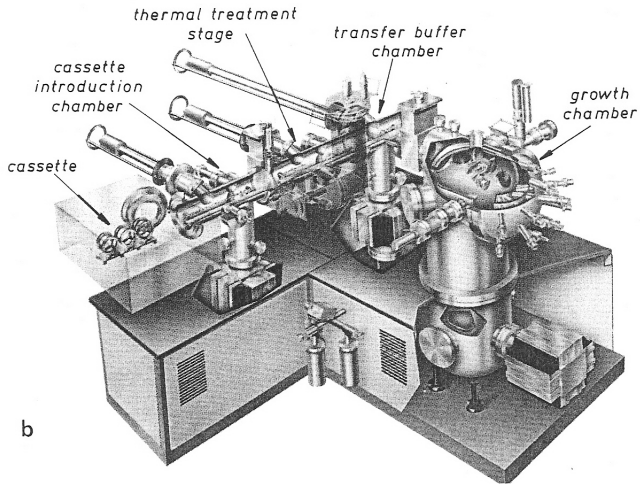


Fig. 3.1a,b. Schematic illustrations of the main building blocks of modern MBE production systems, with their principal functions indicated [Courtesy of VG Semicon (a) and ISA Riber (b)]

Fotografia aparatury MBE.

Metoda (technologia) MBE jest nowoczesną metodą otrzymywania cienkich warstw i heterostruktur kwantowych (QW, SL, NW, QD) w sposób kontrolowany.

Metoda (technologia) MBE jest nowoczesną metodą otrzymywania cienkich warstw i heterostruktur kwantowych (QW, SL, NW, QD) w sposób kontrolowany.

Zgodnie z tą metodą cienkie warstwy półprzewodnika (metal, izolator) krystalizują wskutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy wiązkami molekularnymi/atomowymi zawierającymi składniki wytwarzanego materiału a powierzchnią podłoża.

Metoda (technologia) MBE jest nowoczesną metodą otrzymywania cienkich warstw i heterostruktur kwantowych (QW, SL, NW, QD) w sposób kontrolowany.

Zgodnie z tą metodą cienkie warstwy półprzewodnika (metal, izolator) krystalizują wskutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy wiązkami molekularnymi/atomowymi zawierającymi składniki wytwarzanego materiału a powierzchnią podłoża. Podłoże jest utrzymywane w podwyższonej temperaturze w ultrawysokiej próżni.

Metoda (technologia) MBE jest nowoczesną metodą otrzymywania cienkich warstw i heterostruktur kwantowych (QW, SL, NW, QD) w sposób kontrolowany.

Zgodnie z tą metodą cienkie warstwy półprzewodnika (metal, izolator) krystalizują wskutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy wiązkami molekularnymi/atomowymi zawierającymi składniki wytwarzanego materiału a powierzchnią podłoża. Podłoże jest utrzymywane w podwyższonej temperaturze w ultrawysokiej próżni.

Ultrawysoka próżnia oznacza, że ciśnienie p gazów resztkowych w komorze reakcyjnej jest odpowiednio małe, tzn.

Metoda (technologia) MBE jest nowoczesną metodą otrzymywania cienkich warstw i heterostruktur kwantowych (QW, SL, NW, QD) w sposób kontrolowany.

Zgodnie z tą metodą cienkie warstwy półprzewodnika (metal, izolator) krystalizują wskutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy wiązkami molekularnymi/atomowymi zawierającymi składniki wytwarzanego materiału a powierzchnią podłoża. Podłoże jest utrzymywane w podwyższonej temperaturze w ultrawysokiej próżni.

Ultrawysoka próżnia oznacza, że ciśnienie p gazów resztkowych w komorze reakcyjnej jest odpowiednio małe, tzn.

$$p \leq \sim 10^{-7} \text{ Pa}$$

W technologii MBE typowa szybkość wzrostu wynosi

W technologii MBE typowa szybkość wzrostu wynosi

$$\sim 1\mu\text{m/h} ,$$

W technologii MBE typowa szybkość wzrostu wynosi

$$\sim 1\mu\text{m/h} ,$$

czyli ~ 1 monowarstwa/s.

W technologii MBE typowa szybkość wzrostu wynosi

$$\sim 1\mu\text{m/h} ,$$

czyli ~ 1 monowarstwa/s.

Oznacza to, że czas wzrostu jest wystarczająco mały, aby zapewnić pełną migrację powierzchniową padających atomów.

W technologii MBE typowa szybkość wzrostu wynosi

$$\sim 1\mu\text{m/h} ,$$

czyli ~ 1 monowarstwa/s.

Oznacza to, że czas wzrostu jest wystarczająco mały, aby zapewnić pełną migrację powierzchniową padających atomów. Prowadzi to do bardzo gładkich powierzchni otrzymywanych metodą MBE.

Główne zalety technologii MBE

Główne zalety technologii MBE

Technologia ta umożliwia bardzo precyzyjną kontrolę składu wiązek i warunków wzrostu.

Główne zalety technologii MBE

Technologia ta umożliwia bardzo precyzyjną kontrolę składu wiązek i warunków wzrostu.

Daje zatem możliwość precyzyjnej kontroli składu i budowy produkowanej heterostruktury.

Główne zalety technologii MBE

Technologia ta umożliwia bardzo precyzyjną kontrolę składu wiązek i warunków wzrostu.

Daje zatem możliwość precyzyjnej kontroli składu i budowy produkowanej heterostruktury.

Kontrola prowadzona jest *in situ*, czyli w trakcie wzrostu, następującymi metodami:

Główne zalety technologii MBE

Technologia ta umożliwia bardzo precyzyjną kontrolę składu wiązek i warunków wzrostu.

Daje zatem możliwość precyzyjnej kontroli składu i budowy produkowanej heterostruktury.

Kontrola prowadzona jest *in situ*, czyli w trakcie wzrostu, następującymi metodami:

- ▶ metoda RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction)

Główne zalety technologii MBE

Technologia ta umożliwia bardzo precyzyjną kontrolę składu wiązek i warunków wzrostu.

Daje zatem możliwość precyzyjnej kontroli składu i budowy produkowanej heterostruktury.

Kontrola prowadzona jest *in situ*, czyli w trakcie wzrostu, następującymi metodami:

- ▶ metoda RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction)
- ▶ spektroskopia Augera

Główne zalety technologii MBE

Technologia ta umożliwia bardzo precyzyjną kontrolę składu wiązek i warunków wzrostu.

Daje zatem możliwość precyzyjnej kontroli składu i budowy produkowanej heterostruktury.

Kontrola prowadzona jest *in situ*, czyli w trakcie wzrostu, następującymi metodami:

- ▶ metoda RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction)
- ▶ spektroskopia Augera
- ▶ elipsometria (pomiar zmiany polaryzacji światła odbitego od badanej powierzchni)

Fizyczne podstawy procesu wzrostu warstw metodą MBE

Fizyczne podstawy procesu wzrostu warstw metodą MBE

Komora reakcyjna MBE składa się z trzech stref:

Fizyczne podstawy procesu wzrostu warstw metodą MBE

Komora reakcyjna MBE składa się z trzech stref:

1. Strefa formowania się wiązek molekularnych wytwarzanych w komórkach efuzyjnych.

Fizyczne podstawy procesu wzrostu warstw metodą MBE

Komora reakcyjna MBE składa się z trzech stref:

1. Strefa formowania się wiązek molekularnych wytwarzanych w komórkach efuzyjnych.
2. Strefa przecinania się wiązek i mieszania się molekuł,

Fizyczne podstawy procesu wzrostu warstw metodą MBE

Komora reakcyjna MBE składa się z trzech stref:

1. Strefa formowania się wiązek molekularnych wytwarzanych w komórkach efuzyjnych.
2. Strefa przecinania się wiązek i mieszania się molekuł,
3. Strefa krystalizacji na podłożu (strefa wzrostu epitaksjalnego).

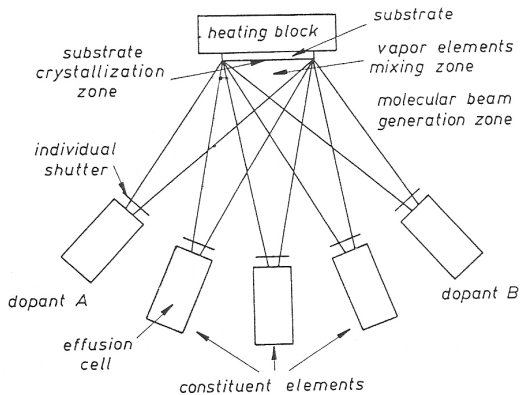


Fig. 1.1. Schematic illustration of the essential parts of a MBE growth system. Three zones where the basic processes of MBE take place are indicated [1.33]

Najważniejsze procesy powierzchniowe zachodzące w 3. strefie:

Najważniejsze procesy powierzchniowe zachodzące w 3. strefie:

- ▶ adsorpcja atomów i molekuł uderzających w powierzchnię

Najważniejsze procesy powierzchniowe zachodzące w 3. strefie:

- ▶ adsorpcja atomów i molekuł uderzających w powierzchnię
- ▶ migracja powierzchniowa

Najważniejsze procesy powierzchniowe zachodzące w 3. strefie:

- ▶ adsorpcja atomów i molekuł uderzających w powierzchnię
- ▶ migracja powierzchniowa
- ▶ dysocjacja adsorbowanych molekuł

Najważniejsze procesy powierzchniowe zachodzące w 3. strefie:

- ▶ adsorpcja atomów i molekuł uderzających w powierzchnię
- ▶ migracja powierzchniowa
- ▶ dysocjacja adsorbowanych molekuł
- ▶ wbudowywanie się padających atomów w sieć krystaliczną substratu lub powstałej warstwy epitaksjalnej (krystalizacja)

Najważniejsze procesy powierzchniowe zachodzące w 3. strefie:

- ▶ adsorpcja atomów i molekuł uderzających w powierzchnię
- ▶ migracja powierzchniowa
- ▶ dysocjacja adsorbowanych molekuł
- ▶ wbudowywanie się padających atomów w sieć krystaliczną substratu lub powstałej warstwy epitaksjalnej (krystalizacja)
- ▶ termiczna desorpcja atomów nie wbudowanych w sieć krystaliczną (uwalnianie się atomów i ich powrót do strefy 2.)

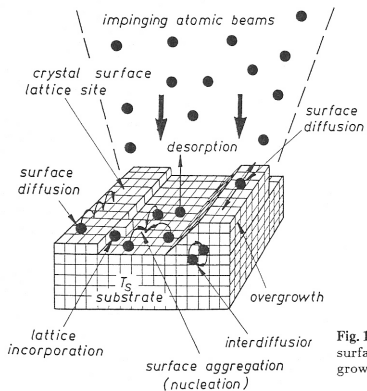


Fig. 1.3. Schematic illustration of the surface processes occurring during film growth by MBE [1.38]

Schemat procesów powierzchniowych na podłożu w komorze MBE.

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**
Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**
Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.
- (2) **mechanizm Strankiego-Krastanova**

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**
Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.
- (2) **mechanizm Strankiego-Krastanova**
Najpierw powstaje **warstwa zwilżająca** na podłożu, a na niej rosną wyspy **nanoszonego** materiału.

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**
Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.
- (2) **mechanizm Strankiego-Krastanova**
Najpierw powstaje **warstwa zwilżająca** na podłożu, a na niej rosną wyspy **nanoszonego** materiału.
 \implies **nanotechnologia**

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

(1) **mechanizm Franka-van der Merwe**

Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.

(2) **mechanizm Strankiego-Krastanova**

Najpierw powstaje **warstwa zwilżająca** na podłożu, a na niej rosną wyspy **nanoszonego** materiału.

⇒ **nanotechnologia**

Mechanizm ten stosowany jest najczęściej w produkcji **samorganizowanych kropek kwantowych**.

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**
Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.
- (2) **mechanizm Strankiego-Krastanova**
Najpierw powstaje **warstwa zwilżająca** na podłożu, a na niej rosną wyspy **nanoszonego** materiału.
⇒ nanotechnologia
Mechanizm ten stosowany jest najczęściej w produkcji **samozorganizowanych kropek kwantowych**.
- (3) **mechanizm Volmera-Webera**

Istnieją trzy możliwe mechanizmy wzrostu powierzchni heterostruktury:

- (1) **mechanizm Franka-van der Merwe**
Równomierny wzrost monowarstwy na monowarstwie.
- (2) **mechanizm Strankiego-Krastanova**
Najpierw powstaje **warstwa zwilżająca** na podłożu, a na niej rosną wyspy **nanoszonego** materiału.
⇒ nanotechnologia
Mechanizm ten stosowany jest najczęściej w produkcji **samorganizowanych kropek kwantowych**.
- (3) **mechanizm Volmera-Webera**
Wyspy rosną bezpośrednio na podłożu (bez warstwy zwilżającej).

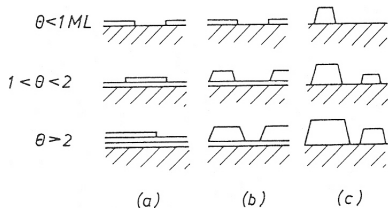


Fig. 1.5a–c. Schematic representation of the three crystal growth modes (a) Layer-by-layer or Frank–van der Merwe; (b) layer plus island or Stranski-Krastanov; (c) island or Volmer-Weber mode. θ represents the coverage in monolayers [1.44]

Schematy trzech mechanizmów wzrostu na podłożu.

Kontrola stopnia pokrycia powierzchni metodą RHEED przez pomiar zmian czasowych oscylacji natężenia dyfrakcji elektronów:

Kontrola stopnia pokrycia powierzchni metodą RHEED przez pomiar zmian czasowych oscylacji natężenia dyfrakcji elektronów:

maksima natężenia odpowiadają powierzchniom gładkim (całkowicie wypełnionym), a minima – powierzchniom wypełnionym w połowie.

Kolejny rysunek pokazuje relację pomiędzy pokryciem powierzchni a natężeniem RHEED.

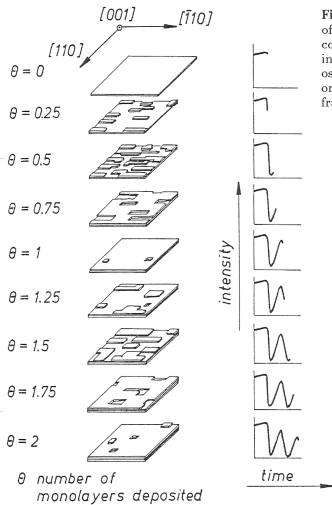


Fig.1.9. Real space representation of the formation of the first two complete monolayers of GaAs(001) in relation to RHEED intensity oscillations, according to the first-order growth model. Here θ is the fractional layer coverage [1.121]