



Středoškolská technika 2014

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

Porézní polovodiče III-V

Jan Půček

Gymnázium Kladno
Nám. E. Beneše 1573, Kladno

Abstrakt

Cílem práce byla příprava polovodičových substrátů GaAs, které by vyhovovaly praktickému využití v epitaxním růstu se dvěma hlavními směry uplatnění. V heteroepitaxním růstu s mřížkovým nepřizpůsobením, kdy se předpokládá, že porézní vrstva zvyšuje poddajnost substrátu. Toto řešení by mělo umožnit integrovat různé materiály na jednom substrátu, což je jeden ze zásadních směrů, kterými se ubírá současný polovodičový průmysl. A dále v možnosti oddělit epitaxní strukturu od substrátu s možností opakovaně použít substrát, případně snížit hmotnost struktury, což je důležité např. v koncentrátorových solárních článcích pro kosmické aplikace.

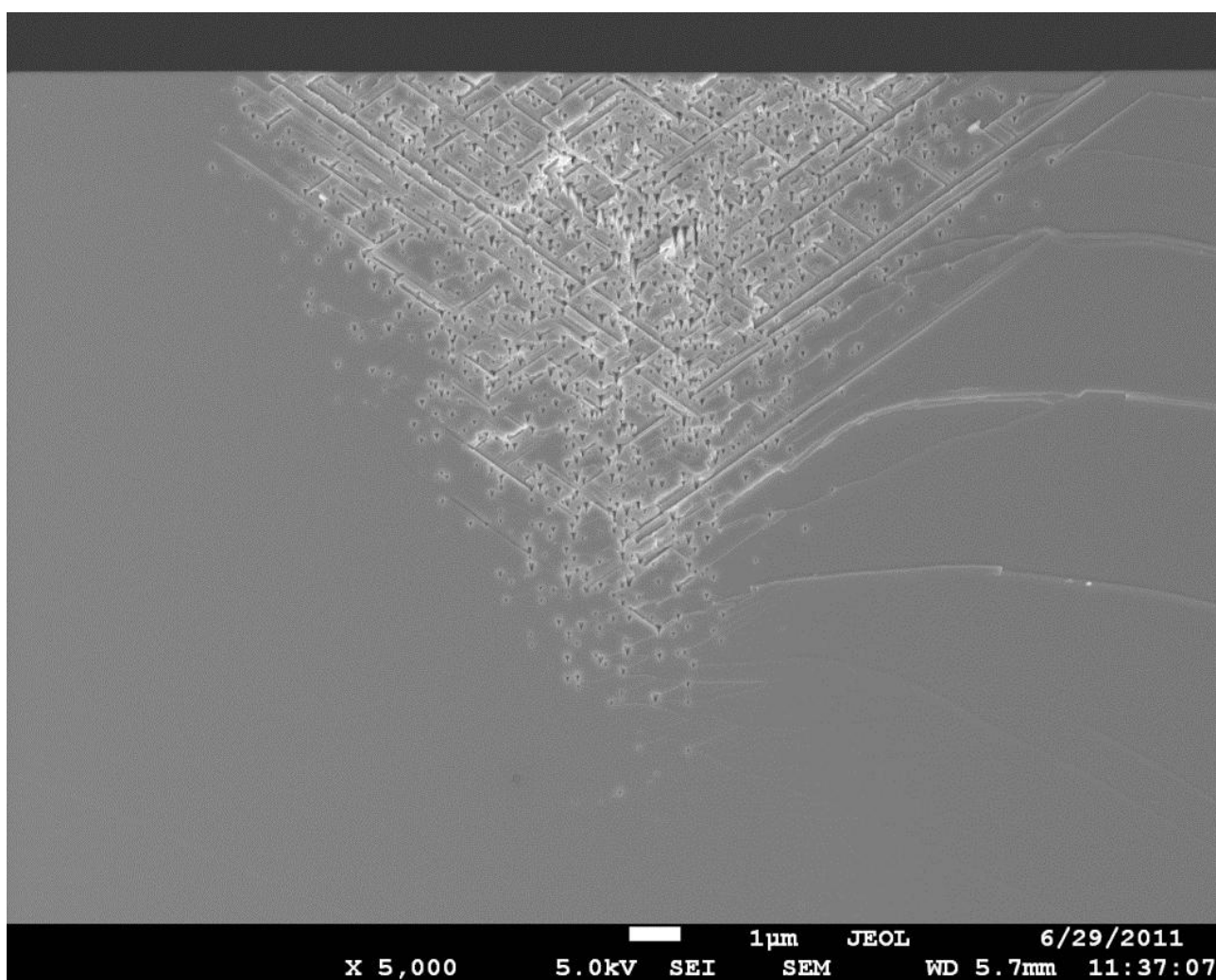
Leštěné substráty pro epitaxi mají subnanometrovou drsnost povrchu. Výsledná porézní struktura by měla co nejméně zasáhnout povrch substrátu, vytvořit v něm relativně malý počet vstupních otvorů (pitů), které lze snadno epitaxně zarůst, a současně vytvořit vysoce porézní oblast s řízenou tloušťkou těsně pod povrchem, která by zaručila poddajnost substrátu nebo umožnila následné oddělení vrstvy.

Takovéto porézní substráty GaAs jsem připravoval elektrochemickým leptáním ve vodném elektrolytu HF+KI. Kontrolu nad stavem povrchu i charakterem porézní vrstvy jsem získal následujícím postupem. Na počátku experimentu byl vzorek po krátkou dobu vystaven vysoké proudové hustotě, která umožnila nastavit požadovanou hustotu pitů a zachovat nízkou drsnost povrchu mezi nimi. Dále pokračovalo leptání nízkou proudovou hustotou. V tomto režimu je pak tloušťka porézní vrstvy lineárně závislá na čase leptání. Velká hustota pórů byla docílena volbou vhodného složení elektrolytu tak, aby docházelo k častému větvení pórů. Vzorky jsem studoval rastrovací elektronovou mikroskopií a mikroskopií atomárních sil.

Ze studia vývoje porézní struktury v čase lze dojít k závěru, že se kolem pitů nejprve vytváří malé domény, které při vhodném nastavení všech parametrů postupně vytvoří homogenní porézní vrstvu. Získané porézní struktury měly drsnost povrchu do 2 nm, definovanou hustotu pitů a hloubku pórů a vykazovaly porozitu přibližně 40% při průměru pórů kolem 50 nm, což jsou parametry vhodné pro následný epitaxní růst.

Obsah

Abstrakt.....	2
Úvod.....	4
Poděkování.....	4
Nastínění přípravy porézních polovodičů III-V.....	5
Příprava monokrystalu.....	5
Příprava pórů.....	6
Vznik pórů.....	9
Srovnání vytvořené série vzorků.....	11
Závěr.....	15
Zdroje informací.....	16



Úvod

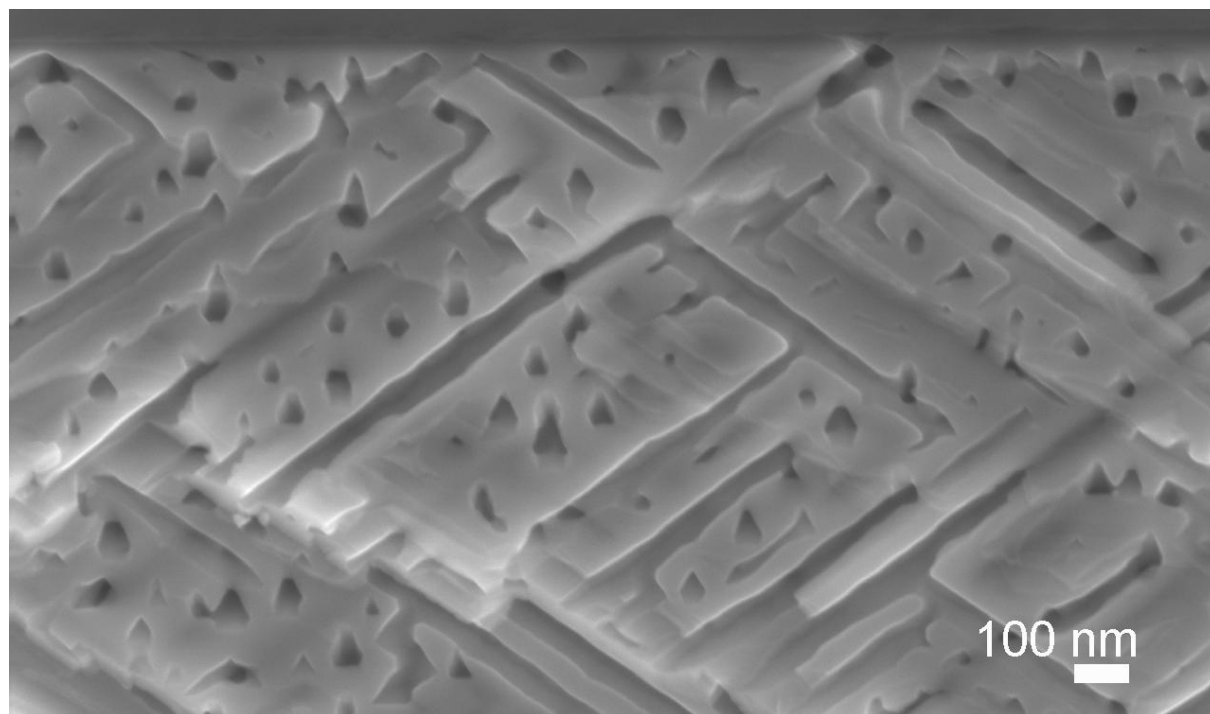
Tato seminární práce by měla nejen ukázat nejnovější poznatky, ale zároveň by měla přiblížit práci v „opravdové laboratoři“. Znalosti potřebné k pochopení klíčových informací lze najít ve středoškolské učebnici fyziky.¹

Proč se póry studují?

Od studia porézních polovodičů připravovaných pro epitaxi² se očekávají dva hlavní směry využití. V heteroepitaxním růstu s mřížkovým nepřizpůsobením, kdy se předpokládá, že porézní vrstva zvyšuje poddajnost substrátu. Toto řešení by mělo umožnit integrovat různé materiály na jednom substrátu, což je jeden ze zásadních směrů, kterými se ubírá současný polovodičový průmysl. A dále v možnosti oddělit epitaxní strukturu od substrátu s možností opakovaně použít substrát, případně snížit hmotnost struktury, což je důležité např. v koncentrátorových solárních článcích pro kosmické aplikace.

Poděkování

Když jsem se přihlásil do projektu Otevřená věda III, netušil jsem, že zažiji tolik krásných momentů při objevování mnou nepoznaného. Tímto bych chtěl poděkovat panu Janu Grymovi³, který byl lektorem mé stáže, bez kterého bych dnes nevěděl o polovodičích téměř nic a o porézních už vůbec. Také za milý přístup a neúnavné vysvětlování mnou nepochopených věcí! Také děkuji za zprostředkování fotografií z elektronového mikroskopu a rady k vytváření těchto snímků.



Obr. 1: Štěp porézním polovodičem, zobrazení SEM

1

LEPIL, Oldřich a Přemysl ŠEDIVÝ. *Fyzika pro gymnázia: Elektřina a magnetismus*. 6. vyd., dotisk. Praha: Prometheus, 2011, s. 84-90. ISBN 9788071963851.

2

Epitaxe je proces, při němž na povrchu podložky (substrátu) roste tenká krystalická vrstva

3

Ing. Jan Grym, Ph.D., Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i.

Nastínění přípravy porézních polovodičů III-V

Pro pochopení přínosu pórů je třeba znát, alespoň obecně, proces který musí každý vzorek projít- od svého stvoření až po jeho následné testování.

Příprava monokrystalu

Obecně se polovodiče připravují tak, jak je naznačeno na obrázku níže. Takové vytváření monokrystalu se nazývá podle svého objevitele Czochralského.

Tento proces má 3 fáze: 1) Roztavení surovin

2) Vložení monokrystalického zárodku s předem danou orientací⁴

3) Pomalé tažení rostoucího monokrystalu

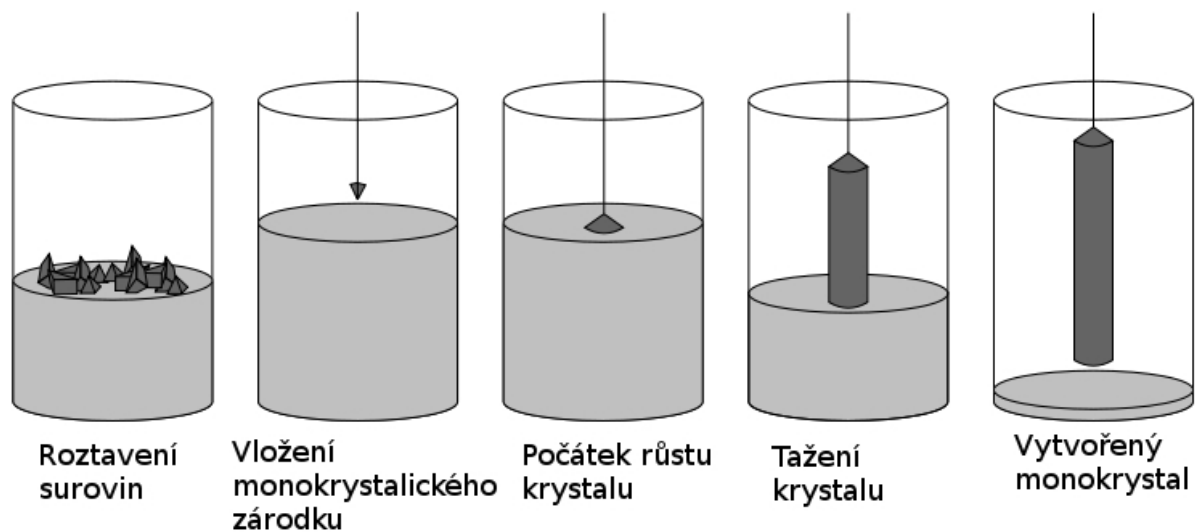


Schéma 1: Fáze přípravy polovodičového monokrystalu

Standardní Czochralského metodou je připravován křemík (obr. 1). Polovodiče III-V obsahují těkavé prvky páté skupiny periodické tabulky prvků. Pro zamezení vypařování těchto prvků je používána modifikovaná metoda, tzv. LEC (Liquid Encapsulated Czochralski), kdy se povrch taveniny pokrývá kyselinou boritou, která zadržuje výpary pod sebou (ŠESTÁK, 1993). Dále se už nic nemění - monokrystalický zárodek propíchně boritou zátku a začne samotný růst. Substráty ve kterých se připravují póry jsou dopované křemíkem (jeden atom křemíku na sto tisíc atomů GaAs), aby se zvýšil počet nosičů elektrického náboje. To hraje významnou roli při vytváření porézních struktur, kde je vysoká koncentrace nosičů podmínkou pro získání homogenních struktur s vysokou porozitou.

Vzniklý monokrystal je, podle použitých prvků a metody přípravy, váleček různých velikostí, u GaAs to je typicky 10 cm v průměru. Pro většinu účelů je třeba jej nařezat na malé kruhové destičky o tloušťce 1mm.

Dále se brousí a leští chemicko-mechanickou metodou, protože je třeba dosáhnout požadované hrubosti povrchu pod 1 nm! (10^{-9} m)

Nakonec se kruhová destička naštípe na čtverce o délce strany 0,7 cm, na kterých se potom mohou připravovat porézní struktury.

III. A	V. A
5 B bor	7 N dusík
13 Al hliník	15 P fosfor
31 Ga galium	33 As arsen
49 In indium	51 Sb antimon
81 Tl thallium	83 Bi bismut

Obr. 2:
Prvky
III a V
skupiny

4

O orientaci monokrystalu budeme mluvit později

Příprava pórů

Substrát GaAs se přisaje na anodu, položí se na hladinu připraveného vodného roztoku HF s KI, který je v platinovém kelímku (viz. Schéma 2). Když prochází obvodem proud, leptá se část vzorku ponořená v elektrolytu a na povrchu se tak vytváří porézní struktury.

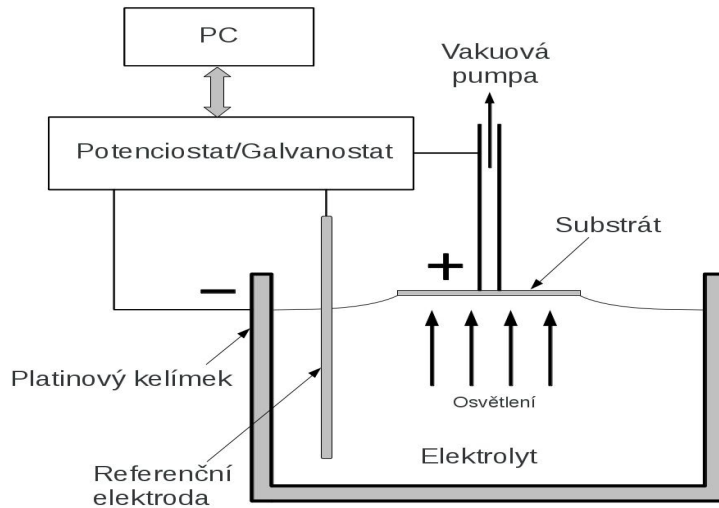
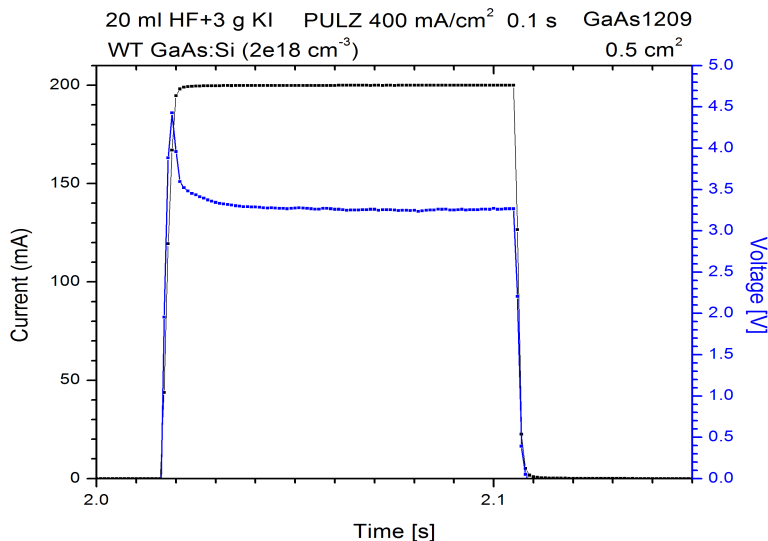
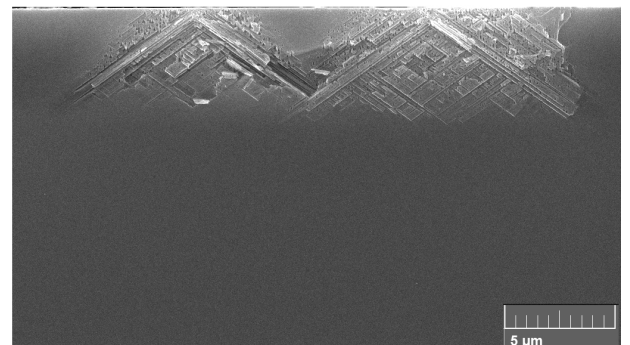


Schéma 2: Aparatura pro elektrochemickou přípravu pórů

Proces je kontrolován měřením přiloženého napětí a procházejícího proudu. Na grafu č. 1 je vidět průběh tzv. pulzu, který trvá desetinu sekundy. Tento pulz s vysokou proudovou hustotou je nutný pro vytvoření dostatečně vysoké hustoty nukleačních míst (pitů) pro následné leptání porézní struktury. Bez tohoto pulzu nelze připravit homogenní porézní vrstvu – vznikají tzv. domény (obr. 3). Černou barvou je znázorněn procházející proud, modrou pak napětí. Vzorkovací frekvence měření je 1 ms (graf. 1).

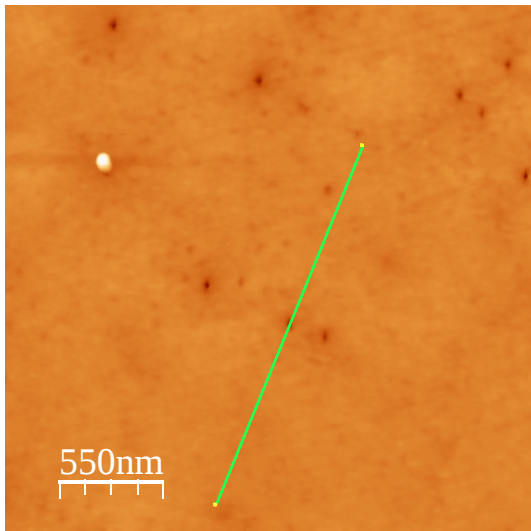


Graf 1: "Pulz" v dopovaném GaAs křemíkem.

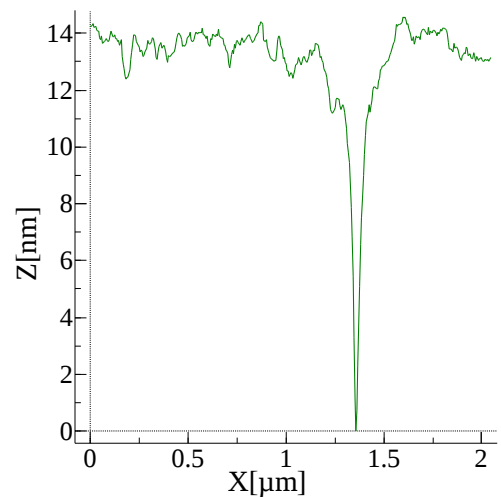


Obr. 3: Vzorek s doménami vytvořený nevhodným nastavením proudové hustoty.

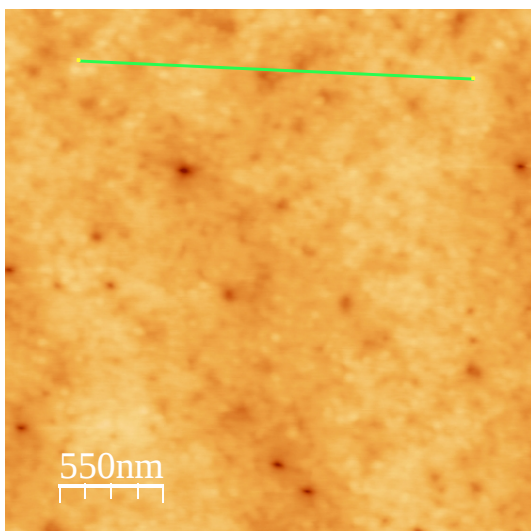
Pro zobrazení povrchu s vysokým rozlišením lze využít mikroskopii atomárních sil (AFM). Hlavní částí je hrot s velmi malým poloměrem (jednotky nm), který rastruje po povrchu vzorku. Hrot je přitahován atomy na povrchu silou, která je závislá na vzdálenosti. Tuto sílu lze měřit a poté informaci převést na výškový profil a získat tak informaci o hrubosti vzorku, který dále podstoupí epitaxní růst. Byly srovnány dva vzorky (1168 a 1173), jejichž póry byly vytvořeny rozdílným nastavením parametrů leptání. Vzorek 1173 byl vytvořen vysokou proudovou hustotou, která má za následek vyšší hrubost povrchu, a byl srovnán s druhým vzorkem, který byl vytvořen standardním nastavením (tím se rozumí krátký pulz s vysokou proudovou hustotou s následným 150s leptáním při nízké proudové hustotě).



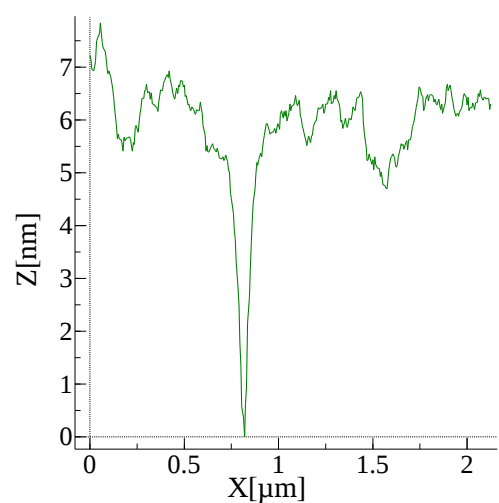
Obr. 6: Vzorek 1168, měření hrubosti povrchu



Obr. 5: Profil vzorku 1168



Obr. 7: Vzorek 1173, měření hrubosti povrchu

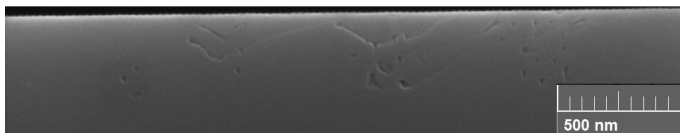


Obr. 8: Profil vzorku 1173

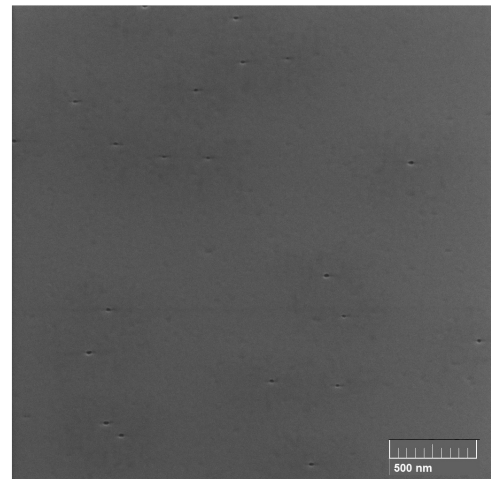
Vznik pórů

Pro získání požadované porézní struktury je nutné porozumět mechanismu leptání a časovému vývoji šíření pórů. Připravili jsme sérii vzorků s různým časem leptání. Jak již bylo zmíněno, je pro přípravu homogenní struktury a nejhladší povrch, nutné použít krátký pulz s vysokou proudovou hustotou (viz obr. 9 a 10). Následkem je vytvoření pitů, jejichž rozmístění je náhodné (viz. Vzorek 1209). Poté se sníží proudová hustota na hodnotu přibližně 10x nižší. V tomto stádiu se již povrch nemění, pouze se póry dostávají hlouběji do vzorku. Mým úkolem bylo prozkoumat vývoj pórů na vytvořených vzorcích. Tento vývoj popisuje v InP článek irských vědců (Lynch, 2013). V této práci se zaměřují na vývoj pórů v bezprostřední blízkosti povrchu. V polovodičích III-V, jsou dva typy atomů, což usnadňuje propagaci pórů v určitém krystalografickém směru. A to v takovém, kde je energie vazby nejnižší. Pro GaAs s orientací krystalu [100] to jsou čtyři z osmi možných směrů (111, 111, 111, 111).

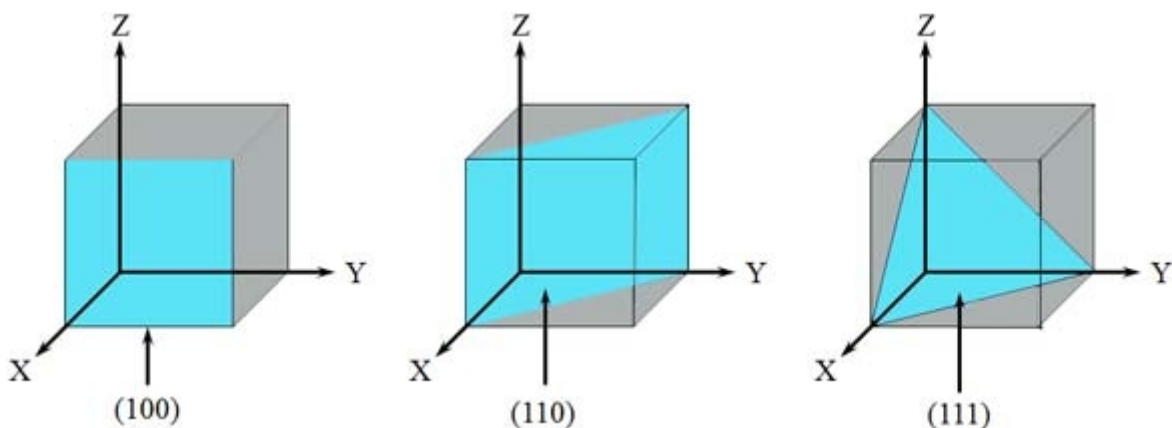
Krystalografický směr vychází z krystalické mřížky (krystalografické plochy obr. 11), která je pro GaAs kubická. Podle toho lze určit směry leptání, které jsou pro následné použití důležité. Jak jsem již napsal v úvodu, zabýváme se především GaAs s potenciálním použitím v epitaxním růstu. Když je v substrátu dostatečná porézní vrstva, substrát získá odlišné mechanické vlastnosti. Zvýší se jeho poddajnost, což znamená přizpůsobivost krystalické mřížky.



Obr. 10: Vzorek 1209, štěp—zatím pouze náznak propórování



Obr. 9: Vzorek 1209, povrch



Obr. 11: Zobrazení krystalografických ploch

Při epitaxi se na substrát roste kontrolovaně krystalická vrstva. Ta může mít stejné složení (homoepitaxe- schéma 4), ale ve většině případů má složení rozdílné (heteroepitaxe- schéma 5). Epitaxní vrstvy jsou v současnosti velice žádané, především z důvodu změny vlastnosti polovodiče (např. vlnová délka emitovaného světla, efektivní hmotnost a pohyblivost nosičů, index lomu nebo výška bariéry). Pomocí technologií (MOVPE, MBE), lze tento růst kontrolovat s velmi vysokou přesností. Lze tedy vytvořit vrstvy velmi tenké. Tyto vrstvy se hojně využívají v elektronice. Pokud však chceme připravit vrstvy s větší, tzv. nadkritickou tloušťkou, musíme používat celou řadu opatření, aby nedošlo ke generování pnutí na rozhraních a nedocházelo tak k vytváření dislokací nepřizpůsobení (viz obr. 12), které výrazně omezují použití epitaxních vrstev v moderních polovodičových součástkách. Taková opatření jsou navíc nákladná a ne vždy účinná.

Jelikož jsou porézní polovodiče poddajnější, rozhraní substrát-vrstva se dokáže lépe přizpůsobit, a tak vzniká menší pnutí a méně dislokací nepřizpůsobení (obr. 12). Lze tedy vytvořit tlustší vrstvu se stejným počtem dislokací nebo stejně tlustou vrstvu s nižším počtem dislokací.

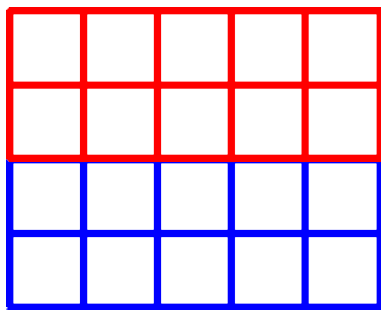


Schéma 4: Takto vypadá homoepitaxní vrstva.

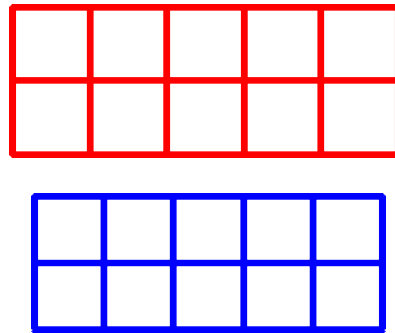
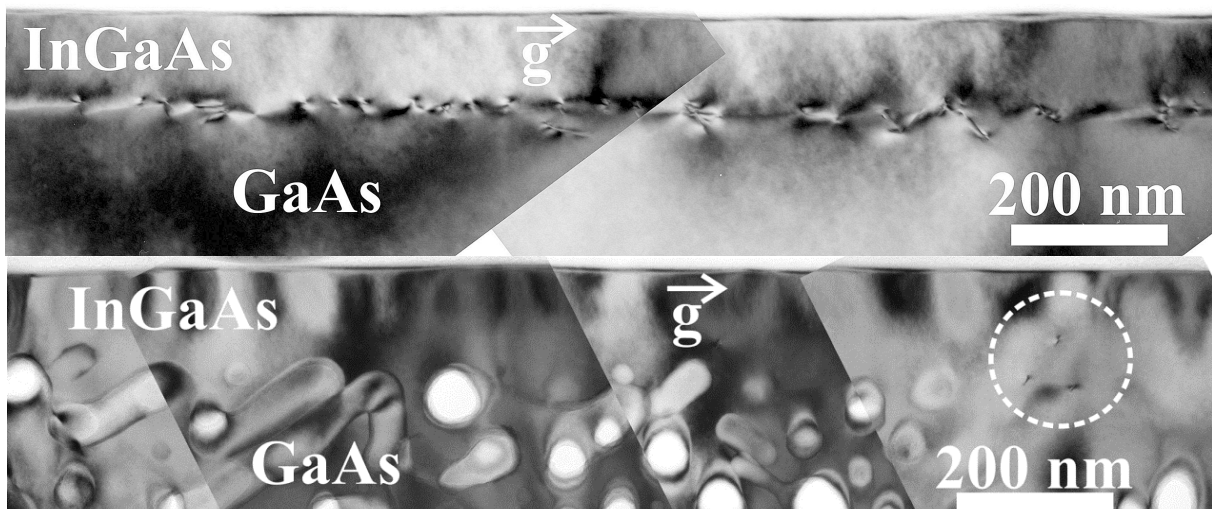
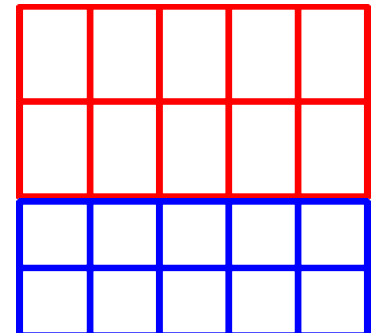


Schéma 3: Při heteroepitaxi se přidaná vrstva může přizpůsobit pouze ve svislém směru.



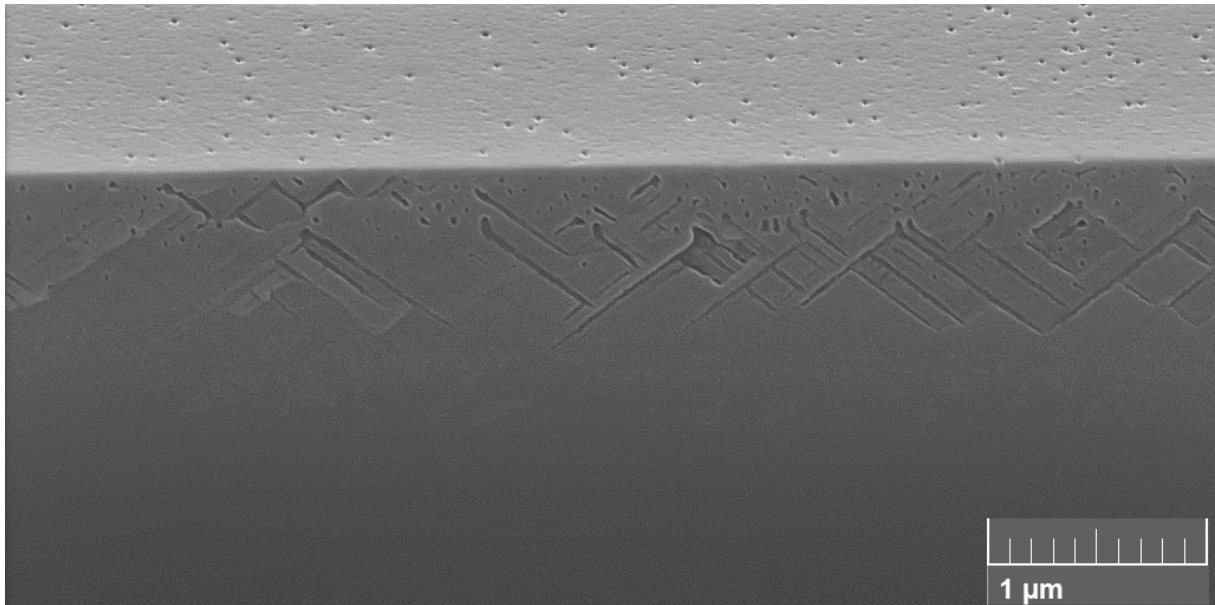
Obr. 12: Dva snímky, oba zobrazují epitaxní vrstvu InGaAs o tloušťce 100nm.

Horní snímek zobrazuje četnost dislokací nepřizpůsobení při použití tradičního substrátu.

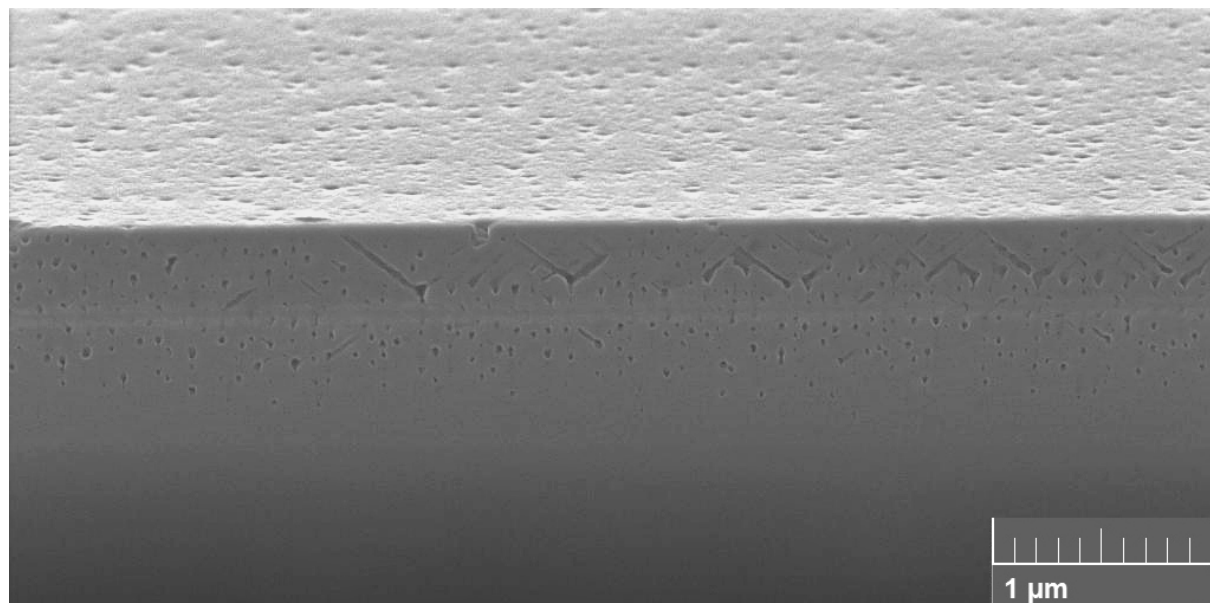
Dolní snímek zobrazuje jejich redukci při použití porézního substrátu. (dislokace jsou pouze v kroužku)

Srovnání vytvořené série vzorků

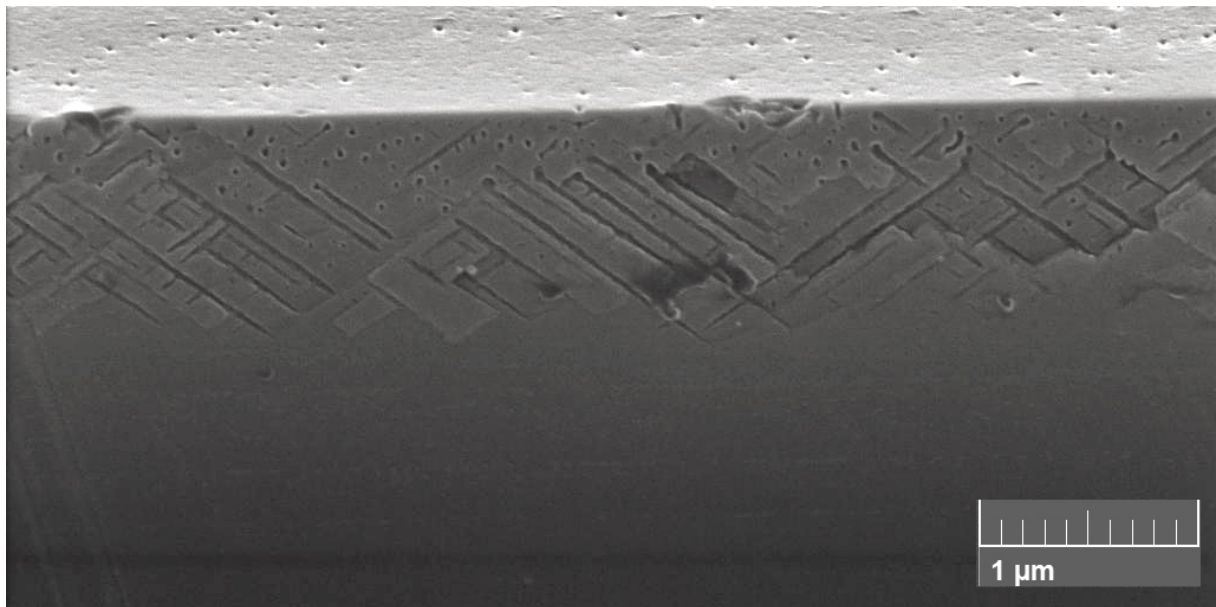
Jelikož se množství pitů po pulzu nemění, zajímají nás pouze štěpy a to vždy v kolmých krystalografických směrech označovaných v literatuře jako [011] (pro zjednodušení jej dále budu označovat štěp A) a [011] (štěp B). Pro aktivního čtenáře publikuji první fotky, ze kterých může udělat závěry, které si poté může ověřit na konci této seminární práce. Všechny snímky byly pořízeny v náklonu 15°. Jen ještě stojí za zmínku fakt, že ne všechny štěpy se podaří stejně dobře, mohou být špatně štípnuty, což může mírně zkreslit „laickou“ interpretaci.



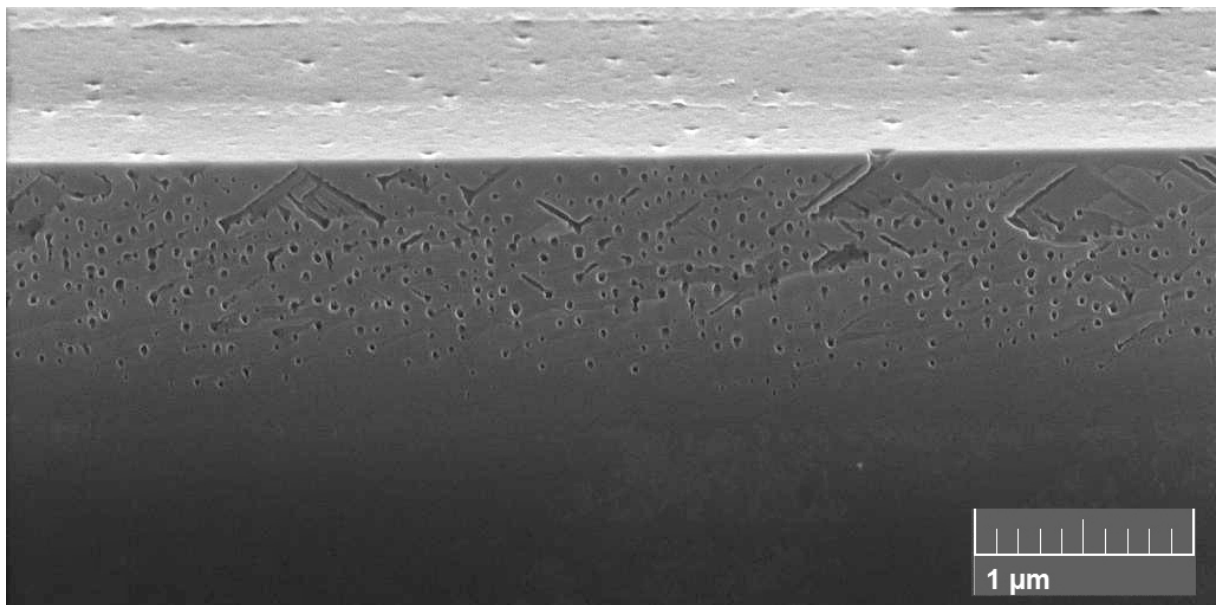
Obr. 13: 10 sekund leptání, štěp A



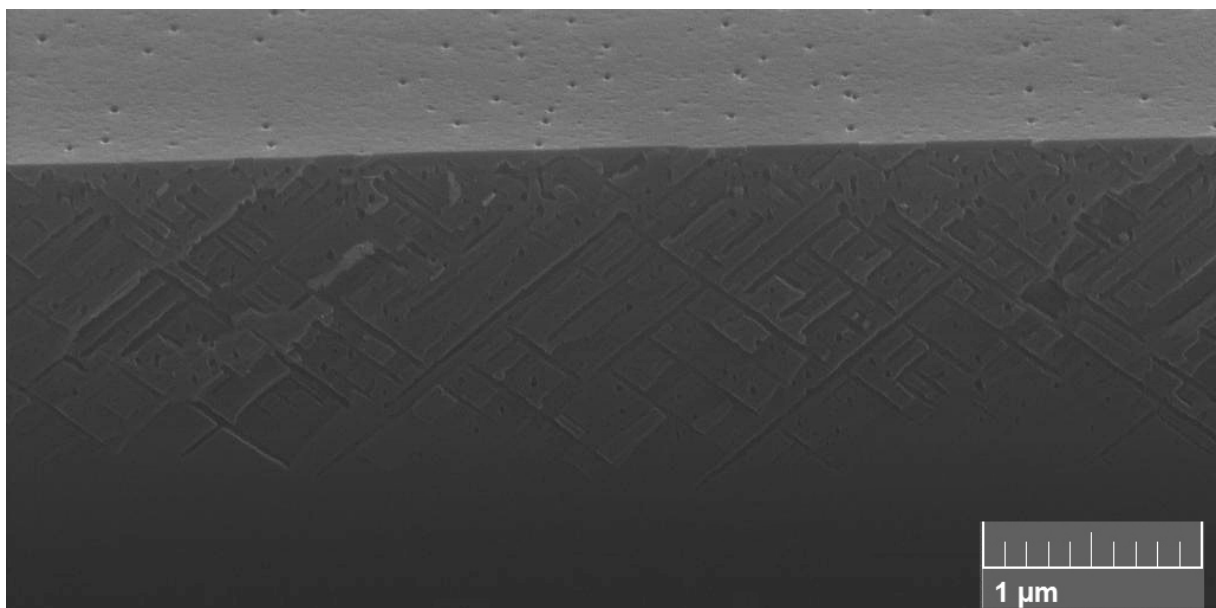
Obr. 14: 10 sekund leptání, štěp B



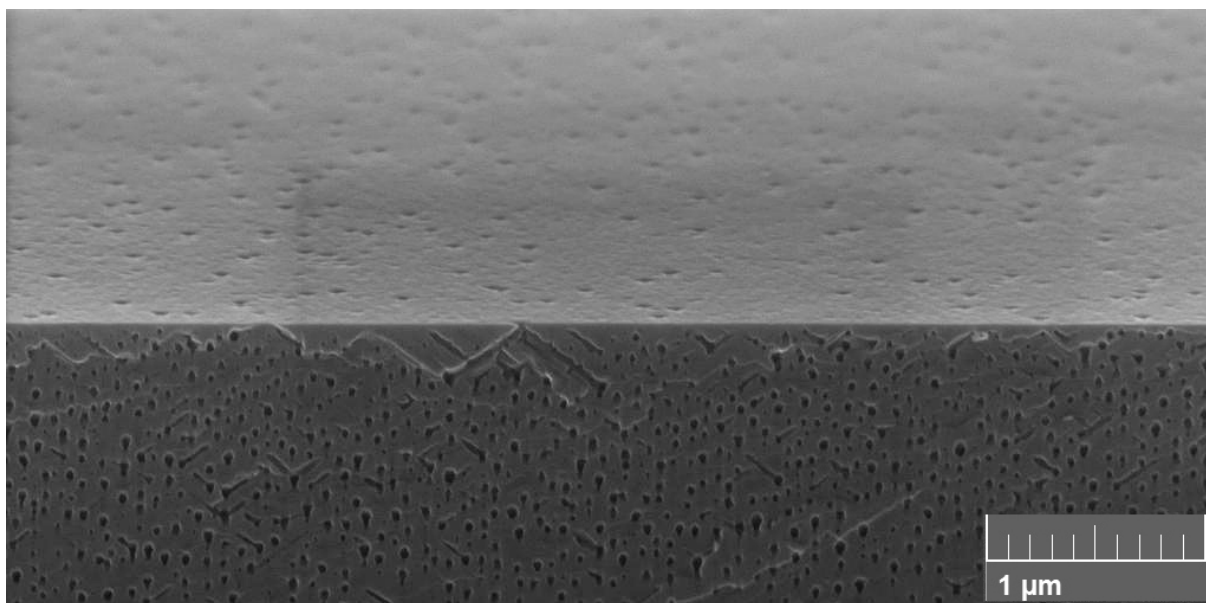
Obr. 15: 20 sekund leptání, štěp A



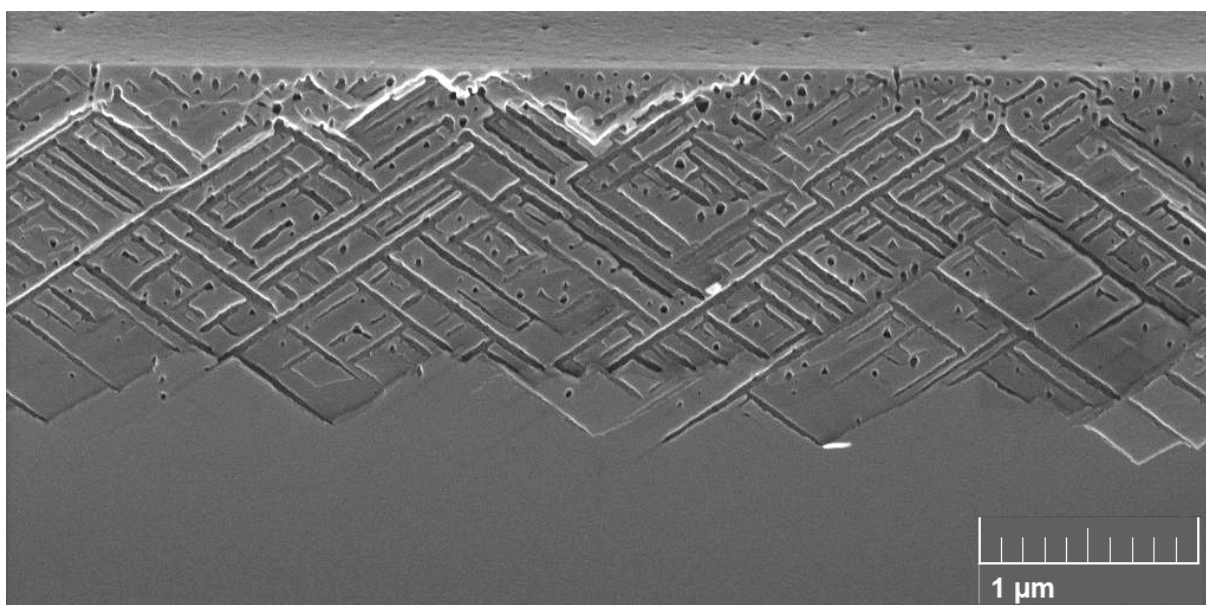
Obr. 16: 20 sekund leptání, štěp B



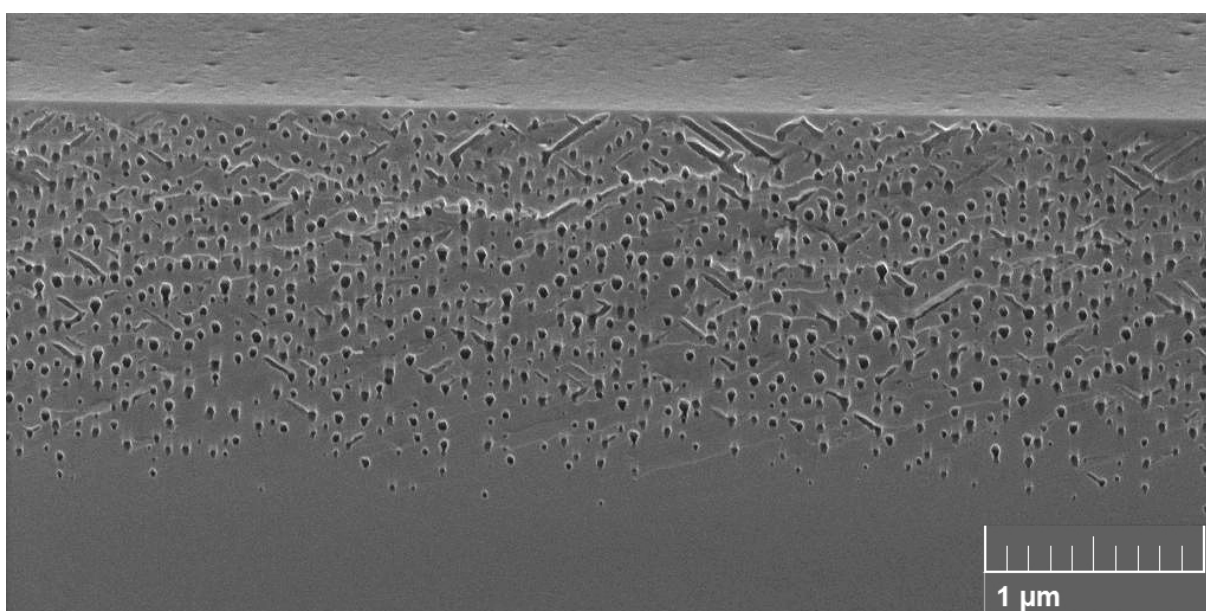
Obr. 17: 30 sekund leptání, štěp A



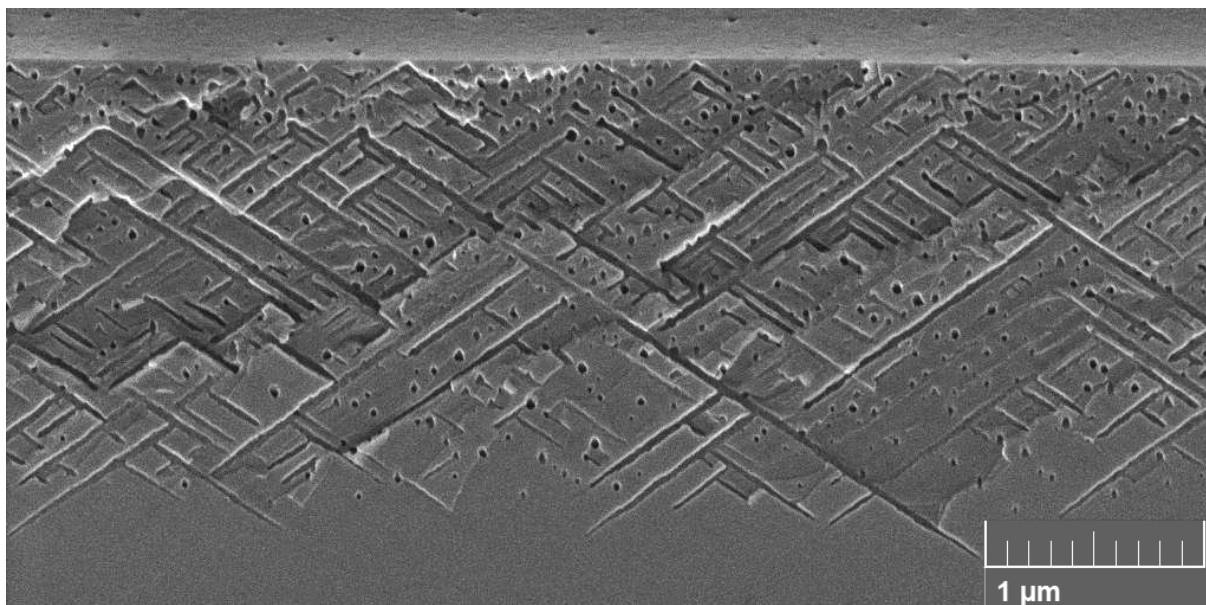
Obr. 18: 30 sekund leptání, štěp B



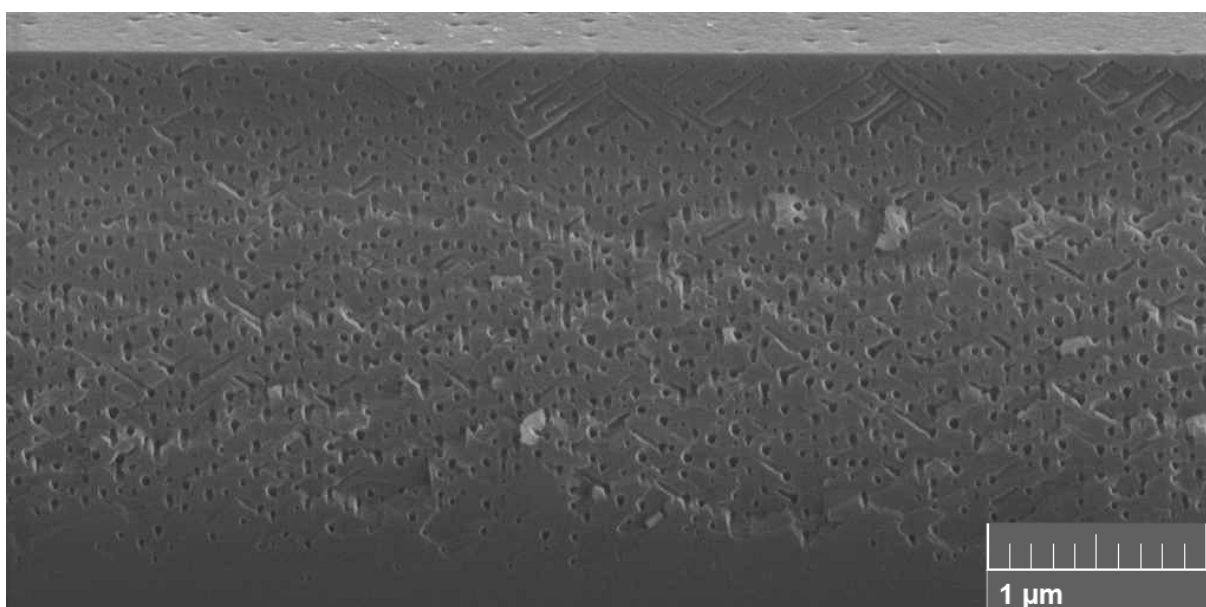
Obr. 19: 40 sekund leptání, štěp A



Obr. 20: 40 sekund leptání, štěp B



Obr. 21: 50 sekund, štěp A



Obr. 22: 50 sekund, štěp B

Na počátku se povrch připraví na propagaci pórů pulzem. Ten vytvoří pity, jejichž počet se dále již nemění. Tloušťka porézní struktury závisí lineárně na čase, což vyplývá z měření vzorků. Během vyhodnocování výsledků jsme si všimli zajímavých jevů. A to, že se orientace pórů v určité hloubce změnila na směr kolmý (lepší vysvětlení podává schéma 6). Tato změna je vyvolána, pravděpodobně, složením elektrolytu⁵ (změny směru šíření pórů se dá dosáhnout podle ruských autorů změnou poměru složek HF ku KI (Ulin, 2007)). Jeho vlastnost taková, že při vysoké proudové hustotě (na začátku) póry propagují ve směru kolmém na směr propagace při nízké proudové hustotě. Proto lze na štěpech B u povrchu pozorovat převahu teček (anglicky hole-like features) a hlouběji převahu čar (line-like features).

5 vodný roztok HF+KI

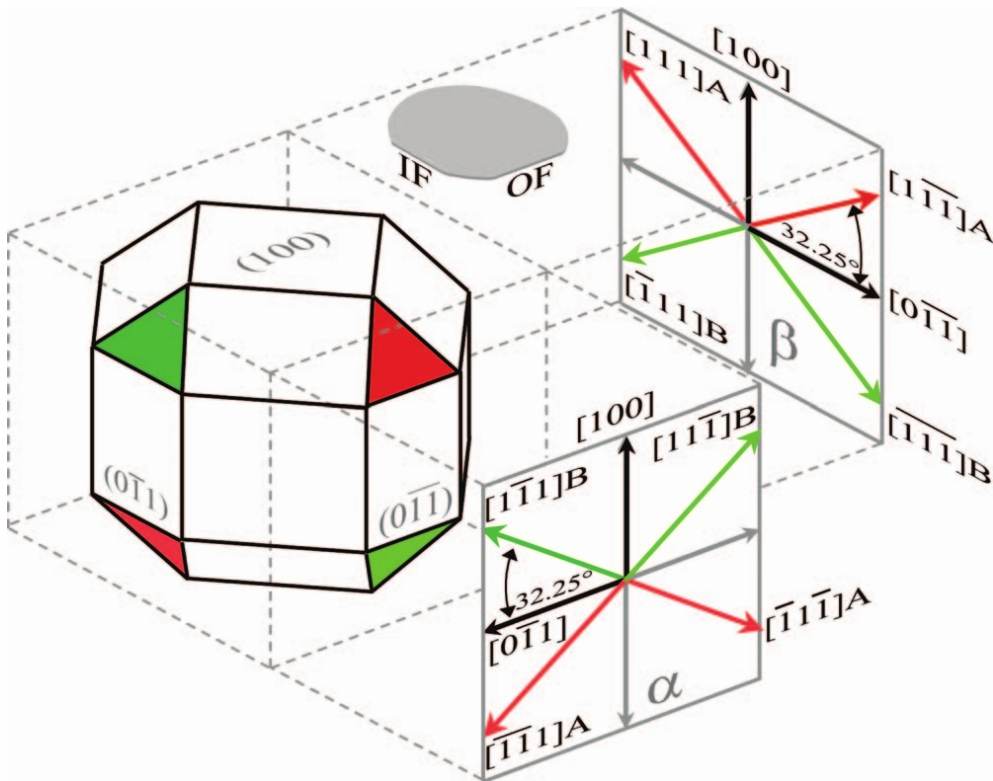
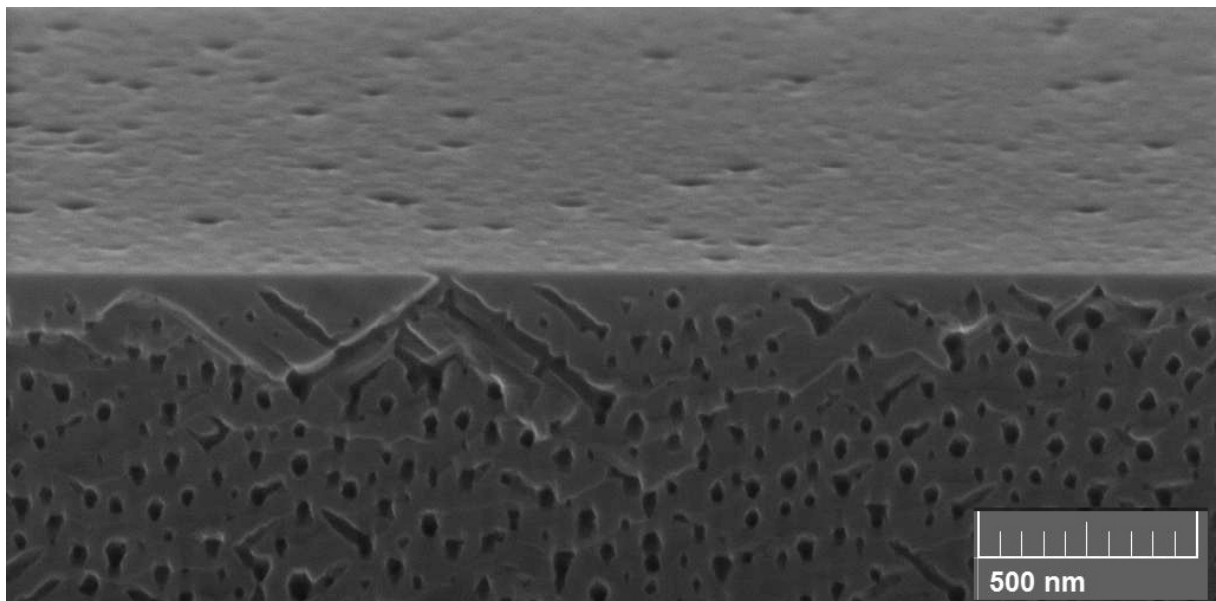


Schéma 5: Zobrazení povolených směrů leptání. První póry se šíří v rovině A, větvi se proti teoretickým předpokladům v těže rovině směrem k povrchu a změnou proudové hustoty po skončení pulzu se otáčí do roviny kolmé – do B.

Závěr

Porézní struktury, nejen v GaAs, jsou předmětem mnoha studií s velmi širokým využitím. My jsme se zabývali hledáním nastavení, které vytvoří porézní substrát vhodný k epitaxnímu růstu. Toto nastavení je pulz a 150 sekund leptání při proudové hustotě $20\text{mA}/\text{cm}^2$. Takto vzniklé substráty měly ideální hrubost povrchu a jejich krystalická mřížka měla vysokou přizpůsobivost, což vedlo k malému počtu defektů na rozhraní.

Ještě jednou bych chtěl poděkovat panu doktoru Grymovi za vedení a pomoc při výzkumu i psaní této práce. A také paní magistře Hanušové za technické připomínky.



Obr. 23: Pit s následným větvením

Zdroje informací

ŠESTÁK, Jaroslav. *Speciální technologie a materiály*. 1. vyd. Praha: Academia, 1993, 688 s. ISBN 80-200-0148-4

LYNCH, R. P., N. QUILL, C. O'DWYER, S. NAKAHARA a D. N. BUCKLEY. Mechanism that Dictates Pore Width and $\langle 111 \rangle$ A Pore Propagation in InP. *ECS Transactions*. 2013-03-20, vol. 50, issue 6, s. 319-334. DOI: 10.1149/05006.0319ecst. Dostupné z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/05006.0319ecst>

HORCAS, I., R. FERNÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO a A. M. BARO. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*. New York: American Institute of Physics, 2007, vol. 78, issue 1, s. 013705-. DOI: 10.1063/1.2432410. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/RSINAK/v78/i1/p013705/s1>

Ulin, V., and Konnikov, S. (2007), 'Electrochemical pore formation mechanism in III-V crystals (Part I)', *Semiconductors*, Vol. 41, pp. 832-844.