



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203425

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 30 B 19/04

(22) Přihlášeno 10 07 78

(21) (PV 4604-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 09 82

(75)

Autor vynálezu

VENKRBEC JAN doc. ing. CSc., PRAHA, RUDOLF JIRÍ ing., HAVLÍČKŮV
BROD, ŠIRŮČEK EMIL ing., BRNĚNEC, SEDLÁČEK JOSEF ing.,
HUMPOLEC, HADŽALOVÁ MARIKA a RIDVAN JOSEF, PRAHA

(54) Způsob přípravy monokrystalické epitaxní vrstvy

1

Vynález se týká způsobu přípravy monokrystalické epitaxní vrstvy metodou kapalně epitaxe s diferencí teplot a s planární saturací.

Monokrystalické vrstvy polovodivých nebo magnetických látek se v současné době připravují několika způsoby, které lze rozdělit podle skupenství látky, z níž vyrůstá krystal. Jedním z hlavních způsobů krystalizace je růst z plynné fáze. Monokrystalické vrstvy se z plynné fáze získávají takřka výhradně tak zvanou parní epitaxí.

Velká část krystalizačních metod pro přípravu vrstev vychází z růstu z kapalně fáze, a to z roztoku v tavenině, neboli vysokoteplotního roztoku. Jedná se o metody kapalně epitaxe, do jejichž okruhu patří metody s překlápěním aparatury, u nichž je roztok v jedné poloze nasycován ze zdroje polovodivého materiálu a překlopením do pracovní polohy dojde k zalití substrátu tímto roztokem. V průběhu ochlazování krystalizuje na substrátu vrstva. Růst se přeruší zpětným překlopením tak, aby se zbylá tavenina slila pryč z růstové oblasti.

Další metody spočívají v ponořování substrátu v horizontální či vertikální poloze. Destička substrátu, upevněná na držáku, se ponoří do nasyceného vysokoteplotního roz-

2

toku, kde pak při ochlazování probíhá růst krystalické vrstvy.

Konečně existují metody se smykovým stíráním, a to kazetové či šoupátkové. Po základové desce se zasazeným substrátem se pohybuje masivní grafitový blok s otvory obsahujícími roztok v tavenině. Posunutím tohoto bloku je roztok uveden do styku se substrátem. Po skončení růstu se blok opět posune, čímž dojde k setření zbylého roztoku ze substrátu.

Souvislost s těmito metodami má i metoda s pohyblivým se rozpouštědlem, používaná pro přípravu objemových monokrystalů malých rozměrů. Tato metoda využívá teplotního gradientu, který způsobuje pohyb tenké zóny roztoku rozložené na ploše mezi dvěma krystaly, a to zárodečným a saturačním. Vrstva narůstá na chladnějším mezifázovém rozhraní a rozpouštění probíhá na druhém, čímž nastává zmíněný pohyb zóny směrem od zárodku k substrátu.

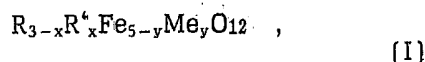
Při překlápěcích a ponořovacích metodách je nezbytný velký objem roztoku, což s sebou nese větší problémy s kontrolou jeho homogenity. Tyto metody navíc nejsou izotermní, takže narostlá vrstva vykazuje koncentrační gradient. Šoupátková, případně kazetová metoda může být izotermní, avšak v důsledku postupného vyčerpávání rozto-

ku dochází rovněž ke vzniku koncentračního gradientu. Metoda, která v kazetovém uspořádání využívá dosycování z plynné fáze, potřebuje poměrně objemnou a složitou aparaturu, což snižuje předpoklady jejího využití v průmyslu. Metoda s pohyblivým se rozpouštědlem je určena k pěstování objemových monokrystalů, i když rozměrově omezených. Při postupu roztavené zóny podél teplotního gradientu dochází k plynulé změně teploty a tím ke vzniku koncentračního gradientu v pěstovaném krystalku.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob přípravy monokrystalické epitaxní vrstvy polovodivé látky, tvořené některou sloučeninou typu $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{IV}C_2^V$, $A^{II}B^{III}C_2^{VI}$, $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, kde

A^I	je měď, stříbro,
A^{II}	je zinek, kadmium, rtuť,
A^{III}	je hliník, galium, indium,
B^{III}	je hliník, galium, indium,
B^{IV}	je křemík, germanium, cín,
B^V	je fosfor, arsen, antimon,
B^{VI}	je síra, selen, telur,
C^V	je dusík, fosfor, arsen, antimon,
C^{VI}	je síra, selen, telur

a kde spodní indexy značí počet atomů v molekule nebo tuhým roztokem na bázi těchto sloučenin nebo látkou obecného vzorce



kde

R a R' jsou lanthenidy a ytrium,
Me hliník nebo galium,
x činí 0 až 3,
y činí 0 až 5.

Jeho podstata spočívá v tom, že se destička polovodivé látky nebo látky obecného vzorce (I) pokryje vrstvou rozpouštědla na bázi roztavených solí, kovů a jejich kyslíků a při teplotě, jež je nižší než bod tání nebo rozkladu látky, se podrobí rozpouštění až do nasycení, načež se přiblíží a spojí prostřednictvím nasyceného rozpouštědla se substrátovou destičkou, jejíž teplota je o 1 až 45 K nižší než teplota destičky po saturaci.

Navrhovaný způsob v sobě nese výhody posledně popisované metody, na rozdíl od ní má však podstatnou výhodu, a to izotermnost po celou dobu růstu. Tato vlastnost vyplývá ze skutečnosti, že navržený způsob se používá pro tenkou vrstvu (do 10 μm). Pohyb zóny na tak krátkou vzdálenost ve směru teplotního gradientu znamená prakticky zanedbatelnou změnu teploty a tím i minimální koncentrační gradient v tloušťce narostlé vrstvy.

Držáky s nezávislým vnitřním vytápěním umožňují snadno dosáhnout pracovní teploty a nastavit teplotní gradient, přičemž lze

začínat proces od nulové hodnoty tohoto gradientu. Vzhledem k variabilitě držáků z hlediska jejich vzájemné polohy lze celý proces rozdělit na dvě etapy, nejdříve se provede nasycení roztoku při styku se zdrojem a následující uvedení roztoku v kontakt se substrátem tak, aby nastal vlastní růst. Řešení s přísavnými otvory dovoluje použít v podstatě libovolného tvaru destiček, jejichž velikost je omezena zdola roztečí přísavných otvorů a na druhé straně velikostí pracovního prostoru. Při růstu v úzké mezeře mezi destičkami nedochází ke kontaminaci nežádoucími příměsemi ze stěn pracovního prostoru. Difúzi nečistot z držáků přes zdrojovou destičku či substrát není třeba uvažovat vzhledem k pomalosti difúzních procesů v tuhé látce.

Způsob podle vynálezu je v dalším blíže popsán na konkrétním příkladu provedení podle připojeného výkresu, na němž je průřez oběma držáky a dalších příkladech.

Příklad 1

Experiment byl proveden při homoepitaxním růstu GaAs z roztoku v tavenině Ga. Vybrúšené a vyleštěné destičky GaAs orientace (110) byly štípáním rozděleny na čtverce přibližně $7 \times 7 \text{ mm}^2$. Tyto čtvercové destičky byly odmaštěny chloroformem a pak leptány ve směsi $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ v poměru 3 : 1 : 1 po dobu 5 minut. Pro další postup byly použity dvě destičky, jedna zdrojová a druhá substrátová. Po jejich opláchnutí delonizovanou vodou a osušení byla zdrojová destička 2 uchopena pomocným přísavným přípravkem a položena při vyjmutém horním držáku 1 na přísavné otvory 3 spodního držáku. Na tuto destičku bylo stejným přípravkem umístěno 120 mg vysoce čistého Ga. Pak následovalo vytvoření podtlaku pro přísátí destičky. Na otvory horního vyjmutého držáku 1 byla přiložena substrátová destička a držák byl zasunut do pracovního prostoru tak, aby se zatím nedotýkal gallia. Poté byla celá aparatura několikrát propláchnuta vodíkem. Naplněním aparatury vodíkovou atmosférou s přetlakem přibližně $5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ skončila příprava. Pak následovalo připojení vnitřního vytápění 4 držáků přes regulátor, řízený termočlánekem 5, ke zdroji elektrické energie a zahřátí na nastavenou teplotu. Na základě fázového diagramu systému Ga-As byla zvolena krystalizační teplota, například 720 °C. Teplotní gradient mezi zdrojem a substrátem byl udržován na hodnotě 15 °C/mm. Při pracovní teplotě se nasýtilo roztavené galium ze zdrojové destičky GaAs. Pro urychlení krystalizace i zvýšení homogenity roztoku lze aplikovat vibrace. Po 5 až 15 minutách byly oba držáky s destičkami k sobě přiblíženy na vzdálenost 0,3 mm, takže došlo ke smočení substrátu roztokem GaAs v tavenině Ga. Růst pak probíhal po dobu dvou hodin. Po skončení růstu se držáky

do sebe oddálily a ochlazovaly rychlostí $0,4^\circ\text{C/s}$ až do teploty 150°C . Při této teplotě bylo topení vypnuto a při 100°C byl zastaven přívod vodíku. Zbytky rozpouštědla byly z destiček odleptány v HCl . Na substrátu zůstala pouze narostlá vrstva GaAs .

Příklad 2

Epitaxní růst byl rovněž aplikován na přípravu monokrystalické vrstvy tuhého roztoku o složení $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}$ heteroepitaxi na podložkách GaAs . Saturační destičky o stejném složení jako tuhý roztok, to je $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}$, byly vyrobeny z polykrystalického materiálu připraveného odděleně. Podložkové i saturační destičky byly opracovány stejným způsobem jako v příkladě 1. Rovněž stejným způsobem byly, spolu s Ga , umístěny do aparatury. Další postup byl zcela obdobný postupu uvedenému v příkladě 1. Krystalizační teplota se pohybovala v rozmezí 650 až 710°C a byla vždy pro každý experiment konstantní. Růst probíhal po dobu 2 až 4 hodin. Po jeho ukončení byl opět další postup zcela totožný s příkladem 1.

Příklad 3

Příprava epitaxní vrstvy polovodivé sloučeniny CdTe na podložce téhož složení, tj. CdTe , byla realizována stejným postupem jako v předchozích příkladech. V tomto případě se jednalo o homoepitaxi. Jako rozpouštědlo bylo použito Cd . Krystalizační teplota se pohybovala v rozmezí 700 až 800°C a byla vždy pro každý experiment konstantní. Růst probíhal 2 hodiny. Další postup byl opět zcela totožný s předchozími příklady.

Příklad 4

Příprava ternární polovodivé sloučeniny CdSnP_2 ve formě monokrystalické epitaxní vrstvy byla realizována heteroepitaxi na podložkách monokrystalického InP . Saturační destičky z polykrystalického CdSnP_2 byly připraveny odděleně. Další opracování podložkových i saturačních destiček bylo obdobné jako v příkladě 1. Použitá leptadla: $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ v poměru $1 : 1$ a $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH}$ v poměru $3 : 5 : 3$. Při krystalizaci byl použit jako rozpouštědlo Sn . Krystalizační teplota se pohybovala v rozmezí 400 až 550°C a byla vždy pro každý experiment konstantní. Růst probíhal 2 hodiny. Další postup byl opět totožný s předchozími příklady.

Příklad 5

Příprava ternární polovodivé sloučeniny CdIn_2Te_4 ve formě monokrystalické epitaxní vrstvy byla realizována heteroepitaxi na podložkách monokrystalického CdTe . Saturační destičky z polykrystalického CdIn_2Te_4 byly připraveny odděleně. Opracování podložkových i saturačních destiček bylo obdobné jako v příkladě 1. Použité leptadlo: $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH}$ v poměru $3 : 5 : 4$. Při krystalizaci bylo použito jako rozpouštědlo $74\% \text{In}_2\text{Te}_3$ a $26\% \text{CdTe}$. Krystalizační teplota byla 750°C . Růst probíhal 1,5 hodiny. Další postup byl totožný s předchozími příklady.

Příklad 6

Příprava monokrystalického epitaxního gadolinitogalitého granátu: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ homoepitaxi na podložce stejného složení. Vybroušené a vyleštěné destičky orientace $\{111\}$ o rozměrech $7 \times 7 \text{ mm}^2$ byly oleptány a HNO_3 po dobu 3 minut. Po opláchnutí a usušení byla do aparatury vložena zdrojová destička spolu s rozpouštědlem v tuhém stavu (120 mg), jež bylo připraveno odděleně. Rozpouštědlo je složeno z $92,5\% \text{PbO}$ a $7,5\% \text{B}_2\text{O}_3$. Stejným způsobem jako v příkladě 1 byla vložena i substrátová destička do aparatury. Další postup je obdobný příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že aparatura byla naplněna argonovou atmosférou a teplotní gradient mezi zdrojem a substrátem byl 20°C/mm . Krystalizační teplota byla konstantní 1050°C . Růst probíhal 3 hodiny. Další postup byl totožný s předchozími příklady. Zbytky rozpouštědla byly odstraňovány postupně varem v kyselině H_3PO_4 s přídavkem H_2SO_4 a varem ve zředěné HNO_3 .

Příklad 7

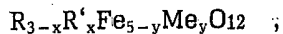
Příprava monokrystalického epitaxního yttrito-železitého granátu: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ heteroepitaxi na podložce gadolinito-galitého granátu $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ orientace $\{111\}$ o rozměrech $7 \times 7 \text{ mm}^2$. Celý postup je totožný s postupem uvedeným v příkladě 6. Rozpouštědlo (120 g) bylo použito stejného složení jako v příkladě 6, tj. $92,5\% \text{PbO}$ a $7,5\% \text{B}_2\text{O}_3$. Isotermní růst probíhal 3,5 hodiny při 1000°C . Další postup byl totožný s postupem v příkladě 6.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy monokrystalické epitaxní vrstvy polovodivé látky, tvořené některou sloučeninou typu $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{IV}C_2^V$, $A^{III}C_2^{VI}$, $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, kde

A^I	je měď, stříbro,
A^{II}	je zinek, kadmium, rtuť,
A^{III}	je hliník, galium, indium,
B^{III}	je hliník, galium, indium,
B^{IV}	je křemík, germanium, cín,
B^V	je fosfor, arsen, antimon,
B^{VI}	je síra, selen, telur,
C^V	je dusík, fosfor, arsen, antimon,
C^{VI}	je síra, selen, telur

a kde spodní indexy značí počet atomů v molekule nebo tuhým roztokem na bázi těchto sloučenin, nebo látkou obecného vzorce



(I)

 1 list výkresů

kde

R a R' jsou lanthenidy a yttrium,
 Me hliník nebo galium,
 x činí 0 až 3,
 y činí 0 až 5

vyznačující se tím, že se destička polovodivé látky obecného vzorce (I) pokryje vrstvou rozpouštědla na bázi roztavených solí, kovů a jejich kyslíčků a při teplotě, jež je nižší než bod tání nebo rozkladu látky, se podrobí rozpuštění až do nasycení, načež se přiblíží a spojí prostřednictvím nasyceného rozpouštědla se substrátovou destičkou, jejíž teplota je o 1 až 45 K nižší než teplota destičky po saturaci.

203425

