



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203426

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 10 07 78

(21) [PV 4609-78]

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 09 82

(51) Int. Cl.³

C 30 B 19/04

(75)

Autor vynálezu

VENKRBEC JAN doc. ing. CSc., PRAHA, ŠIRŮČEK EMIL ing., BRNĚNEC,
RUDOLF JIŘÍ ing., HAVLÍČKŮV BROD, SEDLÁČEK JOSEF ing., HUMPOLEC,
HADŽALOVÁ MARIKA, NOHAVICA DUŠAN ing. CSc. a MOC JIŘÍ,
PRAHA

(54) Způsob přípravy několika monokrystalických epitaxních vrstev

1

Vynález se týká způsobu přípravy několika monokrystalických epitaxních vrstev.

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 jejich okruhu patří metoda s překlápěním aparatury, u níž je roztok v jedné poloze nasycován ze zdroje polovodičového materiálu a překlápěním do pracovní polohy dojde k zalití substrátu tímto roztokem. V průběhu ochlazování krystalizuje na substrátu vrstva. Růst se přeruší zpětným překlápěním tak, aby se zbylá tavenina slíla 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 roztoku, 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.

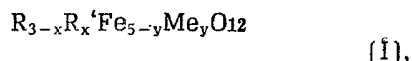
2

Souvislost s těmito metodami má i metoda s pohybujícím 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 těchto metodách se získává souvislá vrstva monokrystalického materiálu.

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 i izotermní, avšak v důsledku postupného vyčerpávání roztoku 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 pohybujícím se rozpouštědlem je určena k pěstování objemových monokrystalů, i když rozměrově omezených. Při postupu roztave-

né zóny podél teplotního gradientu dochází k plynulé změně teploty a tím ke vzniku koncentračního gradientu v pěstovaném krystalu.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob přípravy několika monokrystalických epitaxních vrstev polovodivé látky nebo látky obecného vzorce



kde

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

Jeho podstata spočívá v tom, že se mezi dvě destičky z těchto látek umístí soubor granulí, výhodně kuliček, stejného nebo odlišného složení, tvořených rozpouštědlem na bázi roztavených solí, kovů nebo jejich kyslíčků, přičemž jedna destička tvoří substrát a druhá saturační zdroj, kde se substrát zahřeje na krystalizační teplotu polovodivé látky nebo látky obecného vzorce (I) a saturační zdroj na vyšší teplotu, vytvářející teplotní gradient od 1 do 500 °C/milimetr.

Výhody řešení podle vynálezu spočívají především v možnosti produkovat najednou několik oddělených vrstev, a to i se vzájemně odlišným složením podle dotace jednotlivých granulí při shodném teplotním režimu pro všechny oddělené vrstvy.

Navrhovaný způsob v sobě nese výhody poslední popsané 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 začít 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 dále podle dalších příkladů.

Příklad 1:

Experiment byl proveden při homoepitaxním růstu GaAs z roztoku v tavenině Ga. Vybroušené a vyleštěné destičky GaAs orientace (110) byly štípáním rozděleny na čtverce přibližně 7 × 7 mm². Tyto čtvercové destičky byly odmaštěny chloroformem a pak leptány ve směsi H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O v poměru 3 : 1 : 1 po dobu 5 minut. Pro další postup byly použity dvě destičky, jedna zdrojová a druhá substrátová. Po jejich opláchnutí deionizovanou 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 byly stejným přípravkem umístěny granule 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 galia. Poté byla celá aparatura několikrát propláchnuta vodíkem. Naplněním aparatury vodíkovou atmosférou s přetlakem přibližně 5 · 10³ Pa skončila příprava. Pak následovalo připojení vnitřního vytápění 4 držáků přes regulátor, řízený termočlánkem 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 cba držáky s destičkami k sobě přiblíženy na vzdálenost 0,3 mm, takže došlo ke šmočení substrátu roztokem GaAs v tavenině Ga. Růst pak probíhal po dobu dvou hodin. Po skončení růstu se držáky od sebe oddálily a ochlazovaly rychlostí 0,4 °C/s až do teploty 150 °C. Při této teplotě bylo topení vypnuto a při 100 °C byl zastaven proud vodíku. Zbytky rozpouštědla byly z destiček odleptány v HCl. Na substrátu zůstaly pouze narostlé vrstvy GaAs, jejichž plocha odpovídá velikosti granulí.

Příklad 2:

Epitaxní růst byl rovněž aplikován na přípravu monokrystalické vrstvy tuhého roztoku o složení Al_{0,35}Ga_{0,65}As heteroepitaxi na podložkách GaAs. Saturační destičky o stejném složení jako tuhý roztok, to jest Al_{0,35}Ga_{0,65}As, byly vyrobeny z polykrytalického materiálu připraveného odděleně. Pod-

ložkové 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 — 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 hod. Další postup byl opět zcela totožný s předchozími příklady.

Příklad 4:

Příprava ternární polovodivé sloučeniny CdSnP₂ ve formě monokrystalické epitaxní vrstvy byla realizována heteroepitaxi na podložkách monokrystalického InP. Saturační destičky z polykrystalického CdSnP₂ byly připraveny odděleně. Další opracování podložkových i saturačních destiček bylo obdobné jako v 1. příkladě. Použitá leptadla: HNO₃:HCl v poměru 1:1 a HF:HNO₃:CH₃COOH 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 hod. Další postup byl opět totožný s předchozími příklady.

Příklad 5:

Příprava ternární polovodivé sloučeniny CdIn₂Te₄ ve formě monokrystalické epitaxní vrstvy byla realizována heteroepitaxi na

podložkách monokrystalického CdTe. Saturační destičky z polykrystalického CdIn₂Te₄ byly připraveny odděleně. Opracování podložkových i saturačních destiček bylo obdobné jako v 1. příkladě. Použité leptadlo: HF:HNO₃:CH₃COOH v poměru 3:5:4. Při krystalizaci bylo použito jako rozpouštědlo 74 % In₂Te₃ a 26 % CdTe. Krystalizační teplota byla 750 °C. Růst probíhal 1,5 hod. Další postup byl totožný s předchozími příklady.

Příklad 6:

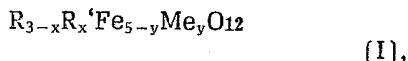
Příprava monokrystalického epitaxního gadolinitogalitého granátu: Gd₃Ga₅O₂₁ homoepitaxi na podložce stejného složení. Vybrusované a vyleštěné destičky orientace {111} o rozměrech 7 × 7 mm² byly oleptány v HNO₃ po dobu 3 minut. Po opláchnutí a usušení byla vložena do aparatury zdrojová destička spolu s rozpouštědlem v tuhém stavu (120 mg), jež bylo připraveno odděleně. Rozpouštědlo je složeno z 92,5 % PbO a 7,5 % B₂O₃. Stejným způsobem jako v příkladě 1 byla vložena i substrátová destička do aparatury. Další postup je obdobný 1. příkladu, 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 hod. Další postup byl totožný s předchozími příklady. Zbytky rozpouštědla byly odstraňovány postupně varem v kyselině H₃PO₄ s přídavkem H₂SO₄ a varem ve zředěné HNO₃.

Příklad 7:

Příprava monokrystalického epitaxního ytrito-železitého granátu: Y₃Fe₅O₁₂ heteroepitaxi na podložce gadolinito-galitého granátu: Gd₃Ga₅O₁₂ orientace {111} o rozměrech 7 × 7 mm². Celý postup je totožný s postupem uvedeným v příkladě 6. Rozpouštědlo (120 mg) bylo použito stejného složení jako v 6. příkladě, tj. 92,5 % PbO a 7,5 % B₂O₃. Isotermní růst probíhal 3,5 hod. při 1000 °C. Další postup byl totožný s postupem v 6. příkladě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy několika monokrystalických epitaxních vrstev polovodivé látky nebo látky obecného vzorce



kde

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

vyznačující se tím, že se mezi dvě destičky z těchto látek umístí soubor granulí, výhodně kuliček, tvořených rozpouštědlem na bázi roztavených solí, kovů nebo jejich kyslíčků, přičemž jedna destička tvoří substrát a druhá saturační zdroj, kde se substrát zahřeje na krystalizační teplotu polovodivé látky nebo látky obecného vzorce (I) a saturační zdroj na vyšší teplotu, vytvářející teplotní gradient od 1 do 500 °C/mm.

203426

