

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР НАНОТЕХНОЛОГИЙ РАН**

Эпитаксиальный синтез базовых полупроводниковых материалов

Методические указания по исследовательской работе

Санкт-Петербург

2010

Оглавление

Цель работы	- 3 -
Задачи	- 3 -
Оборудование и методы	- 3 -
1. Введение.....	- 4 -
2. Физико-химические основы МПЭ.....	- 5 -
3. Ростовое технологическое оборудование - установка молекулярно-пучковой эпитаксии Riber 49.....	- 9 -
3.1. Основные технологические параметры эпитаксиального процесса	- 16 -
4. Порядок выполнения работы	- 18 -
5. Требования к отчету.....	- 19 -
Литература	- 20 -
Приложение 1	- 21 -
Контрольные вопросы и задания:	- 21 -

Цель работы

Целью лабораторной работы является теоретическое и практическое освоение методик и технологических приёмов, применяемых при эпитаксиальном выращивании полупроводниковых гетероструктур соединений АЗВ5, на примере изготовления калибровочных псевдоморфных гетероструктур AlGaAs/InGaAs/GaAs и гетероструктур AlGaAs/GaAs на поверхности полупроводниковых пластин GaAs(100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber 49.

Задачи

- Повторение теоретического материала по физико-химическим основам эпитаксиального роста и методикам контроля эпитаксиального процесса, полученных на лекционных курсах.
- Знакомство с ростовым технологическим оборудованием на примере установки молекулярно-пучковой эпитаксии Riber 49.
- Получение практических навыков работы с ростовым технологическим оборудованием и полупроводниковыми материалами в процессе проведения калибровочных и ростовых процедур при выращивании тестовых псевдоморфных гетероструктур AlGaAs/InGaAs/GaAs и гетероструктур AlGaAs/GaAs на поверхности полупроводниковых пластин GaAs(100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber 49.

Оборудование и методы

В данной работе применяются следующие методы и оборудование:

- Метод молекулярно-пучковой эпитаксии.
- Установка молекулярно-пучковой эпитаксии Riber 49.

1. Введение

Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) в настоящее время является одним из основных технологических методов формирования полупроводниковых приборов на основе тонких монокристаллических слоёв полупроводниковых материалов различного состава, типа и степени легирования. Преимущества МПЭ, такие как невысокая контролируемая скорость осаждения (~1 монослоя в секунду), относительно низкая температура эпитаксиального роста (300-700°C), возможность контроля состояния поверхности в режиме реального времени (дифракция быстрых электронов - ДБЭ), несложность автоматизации позволяют управлять ростовым процессом на атомарном уровне, что особенно важно при формировании полупроводниковых наногетероструктур с квантовыми ямами и квантовыми точками для нужд опто-, микро- и СВЧ-электроники.

2. Физико-химические основы МПЭ

Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) была разработана в начале 70х годов двадцатого столетия как метод выращивания высокочистых слоев полупроводниковых соединений (Cho 1971; Cho and Arthur 1975). МПЭ представляет собой процесс эпитаксиального выращивания полупроводниковых кристаллов посредством взаимодействия нескольких молекулярных (атомарных) пучков на поверхности нагретой монокристаллической подложки. Для обеспечения режима молекулярного пучка процесс осуществляется в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-10} - 10^{-11} Торр). При этих условиях длина свободного пробега атомов и молекул намного превышает геометрические размеры реактора. Основным достоинством метода МПЭ является возможность выращивания многослойных гетероструктур полупроводниковых соединений с чрезвычайно резкими профилями элементного состава и легирования.

Известно, что As начинает интенсивно испаряться при температуре порядка 200°C , в то время как Ga демонстрирует аналогичную скорость испарения при температурах выше 700°C . Поэтому, если на подложку GaAs, находящуюся при средней температуре (например, 500°C) направить поток молекул As, то в отсутствие потока Ga он просто будет переиспаряться с поверхности, в то время как Ga, осажденный на подложку в отсутствие As будет аккумулироваться на ней. При условии наличия обоих потоков, адсорбированный атом Ga имеет возможность образовать химическую связь с так же адсорбированным на поверхности атомом As, в итоге образуя слой полупроводникового соединения GaAs. Другими словами, при типичных ростовых условиях все атомы элемента III группы обладают единичным коэффициентом прилипания к поверхности подложки. При этом молекулы V группы не прилипают к поверхности в отсутствие потока атомов III группы. Таким образом, скорость роста полностью определяется скоростью поступления на поверхность атомов элементов III группы, а элементный состав выращиваемого твердого раствора, например, InGaAs, отношением потоков элементов третьей

группы, In и Ga. Избыток атомов As просто десорбируется с поверхности и осаждается на криопанель установки.

Источниками молекулярных пучков в установке МПЭ являются эффузионные ячейки. Эффузионная ячейка представляет собой тигель, изготовленный из пиролитического нитрида бора, окруженный нагревательным элементом. Особо чистые материалы для молекулярной эпитаксии, такие как Ga (8N), Al (6N), In (7N), As (7N), загружаются в эффузионные ячейки (к примеру, 5N обозначает чистоту материала, равную 99,99999%). Молекулярные пучки элементов создаются посредством нагрева материала в эффузионных ячейках. Металлы III группы и легирующие элементы, такие как Si и Be, испаряются в атомарном виде. Элементы пятой группы обычно поступают на поверхность роста в виде тетрамеров, например, As₄.

Плавное изменение состава и легирования осуществляется посредством изменения температур эффузионных ячеек. Температура испарения в эффузионных ячейках контролируется при помощи термопары и поддерживается либо изменяется по заданному закону ПИД регулятором с высокой точностью, не хуже 0,2°C. Так например, для источника галлия типичная температура испарения соответствующая скорости осаждения 0,17 нм (0,6 монослоя атомов) за секунду составляет примерно 1080°C. Поддержание температуры источника с точностью 0,2°C гарантирует точность поддержания величины потока атомов, поступающих на поверхность подложки, а, следовательно, и скорость выращивания слоя GaAs, с точностью не хуже 1%. Величины потоков элементов III и V групп могут быть измерены при помощи ионизационного датчика. Ионизационный датчик может быть размещен в реакторе непосредственно в той точке, куда позднее доставляется подложка. Точность измерения потоков не хуже 1%.

Резкая смена материала выращиваемого на поверхности подложки осуществляется посредством открытия и закрытия заслонок эффузионных ячеек, которые открывают или закрывают потоки элементов. Время срабатывания заслонки не превышает одну секунду, что при типичных для МПЭ скоростях выращивания обеспечивает толщину переходного слоя, между слоями различного

состава, не превосходящую толщину одного монослоя атомов (примерно 3 ангстрема). Таким образом, метод МПЭ позволяет формировать многослойные полупроводниковые гетероструктуры с точностью не хуже 1% с точки зрения толщин слоев, их периодичности, элементного состава и легирования.

Скорость выращивания полупроводникового соединения (изменение толщины пленки полупроводника в единицу времени) при типичных условиях МПЭ определяется величиной потока элементов III группы (Ga, Al, In), при условии избытка элементов V группы, как уже было отмечено в предыдущем разделе. Скорости роста бинарных и тройных соединений, в дополнение к указанным методикам могут определяться посредством регистрации изменения интенсивности картины дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Система ДБЭ штатно входит в состав установок МПЭ. Изменение интенсивности картины дифракции быстрых электронов наблюдается на начальной стадии выращивания слоя соединения (до 100 монослоев). Зародышеобразование на поверхности арсенида галлия (100) имеет островковый характер. После открытия заслонки на поверхности кристалла начинают образовываться островки высотой один монослой. Затем размеры островков увеличиваются. Постепенно островки смыкаются, образуя новый монослой соединения. Отдельные элементы дифракционной картины, наблюдаемой на флуоресцентном экране, имеют максимальную интенсивность при полностью сформированном слое. При осаждении эффективного количества материала, равного половине одного монослоя, интенсивность рефлексов минимальная (см. рисунок 1). Таким образом, записывая изменение во времени интенсивности рефлексов на картине ДБЭ, можно точно определить время выращивания одного монослоя, а значит, и скорость роста. Для этого достаточно измерить период осцилляций интенсивности рефлексов. Также возможно контролировать момент завершения формирования одного монослоя и начала образования другого монослоя кристалла.

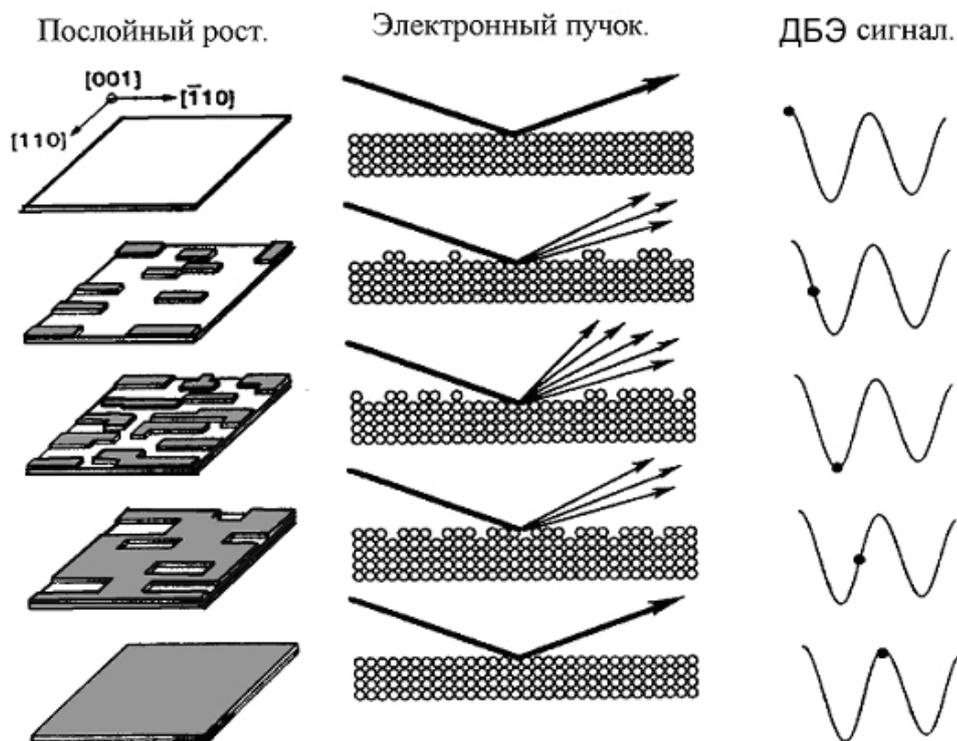


Рис. 1. Формирование осцилляций интенсивности отраженного пучка при дифракции быстрых электронов.

Важным параметром выращиваемых гетероструктур является шероховатость интерфейсов (границ раздела) слоев. Использование оптимизированных параметров эпитаксиального процесса (температуры выращивания, скорости осаждения и соотношения потоков элементов III и V групп) и определённых технологических приемов (например, кратковременное прерывание процесса выращивания) позволяет получать многослойные гетероструктуры с шероховатостями интерфейсов не более одного монослоя атомов. Наличие системы дифракции быстрых электронов, которой оборудована установка МПЭ, позволяет контролировать этот процесс.

Следует отметить, что с точки зрения чистоты и качества выращиваемых слоёв, критическими для метода МПЭ являются остаточное давление паров в камере роста (не более 10^{-10} Торр, при этом важен элементный состав остаточной атмосферы, который контролируется при помощи масс-спектрометра), и чистота испаряемых материалов из которых осуществляется эпитаксия.

3. Ростовое технологическое оборудование - установка молекулярно-пучковой эпитаксии Riber 49

Эпитаксиальное выращивание гетероструктур твердых растворов АЗВ5 может выполняться на установках молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) различной конструкции. Для промышленной технологии молекулярно-пучковой эпитаксии характерно использование установок с вертикальным эпитаксиальным реактором. В настоящее время, ведущими производителями установок молекулярно-пучковой эпитаксии являются компании VEECO (США) и RIBER (Франция) (рис. 2).

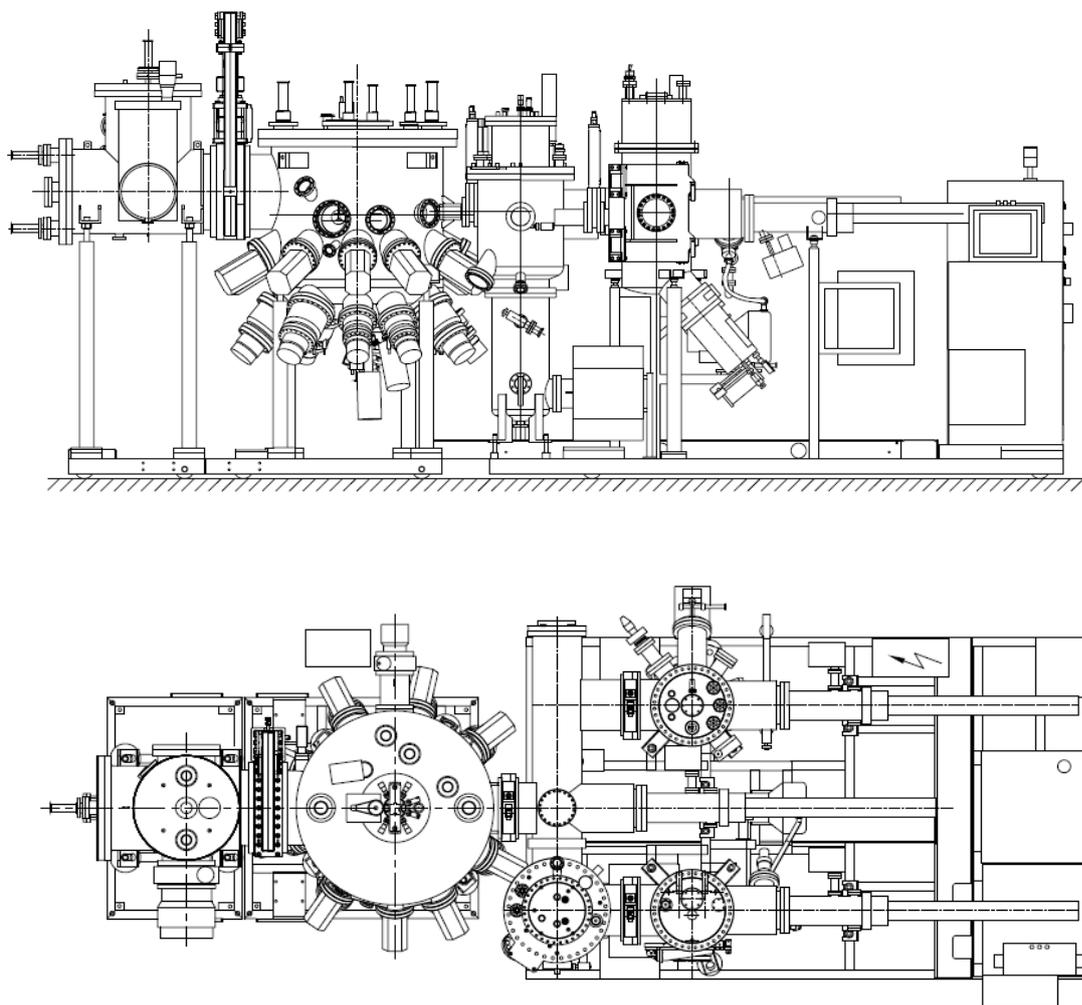


Рис. 2 Конструкция установки молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER49
Вид с боку (вверху), вид с верху (внизу): 1 - модуль насосов; 2 - эпитаксиальный реактор; 3 - камера предварительной подготовки образцов; 4 - транспортировочный модуль; 5 - камеры загрузки-выгрузки образцов; 6 - система вакуумной транспортировки образцов

Исходя из основополагающих принципов молекулярно-пучковой эпитаксии, несложно перечислить основные функциональные узлы типичной МПЭ установки:

- **Камера сверхвысокого вакуума**, оснащенная разнообразными системами откачки: криопанель, безмасляные форвакуумные, сорбционные, ионно-сублимационные, криогенные и турбомолекулярные насосы.
- **Блок испарительных ячеек с заслонками**, являющимися источниками молекулярных пучков материалов, используемых при формировании эпитаксиальных структур.
- **Блок держателя образца (манипулятор)** и конструктивные элементы для передачи образца в другие камеры.
- **Аппаратура для диагностики** состояния поверхности, контроля потоков материалов, давления и состава остаточной атмосферы, и прочее (наличие тех или иных измерительных средств связано с конкретным назначением установки).

Внешний вид установки молекулярно-пучковой эпитаксии с вертикальным реактором показаны на рис. 3.

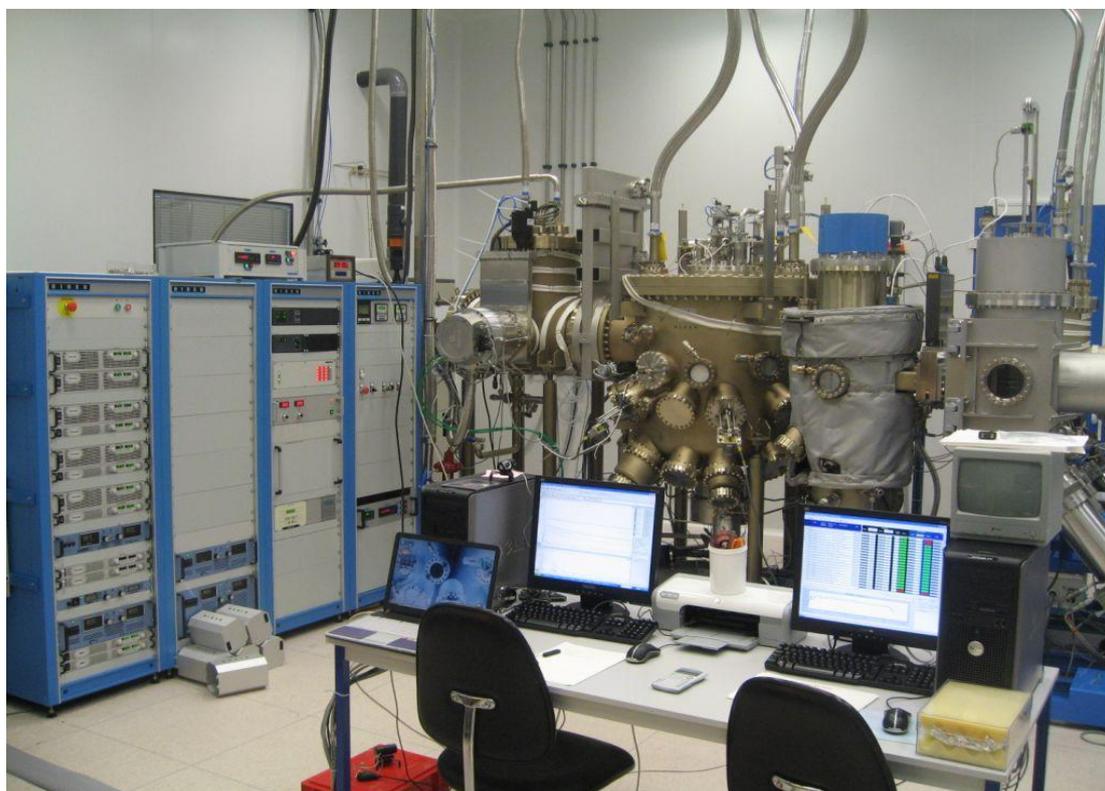


Рис. 3. Внешний вид установки молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER49

Принципиальная схема реактора приведена на рис.4.

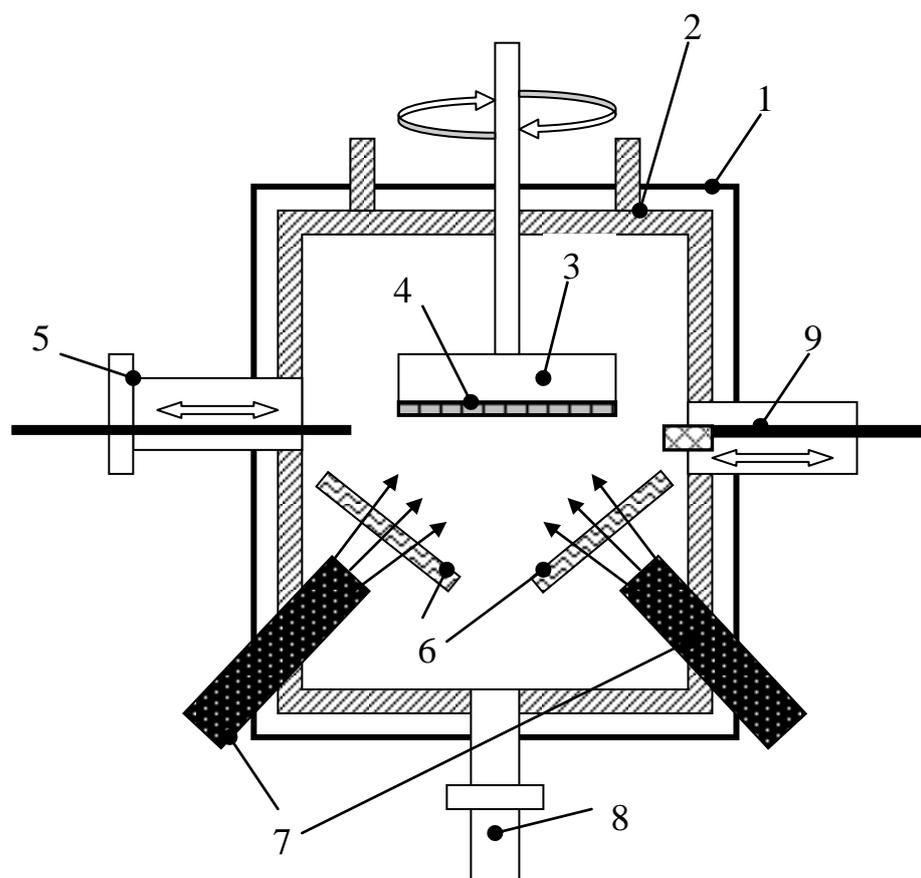


Рис. 4. Принципиальная схема эпитаксиального реактора вертикального типа установки молекулярно-пучковой эпитаксии

- 1 вакуумная камера
- 2 криопанель заполненная жидким азотом
- 3 манипулятор образца, обеспечивает нагрев и непрерывное вращение полупроводниковых пластин во время эпитаксиального процесса (стрелками показано направление вращения)
- 4 молибденовый держатель с полупроводниковыми пластинами
- 5 порт и элементы системы горизонтальной транспортировки молибденовых держателей с полупроводниковыми пластинами в эпитаксиальный реактор (стрелкой показано направление перемещения)
- 6 заслонки эффузионных источника, открывают и закрывают потоки элементов III, V групп и легирующих примесей Si и Be на поверхность полупроводниковых пластин расположенных на манипуляторе (стрелками показаны молекулярные потоки элементов)
- 7 эффузионные источники, создают потоки элементов III, V групп и легирующих примесей Si и Be
- 8 порт для размещения инфракрасного пирометра и пирометр, предназначен для измерения температуры полупроводниковых пластин во время эпитаксиального процесса
измеритель потоков элементов III, V групп (ионизационный датчик), во время измерения потоков находится в непосредственной близости от места расположения полупроводниковых пластин во время эпитаксиального процесса, во время эпитаксиального процесса отводится в специальный патрубок (стрелкой показано направление перемещения)

Манипулятор, на котором непосредственно в процессе эпитаксиального выращивания размещается молибденовый держатель с полупроводниковыми пластинами, показан на рис.5.

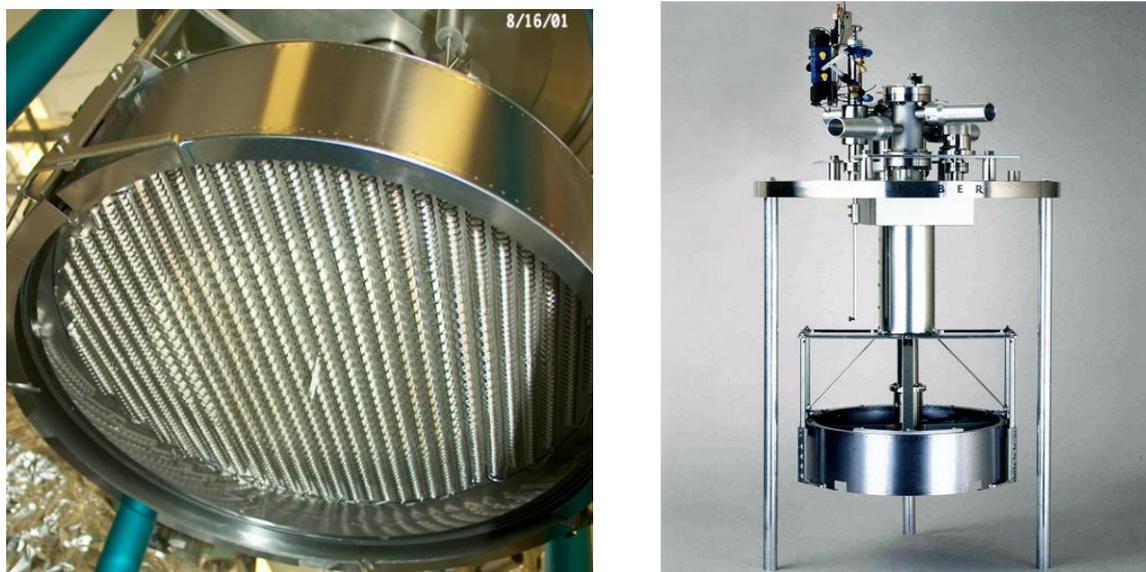


Рис.5. Манипулятор установки молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER49 (справа), двухзонный нагревательный элемент манипулятора (слева).

Манипулятор обеспечивает однородный нагрев выращиваемых образцов в температурном диапазоне 250-750°C и обеспечивает непрерывное вращение образцов во время эпитаксиального процесса с целью достижения высокой однородности выращиваемых образцов.

Одним из ключевых моментов является конструкция эффузионных источников. Источник состоит из нагревательного элемента, окруженного тепловыми экранами и токоподводящих элементов. Элементы конструкции источника размещаются на вакуумном фланце. Внутри нагревательного элемента расположен тигель из пиролитического нитрида бора, в который загружаются элементы Ga, Al, In, Si и другие. Нагрев тигля контролируется при помощи термопары. Конструкция источника должна обеспечивать необходимую пространственную диаграмму потока испаряемого элемента для достижения требуемой однородности толщины и элементного состава выращиваемой пленки по всей площади полупроводниковой пластины. Внешний вид источников показан на рис. 6.



Рис.6. Эффузионные источники установки молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER49. Источник для испарения Al, Ga и In, модель ABN700 с двухзонным нагревательным элементом (слева), источник для испарения легирующих примесей Si и Be, модель ABN160 (справа).

Источник ABN700 имеет два нагревательных элемента. Два нагревателя используются для прецизионного поддержания температуры основного объема тигля и его апертуры. Использование таких источников значительно улучшает временную стабильность потоков элементов и точность контроля потоков, а также снижает плотность овальных дефектов.

Для достижения уровня сверхвысокого вакуума, камеры установки, после напуска сухого теплого азота и вскрытия на атмосферу для загрузки материалов в эффузионные источники, подвергаются отжигу при температуре ~ 200 °С в течении 2 недель при наличии непрерывной вакуумной откачкой. Давление паров остаточной атмосферы эпитаксиального реактора после проведения такой операции улучшается на 2-3 порядка до 5×10^{-11} Торр. Элементы системы такого

температурного отжига для установки молекулярно-пучковой эпитаксии Riber 49 показаны на рис.7.



Рис.7. Термоизолирующий кожух (слева) и тепловая пушка (справа) – элементы системы высокотемпературного отжига установки МПЭ RIBER 49.

Используемая в данной лабораторной работе установка МПЭ Riber 49 конструктивно состоит из четырёх изолированных шиберами высоковакуумных камер: ростовой камеры, камеры предварительного обезгаживания подложек и двух перезагрузочных камер (рис.2, 3). В ростовой камере осуществляется собственно ростовой процесс. Для этого имеется манипулятор с двузонным нагревателем, рассчитанный на одновременный рост с использованием восьми двухдюймовых или пяти трёхдюймовых подложек, двузонный источник алюминия, два двузонных источника галлия, двузонный источник индия, два легирующих источника кремния, мышьяковый крэкер. Откачка осуществляется магниторазрядным насосом, крионасосом, турбиной и сублимационным насосом. При росте криопанель заливается жидким азотом. Для мониторинга остаточной атмосферы имеются ионизационный вакуумметр и квадрупольный масс-спектрометр. Для диагностики

поверхности – система ДБЭ, а для контроля потоков материалов – дополнительный выдвигающийся ионизационный вакуумметр. Камера обезгаживания является промежуточной между ростовой и загрузочными камерами, она позволяет избежать их прямого контакта при передаче подложек. То есть остаточные газы не влияют на ростовые процессы, как это могло быть при прямой передаче образцов. Кроме того, в ней осуществляется предварительная подготовка образцов. Путём нагрева до 400°C с поверхности подложек удаляются адсорбированные газы. Перегрузочные камеры служат для загрузки ростовых подложек и выгрузки готовых эпитаксиальных структур. На рисунке 8 показан момент загрузки кассеты с молибденовыми держателями полупроводниковыми пластинами в камеру загрузки-выгрузки установки Riber 49.

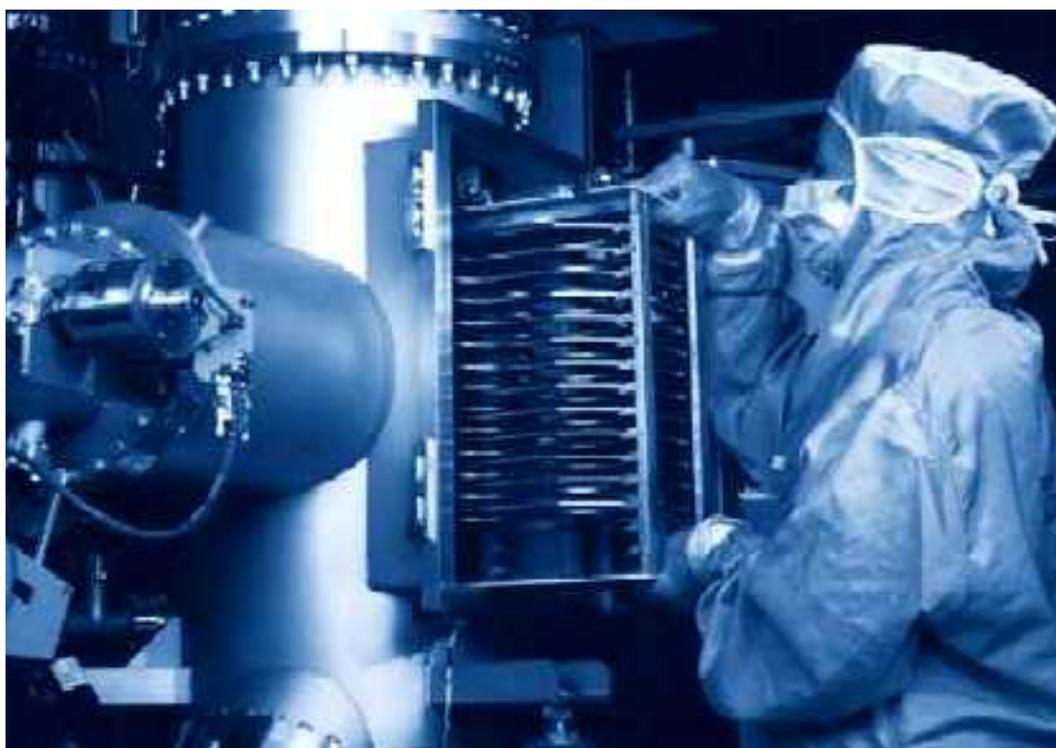


Рис.8. Загрузка молибденовых держателей образцов, пластин GaAs, в камеру загрузки-выгрузки установки молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER49.

Автоматическая система транспортировки осуществляет вакуумную передачу образцов из камер загрузки-выгрузки в камеру предварительной подготовки образцов и далее в эпитаксиальный реактор, а после проведения ростового процесса

обратно в камеры загрузки-выгрузки под управлением компьютера или со специальной сенсорной панели оператором. Сенсорный экран установки молекулярно-пучковой эпитаксии Riber 49 показан на рис.9.



Рис. 9. Сенсорный экран установки молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER49.

Современная промышленная многоподложечная установка Riber 49, предназначена для работы полностью в автоматическом режиме, с высокой точностью воспроизводя параметры ростовых процессов, заданных оператором в управляющих программах - рецептах.

3.1. Основные технологические параметры эпитаксиального процесса

1. Давление паров остаточной атмосферы в эпитаксиальном реакторе:
 $P = 1.0 \pm 0.5 \times 10^{-10}$ Торр.
2. Давление во время эпитаксиального процесса в эпитаксиальном реакторе, определяемое давлением паров As: $P = 6.5 \pm 0.5 \times 10^{-8}$ Торр.
3. Температуры эффузионных источников:
Ga (base/tip)* = 910/960°C – 1032/1082°C, характерный поток,
 соответствующий скорости роста 1.7 А/сек $\rightarrow 1.88 \pm 0.03 e^{-7}$ Торр.

In (base/tip)* = 755/755°C – 761/761°C, характерный поток, соответствующий процентному содержанию InAs в InGaAs 16.5–18% при скорости роста GaAs 1.7 А/сек → 3.92–4.37e⁻⁸ torr.

Al (base/tip)* = 1077/977°C – 1094/994°C, характерный поток, соответствующий процентному содержанию AlAs в AlGaAs 21–23% при скорости роста GaAs 1.7 А/сек → 2.65–3.05e⁻⁸ torr.

Si = 1062 - 1214°C, обеспечивает легирование GaAs в диапазоне концентраций 1.0e⁻¹⁷ – 4.0e⁻¹⁸ см⁻³ при скорости роста GaAs 1.7А/сек .

As (eva./crack)** = 360–402/450°C, обеспечивает давлением паров As: P=6.5±0.5 x10⁻⁷ Torr

* (base/tip) – температура основного объема эффузионного источника / температура апертуры эффузионного источника

** (eva./crack) – температура основного объема эффузионного источника / температура зоны крекинга эффузионного источника

4. Температура полупроводниковой пластины GaAs 76,2мм: Тт (показания термопары манипулятора) и температура пирометра Тп (показания пирометра) во время эпитаксиального процесса приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Сравнение показаний температуры манипулятора (Тт) и температуры пирометра (Тп) для определенного эпитаксиального процесса

Состав слоя	Тт, °С	Тп, °С
GaAs	710	600
InGaAs	605	510
AlGaAs	710	600

4. Порядок выполнения работы

1. Изучить устройство и принцип действия технологической установки Riber 49. Ознакомиться с техническим описанием основных функциональных частей ростовой, перезагрузочных камер и камеры предварительного обезгаживания: системами высоковакуумной откачки, механизмом перезагрузки и высоковакуумного транспорта подложек, оборудованием для предварительного обезгаживания образцов, манипулятором, блоком испарительных ячеек, системами для мониторинга состояния поверхности и вакуумных условий при формировании эпитаксиальных структур, автоматизированным компьютерным комплексом для контроля и управления ростовым процессом.
2. Ознакомиться с инструкцией по технике безопасности при проведении работ на установке Riber 49.
3. Соблюдая необходимые требования чистых технологических помещений, произвести загрузку двухдюймовой полуизолирующей подложки GaAs ориентации (100) в первую перезагрузочную камеру.
4. Во время откачки камеры перезагрузки провести калибровку потоков металлов полупроводниковой матрицы и детальное ознакомление с основными параметрами управляющей программы – рецепта выращивания тестовой структуры.
5. После откачки перезагрузочной камеры до уровня вакуума $\sim 1.0 \times 10^{-7}$ Торр в автоматическом режиме запустить процесс передачи, предварительного обезгаживания в промежуточной камере, роста в реакторе по программе – рецепту и обратной передачи загрузочного образца.
6. После окончания процессов роста и транспорта тестового образца произвести его выгрузку из камеры перезагрузки для проведения исследования полученной структуры в рамках других лабораторных работ курса.

5. Требования к отчету

Отчёт должен содержать:

1. **Титульный лист**, содержащий:
 - а. Название.
 - б. Фамилии исполнителей.
 - в. Фамилию руководителя.
 - г. Название ВУЗа, факультета, кафедры, номер группы.
 - д. Даты выполнения работы и сдачи отчёта.
2. **Цель работы**
3. **Задачи** – этапы выполнения работы.
4. **Параметры/условия ростового эксперимента** с обоснованием.
5. **Результаты.**

Результаты должны соответствовать задачам работы. В этом разделе могут приводиться графики и рисунки, полученные при последующем исследовании выращенной тестовой структуры в рамках данного курса лабораторных работ.

6. **Выводы.**

Выводы должны соответствовать цели работы. В этом разделе приводятся результаты работы в краткой форме

Отчёт должен быть сдан перед защитой работы в бумажном и электронном виде.

Литература

1. Л.Ченг, К.Плог, “Молекулярно-лучевая эпитаксия”, Москва: Мир, 1989
2. Н.Н.Леденцов, В.М.Устинов, В.А.Щукин, П.С.Копьев, Ж.И.Алферов, Д.Бимберг, “Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры” //ФТП, т.32, №4, с.385 (1998)
3. М.Херман, “Полупроводниковые сверхрешетки”, Москва: Мир, 1979.
4. А.Е.Жуков, “Лазеры на основе полупроводниковых наноструктур”, Санкт-Петербург: Элмор, 2007
5. W. Patrick McCray, “MBE deserves a place in the history books” // Nature, vol.2, p.259 (2007)

Приложение 1

Протокол измерений данных калибровки потоков металлов с помощью ионизационного вакуумметра

Источник	Температура (base/tip), °C	Поток, Торр	Скорость осаждения, Å/с
In_02		$1 \cdot 10^{-8}$	
Ga_05			
Al_07			
Ga_09			

Контрольные вопросы и задания:

1. В чем заключаются преимущества и недостатки молекулярно пучковой эпитаксии?
2. Изложите особенности осаждения материалов на основе арсенида галлия, таких как InAlGaAs, при молекулярно-пучковой эпитаксии.
3. Назовите элементы, используемые при легировании в процессе эпитаксиального роста материалов на основе арсенида галлия.
4. Используя данные, полученные при последующем исследовании выращенной тестовой структуры в рамках данного курса лабораторных работ, рассчитайте скорости осаждения арсенидов соответствующих металлов.