

CHARAKTERYZACJA PORÓWNAWCZA PODSTAWOWYCH MATERIAŁÓW $A^{III}B^V$ DLA POTRZEB EPITAKSJI

Agata Jasik, Kamil Kosiel, Włodzimierz Strupiński

Przy użyciu dostępnych metod pomiarowych przeprowadzono kompleksową charakteryzację materiałów $A^{III}B^V$ (InP, GaAs) używanych jako podłoża do epitaksji z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (MOCVD). Dokonano oceny metod charakteryzujących pod kątem przydatności dla charakteryzacji płytek podłożowych. Sformułowano kryteria przydatności płytek podłożowych do zastosowania w procesie epitaksji MOCVD.

WSTĘP

Warstwy epitaksjalne ze względu na swoje bardzo dobre parametry strukturalne jak i rozmiary geometryczne porównywalne do wielkości atomu, znalazły szerokie zastosowanie w konstrukcji urządzeń półprzewodnikowych, zarówno w dziedzinie mikro-, jak i optoelektroniki (diody, tranzystory, fotodetektory).

Jednym z warunków otrzymywania warstw o odpowiedniej strukturze krystalograficznej i żądanych parametrach elektrycznych jest wysoka jakość podłoża. Warstwy epitaksjalne są krystalograficznym przedłużeniem podłoża, eksponując zarówno płytkie defekty, powstałe w trakcie obróbki powierzchni płytki, jak i te, których generacja jest związana ze wzrostem kryształu (np. defekty piramidalne). Dlatego też do procesów epitaksjalnych powinny być używane tylko podłoża najwyższej jakości zaś wybór odpowiednich kryteriów prowadzi do ograniczenia próbných procesów technologicznych, a zatem do znacznych oszczędności kosztów.

Opis oceny płytek podłożowych został podzielony na części. Wyznacznikiem podziału są własności podłoża: morfologia powierzchni, parametry elektryczne, parametry strukturalne.

Przebadano łącznie pięć płytek podłożowych pochodzących od różnych producentów (nazwanych A, B, C): jedna - InP:S (niskooporowa) dwie - InP:Fe (półizolacyjne

SI) oraz dwie - GaAs(SI). Płytki fosforu indu posiadały orientację krystalograficzną (100), natomiast arsenku galu (100) z odchyleniem 2° w kierunku (110).

1. PARAMETRY GEOMETRYCZNE

1.1. MIKROSKOP OPTYCZNY - OCENA STANU POWIERZCHNI PŁYTEK PODŁOŻOWYCH InP, GaAs

Morfologia powierzchni warstwy jest pierwszym wskaźnikiem decydującym o powodzeniu procesu epitaksji. W pierwszej kolejności sprawdzany jest parametr jakości powierzchni warstwy przy użyciu mikroskopu optycznego. Parametr ten jest wskazówką prawidłowości przebiegu procesu epitaksjalnego, ujawnia również ukryte (np. zapolerowane) wady powierzchni płytki podłożowej. Rezultaty, przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Defekty powierzchni poszczególnych płytek podłożowych.

Table 1. Surface defects of substrates.

	Płytki podłożowe				
	InP:Fe "A"	InP:Fe "B"	InP:S "A"	GaAs(SI) "A"	GaAs(SI) "C"
Defekty widoczne pod mikroskopem	bardzo liczne defekty	powierzchnia lustrzana	linie, bardzo liczne defekty owalne, kilka w formie dendrytów o długości 3 mm	powierzchnia czysta, pojedyncze „dziurki”	powierzchnia lustrzana

Niezależnie od rodzaju płytek, jakość powierzchni podłoży producenta "A" jest gorsza od dwóch pozostałych. Jeśli rozpatrywać w kategorii związku półprzewodnikowego, to płytki fosforu indu posiadają dużo więcej defektów, niż płytki arsenku galu. Defekty te widoczne są jedynie pod mikroskopem, przy bardzo małym powiększeniu, a przy jakiegokolwiek zmianie, (np. ostrości), "rozmywają się". Prawdopodobnie są to zapolerowane wżery i rysy na powierzchni. Arsenek galu jako związek twardszy, trudniej poddaje się obróbce mechanicznej, ale właśnie z tego względu jest mniej (niż InP) narażony na skutki niewłaściwego szlifowania czy polerowania. Ponad-

to technologia otrzymywania GaAs jest lepiej opanowana niż InP, co ma odzwierciedlenie w jakości strukturalnej, mniejszej koncentracji dyslokacji, mikrowydzieleń, widocznych również na powierzchni płytek.

1.2. NORMY SEMI, α -STEP - PARAMETRY GEOMETRYCZNE

Pomiary przeprowadzono zgodnie z normami: SEMI (M-23-93)-normie dotyczącej polerowanych płytek oraz ASTM (F533-90, F534-91, F657-92) - normach dotyczących płytek krzemowych, lecz stosowanych również do InP i GaAs. Określono trzy parametry charakteryzujące geometrię płytek podłożowych: grubość (Th), parametr opisujący zmiany grubości total thickness variation (TTV) oraz wypaczenie płytki (warp). Grubość definiowana jest jako odległość pomiędzy odpowiadającymi sobie punktami na powierzchniach (górną i dolną) płytki. Zmiana grubości TTV definiowana jest jako różnica pomiędzy maksymalną a minimalną grubością płytki. Wypaczenie (warp) definiuje się jako różnicę między maksymalną a minimalną odległością między powierzchnią środkową płytki, a powierzchnią tworzoną przez trzy punkty, odpowiadające trzem podpórkom.

Rezultaty pomiarów ww. płytek podłożowych zamieszczono w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry geometryczne płytek według norm SEMI.

Table 2. Geometrical parameters of substrates by the SEMI standard.

Parametry	Płytki podłożowe				
	InP:Fe "A"	InP:Fe "B"	InP:S "A"	GaAs(SI) "A"	GaAs(SI) "C"
Th (μm)	370	346	375	390	440
TTV (μm)	16	7	12	16	2
Warp (μm)	5	4	8	4	4

Dane katalogowe [1] wskazują, iż typowe grubości podłoża fosforkowych polerowanych jednostronnie są otrzymywane w granicach $350 \pm 10 \mu\text{m}$, natomiast polerowane dwustronnie - $350 \pm 20 \mu\text{m}$. Dla InP TTV nie przekracza $10 \mu\text{m}$, parametr (warp) w dostępnych katalogach, nie został wymieniony.

Najczęściej spotykane grubości płytek podłożowych GaAs to $450 \pm 20 \mu\text{m}$, maksymalna różnica grubości TTV dla płytek polerowanych jedno- i dwustronnie wynosi odpowiednio $6 \mu\text{m}$ i $5 \mu\text{m}$. Natomiast warp nie przekracza $7 \mu\text{m}$.

Informacja o grubości całkowitej nie jest tak ważna, jak istotna jest dokładna wartość parametrów określających płaskorównoległość płytki. Podłoża, których płaskość jest zaburzona (np. przez nierównomierną grubość, wygięcie) wprowadzają do warstw epitaksjalnych naprężenia, które mogą powodować odkształcenie plastyczne warstwy lub, co jest bardziej prawdopodobne, niepowtarzalność parametrów gotowego przyrządu.

Wypaczenie wnosi błąd do pomiarów rentgenowskich, określających jakość strukturalną danego kryształu. Wówczas niemożliwe jest wyodrębnienie, czy za dużą dyspersją mozaiki stoi zła jakość materiału, czy też wygięcie płytki spowodowane jest np. nieodpowiednim jednostronnym polerowaniem.

Porównując podłoża wybranych firm, jedynie w przypadku płytek "A" parametry nie spełniają wymagań aplikacyjności.

Na urządzeniu Alpha-step firmy Tencor Instruments wykonywane były pomiary chropowatości (roughness) R_a . Chropowatość profilu jest to średnia arytmetyczna odchyłek profilu od linii środkowej dla punktów mierzonych w wybranym obszarze. W celu przekazania ciągłej informacji o teksturze powierzchni urządzenie automatycznie wyświetla średnią chropowatość.

Uśrednione wyniki pomiaru chropowatości zostały zamieszczone w Tabeli 3.

Tabela 3. Parametr chropowatości zmierzony metodą α -step.

Table 3. Roughness parameter measured using α -step method.

Parametry	Płytki podłożowe					
	InP:Fe "A"	InP:Fe "B"	InP:S "A"	InP:S "B"	GaAs(SI) "A"	GaAs(SI) "C"
R_a , Å (1)-zakres	37,0	39,3	31,6	30,0	35,0	47,1
R_a , Å (2)- zakres	39,0	37,0	32,0	31,0	37,5	39,0

Pomiary chropowatości wykonano dla dwóch zakresów :

- 1) - długość odcinka pomiarowego 400 μm (5 pkt. na 1 μm);
- 2) - długość odcinka pomiarowego 80 μm (25 pkt. na 1 μm).

Z przytoczonych danych wynika, że płytki półizolacyjne posiadają parametr chropowatości na tym samym poziomie, natomiast InP niskooporowy posiada mniejszą wartość R_a . Dane literaturowe donoszą, że możliwe jest osiągnięcie "produkcyjnej" gładkości powierzchni w przypadku obydwu związków, rzędu 6,8 Å, natomiast wielkość "laboratoryjna" dla InP:Fe wynosi 2,7 Å [9]. Chropowatość na obydwu podłożach arsenkowych również jest porównywalna. Parametr ten jest niezwykle ważny, gdy proces epitaksjalny prowadzony jest w warunkach ograniczeń kinetycznych, gdzie rozwinięcie powierzchni często decyduje o pomyślnym osadzeniu warstwy monokrystalicznej. W naszym przypadku epitaksja kontrolowana jest przez dyfuzję reagentów w gazie. Stan powierzchni w skali chropowatości nie odgrywa znaczącej roli, gdyż migracja atomów po powierzchni nie jest procesem limitującym wzrost kryształu, atomy zdążą "znaleźć" najkorzystniejsze pod względem energetycznym miejsca na powi-

erzchni, co gwarantuje monokrystaliczny wzrost.

Podsumowując analizę parametrów geometrycznych płytek podłożowych możemy stwierdzić, że zarówno bezdefektową powierzchnię (mikroskop optyczny) jak i mniejszy parametr płaskorównoległości zaobserwowano na płytkach firm "B" i "C", natomiast chropowatość jest mniejsza na płytkach firmy "A".

2. PARAMETRY ELEKTRYCZNE

Dla każdego podłoża przeprowadzono pomiary parametrów elektrycznych metodą Hall'a w temperaturze 300 K. Rezultaty przedstawiono w Tabeli 4. Dla porównania dołączono parametry podawane w literaturze [1].

Tabela 4. Parametry elektryczne płytek podłożowych zmierzone metodą Hall'a.

Table 4. Electrical parameters of substrates measured using Hall method.

Płytki podłożowe	Parametry elektryczne		
	koncentracja, cm^{-3}	ruchliwość, cm^2/Vs	oporność, Ωcm
InP:Fe "A"	$2,8 \times 10^8$	2610	$1,2 \times 10^7$
InP:Fe "B"	$3,21 \times 10^8$	1923	$1,01 \times 10^7$
InP:S "A"	$1,349 \times 10^{18}$	1935	$2,394 \times 10^{-3}$
GaAs(SI) "A"	$1,253 \times 10^8$	4828	$1,033 \times 10^7$
GaAs(SI) "C"	$6,629 \times 10^7$	5889	$1,601 \times 10^7$
InP:Fe (liter.)	-	≥ 2000	$\geq 1 \times 10^6$
InP:S(liter.)	$(3 \div 11) \times 10^{18}$	$1800 \div 900$	$(5 \div 14) \times 10^{-4}$
GaAs(SI)(liter.)	-	≥ 5000	$\geq 1 \times 10^7$

Analizując zebrane w powyższej Tabeli właściwości elektryczne podłoży, możemy stwierdzić, że pod względem właściwości półizolacyjnych InP:Fe "A" i "B" są wysokiej klasy - wartości wszystkich trzech parametrów są zbliżone do danych katalogowych, choć pod względem ruchliwości, InP "A" jest najlepszy. Niskooporowy InP "A" w porównaniu z podanymi danymi literaturowymi posiada za dużą (o rząd wielkości) oporność.

Próbki z GaAs obydwu analizowanych firm pod względem parametrów elektrycznych są wysokiej jakości.

Z braku dostępu do odpowiednich urządzeń, nie wykonano bezpośredniego pomiaru koncentracji nie kontrolowanej domieszki. Zarówno metoda Hall'a jak i PL nie dają wiernej ilościowej informacji na ten temat. Dla stworzenia całkowitego obrazu jakości danego materiału niezbędny jest pomiar koncentracji zanieczyszczeń. Taką informację można uzyskać metodą spektroskopii jonów (SIMS) - daje ona możliwość określenia całkowitej ilości atomów domieszki w materiale (nie tylko elektrycznie aktywnych).

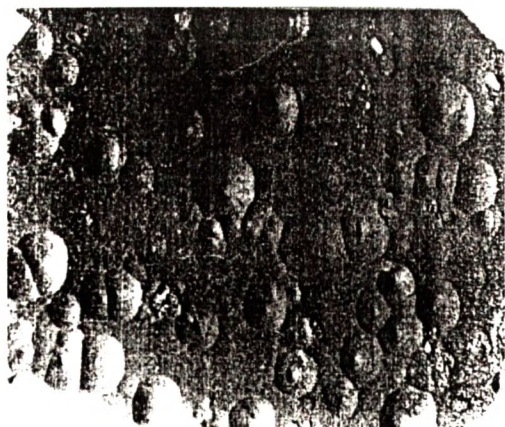
3. JAKOŚĆ STRUKTURALNA

3.1. TRAWIENIE SELEKTYWNE - GĘSTOŚĆ DYSLOKACJI

Płytki podłożowe InP o średnicy 2 cale były trawione przez 3 minuty, w temperaturze pokojowej, w roztworze o następującym składzie:



Płytki podłożowe GaAs - trawienie w mieszance $\text{H}_2\text{O}:\text{AgNO}_3:\text{CrO}_3:\text{HF}$ o proporcjach 2 ml:8 mg : 1 g:1 ml przez 5 minut. W rezultacie na powierzchni zostały uwidocznione jamki trawienia odpowiadające dyslokacjom. Następnie płytki oglądano pod mikroskopem w dziewięciu punktach powierzchni. Do obliczeń brano punkty pomiarowe leżące na dwóch średnicach płytki ustawionych w kierunkach krystalograficznych [100] i [110] i leżących względem siebie pod kątem 45° . Zliczano ujawnione defekty dyslokacji (w zdefiniowanym obszarze) i wyznaczono średnią koncentrację na płytce. Jako przykład ilustracji obrazu powierzchni po trawieniu służy Rys.1, natomiast dane dotyczące wszystkich omawianych podłoży zebrano w Tabeli 5.



a) InP(SI) "B"



b) GaAs(SI) "A"

Rys.1. Płytki podłożowe InP i GaAs po selektywnym trawieniu:

- a) 10 mm na rysunku odpowiada 100 mm w rzeczywistości,
 b) 5,35 mm na rysunku odpowiada 100 mm w rzeczywistości.

Fig.1. InP and GaAs substrates after the selective etching:

- a) 10 mm on the picture is in fact 100 mm,
 b) 5,35 mm on the picture is in fact 100 mm.

Tabela 5. Gęstość dyslokacji określona za pomocą selektywnego trawienia.

Table 5. Dislocation density measured using selective etching method.

Parametry	Płytki podłożowe				
	InP:Fe "A"	InP:Fe "B"	InP:S "A"	GaAs(SI) "A"	GaAs(SI) "C"
gęstość dyslokacji, cm^{-2}	$1,7 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$3,4 \times 10^4$	— a) $4,6 \times 10^4$	—
gęstość dyslokacji, cm^{-2} ; liter[1]	$\leq 3 \times 10^4$	$\leq 3 \times 10^4$	$\leq 5 \times 10^3$	$\leq 1 \times 10^5$	$\leq 1 \times 10^5$

Porównując powyższe rezultaty, możemy stwierdzić, że jakość półizolacyjnych InP:Fe poszczególnych producentów jest porównywalna. Pozytywny wpływ na jednorodność parametrów warstw epitaksjalnych i - co za tym idzie - przyrządów, ma fakt symetrycznego (łańcuchowego) ułożenia dyslokacji na płytkach "B", obserwowany po

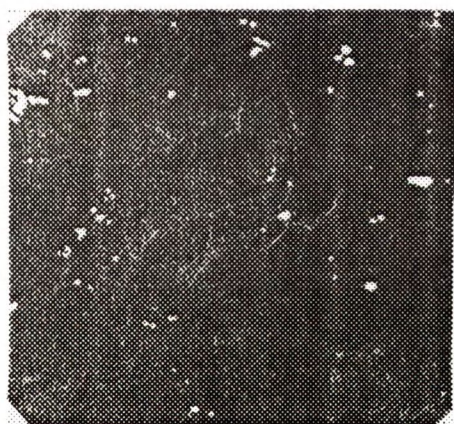
wytrawieniu. Mniej korzystna sytuacja występuje w przypadku niskooporowych podłoży InP:S, tu gęstość dyslokacji w przypadku producenta "A" jest ~ siedmiokrotnie (6.8) większa niż wielkość ta przytaczane w literaturze (Tabela 5).

Na Rys. 1b przedstawiono podłoże z arsenku galu. W tym wypadku nie jest możliwa ocena gęstości dyslokacji, gdyż rozciągają się one w formie linii, na których widoczne są defekty punktowe będące prawdopodobnie mikrowydzielaniami. W innym miejscu tej samej próbki trawienie ujawniło gęstość dyslokacji rzędu $4,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

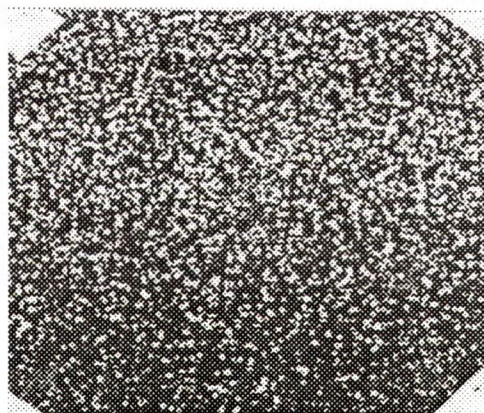
Podsumowując, możemy stwierdzić, że jakość podłoży półizolacyjnych (InP, GaAs) pod względem zawartości dyslokacji nie odbiega od wartości przedstawianych w katalogach czołowych producentów, natomiast płytki niskooporowe InP:S "A" posiadają ~ siedmiokrotnie większą gęstość dyslokacji niż płytki firmy "B".

3.2. SKANINGOWA TOMOGRAFIA LASEROWA (LST) - GĘSTOŚĆ MIKROWYDZIELEŃ

Podobnie jak dyslokacje również mikrowydzielania w istotny sposób obniżają jakość materiałów półprzewodnikowych. Jednym ze sposobów wykrywania mikrowydzieleń jest badanie danej próbki w świetle rozproszonym. Wiązka światła laserowego w podczerwieni przechodząc przez obiektyw, zostaje zogniskowana na krawędzi próbki półprzewodnikowej. Wchodząc do jej wnętrza, światło rozprasza się na niejednorodnościach materiału. Obrazy obiektów rozpraszających są rejestrowane za pomocą układu mikroskopowego przez kamerę. Przesuwając próbkę prostopadłe do kierunku obserwacji, otrzymuje się dwuwymiarowy obraz wnętrza materiału z centrami rozproszeń. Obraz ten jest transmitowany z kamery przez kartę cyfrowej obróbki obrazu



a) GaAs(SI) "A"



b) GaAs(SI) "C"

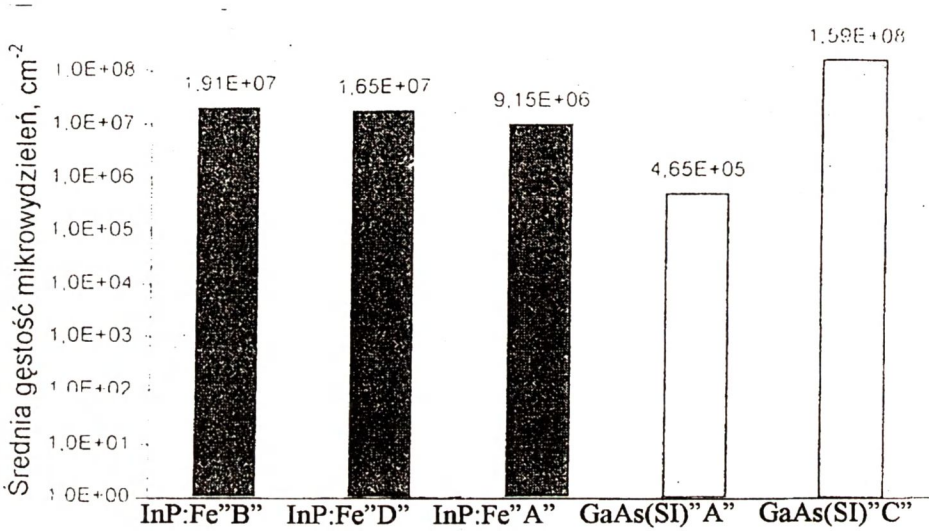
Rys.2. Pomiar mikrowydzieleń z LST płytek podłożowych.

Fig.2. The precipitates measurement from the LST substrate.

do komputera.

Przy określaniu gęstości mikrowydzieleń korzystano z mikroskopu optycznego z powiększeniem obiektywu 20x. Badane pole pomiaru wynosi 0,22x0,22mm. Na poniższych rysunkach jako przykład, przedstawiono ilustrację pomiarów z LST dwóch płytek InP i GaAs.

Rysunek 3 ma na celu zestawienie i porównanie wyników pomiarów gęstości mikrowydzieleń na poszczególnych podłożach. Z obserwacji LST wynika, że podłoża InP posiadają porównywalną gęstość mikrowydzieleń, płytka produkcji "A" ma ich



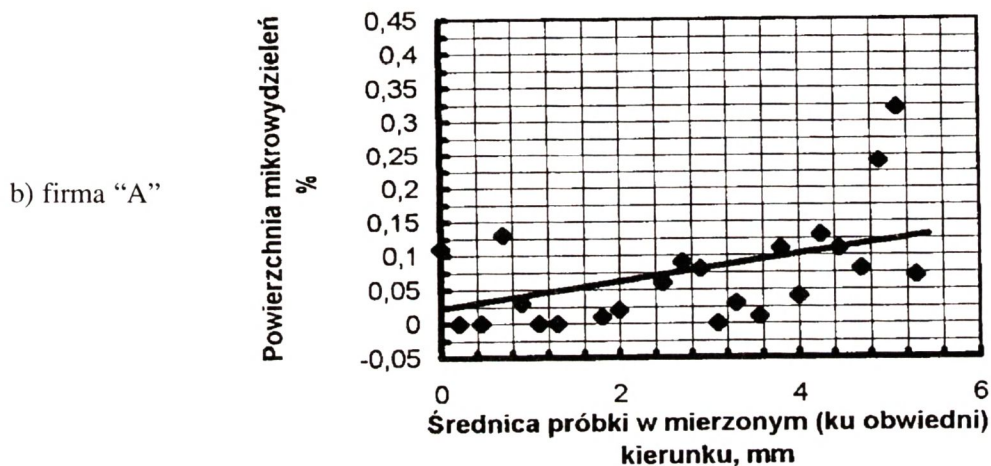
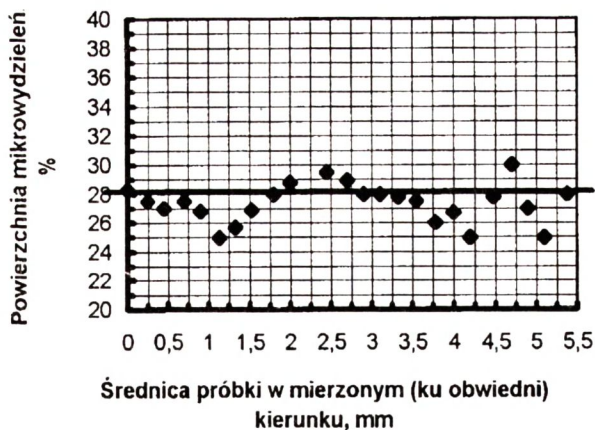
Rys.3. Średnia gęstość mikrowydzieleń na poszczególnych płytkach podłożowych.

Fig.3. Middle density of precipitates on concrete substrate.

mniej, choć są one zlokalizowane w większych skupiskach.

W przypadku podłoża z GaAs ilościowo korzystnie wypadają podłoża "A", których gęstość mikrowydzieleń jest mniejsza niż $3,4 \times 10^2$ niż na "C", zauważalna jest jednak nierównomierność rozkładu mikrowydzieleń w badanym polu, co w konsekwencji wpływa na tzw. uzysk przy produkcji elementów.

Na Rys. 4 przedstawiającym rozkład względnej powierzchni (w stosunku do obserwowanego pola) mikrowydzieleń w kierunku wzrostu ku obwódki próbki, otwarte kółka przedstawiają punkty pomiarowe, natomiast linia ciągła przechodzi przez punkty powstałe na skutek uśrednienia danych metodą najmniejszych kwadratów.



Rys.4. Rozkład względnej powierzchni mikrowydzieleń wzdłuż kierunku wzrostu ku obwodni próbki GaAs(SI).

Fig.4. Distribution of the relative precipitates surface along with the growth direction to the rim of GaAs(SI) sample.

Rozrzut gęstości defektów na podłożu GaAs(SI) firmy "C" jest ok. 3 rzędy wielkości mniejszy niż na analogicznej płytce produkcji "A".

W Tabeli 6 przedstawiono wartość współczynnika korelacji, który charakteryzuje równomierność występowania mikrowydzieleń na badanej próbce. Opisuje się go jako prawdopodobieństwo wystąpienia średniej wartości (gęstości mikrowydzieleń) w danym punkcie.

Tabela 6. Współczynnik korelacji dla poszczególnych płytek podłożowych.**Table 6.** Correlation factor for substrates.

Parametry	Płytki podłożowe			
	InP:S "A"	InP:Fe "B"	GaAs(SI) "A"	GaAs(SI) "C"
współczynnik korelacji	0,79630	0,60807	0,25037	0,9167

Może on przyjmować wartości z przedziału $<0;1>$. Wartość zbliżona do jedynki na próbce GaAs" C" oznacza, że gęstość mikrowydzieleń jest stała, natomiast wartość bliska zeru na GaAs" A" mówi o przypadkowości rozkładu precypitatów. Podłoża InP cechuje stosunkowo wysoki współczynnik korelacji.

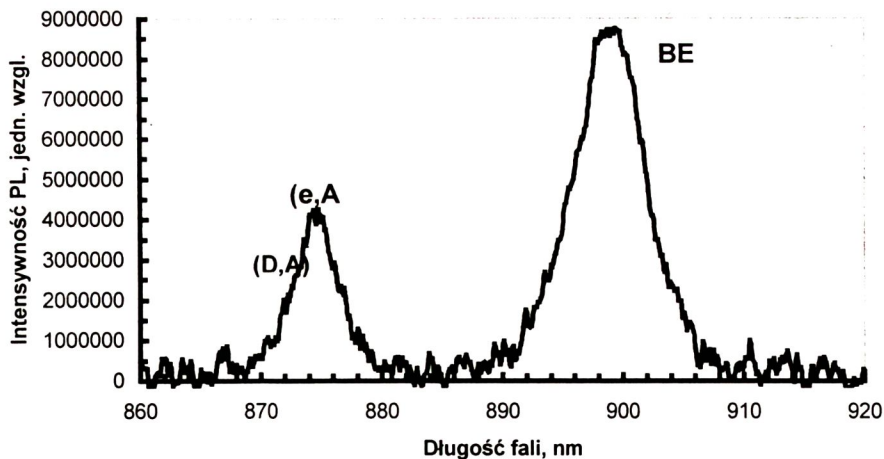
Podsumowując ten etap charakteryzacji podłoży, stwierdza się, że istotną rolę w ocenie jakości podłoża pod kątem zastosowań przyrzadowych odgrywa nie tyle bezwzględna wartość gęstości dyslokacji i mikrowydzieleń, ile ich równomierny rozkład. Dla procesu epitaksji kryterium przydatności podłoża stanowi jednak wartość gęstości dyslokacji. Nie jest ono spełnione dla niskooporowego fosorku indu producenta "A", natomiast materiały półzolacyjne spełniają ten warunek.

3.3. FOTOLUMINESCENCJA - STRUKTURA MATERIAŁU

Fotoluminescencja należy do jednej z najbardziej czułych i najczęściej stosowanych metod pomiarowych. Oprócz podstawowych informacji o szerokości przerwy wzbronionej danego materiału, możliwa jest ocena poziomu i charakteru domieszkowania intencjonalnego oraz zanieczyszczeń, a także jakości sieci krystalicznej poprzez analizę kształtu pików PL.

Metodę tę wykorzystano do oceny struktury wewnętrznej podłoży. Badania przeprowadzono przy obniżonej temperaturze $T = 6$ K. Badaniom poddano tylko trzy z próbek (ze względu na prace modernizacyjne urządzenia): InP:S "A", GaAs "A" i "C".

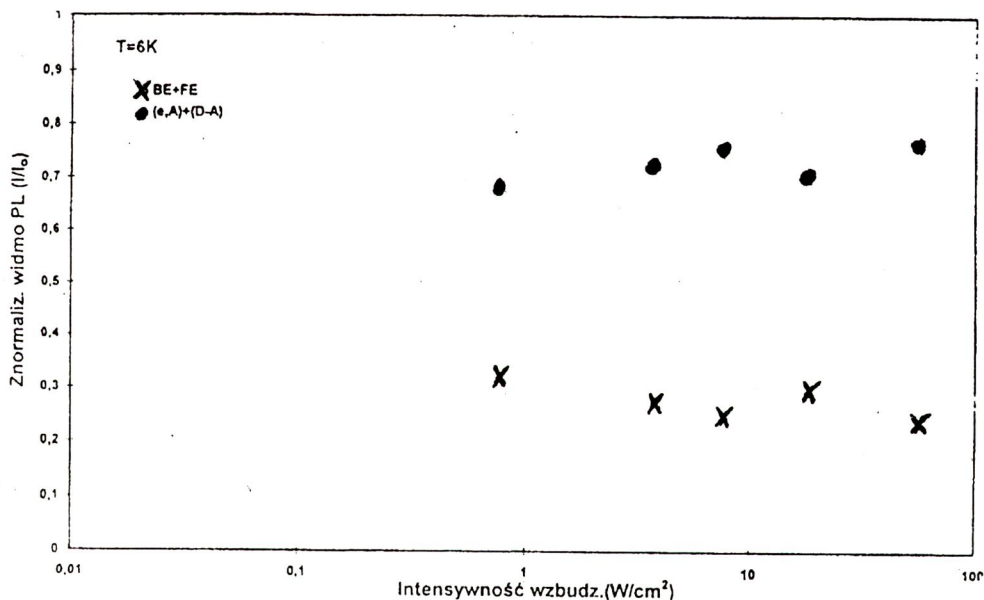
Na Rys.5 przedstawiono przykładowe widmo PL z widocznymi pikami intensywności, pochodzącymi od różnych typów rekombinacji.



Rys.5 Przykładowe widmo PL dla InP:Fe.

Fig.5. An example of a PL spectrum for InP:Fe.

Rys. 6 przedstawia znormalizowane widmo PL dla InP:S "A".



Rys.6. Znormalizowane widmo PL w funkcji intensywności wzbudzenia dla InP:S "A".

Fig.6. Normalized PL spectrum as a function of excitation for InP:S "A".

Pierwszym wskaźnikiem świadczącym o czystości danego materiału jest obecność w całkowitym widmie luminescencyjnym, piku pochodzącego od swobodnych ekscy-

tonów. W prezentowanym przez nas widmie pik ten nie występuje. Niekorzystny jest również stosunek piku pochodzącego od przejść pasmo-domieszka $\{(e,A)+(D,A)\}$ do piku ekscytonowego (BE+FE), który wynosi $\sim 2,8$.

Taki stosunek świadczy o dużej ilości zanieczyszczeń w próbce. Zbadano również zależność szerokości połówkowej ($\Delta FWHM$) piku dominującego $(e,A)+(D,A)$ w widmie od intensywności wzbudzenia dla omawianej próbki. Okazało się, że funkcja ma charakter rosnący. Na podstawie doniesień literaturowych [11], możemy twierdzić, że głównym mechanizmem powodującym poszerzenie piku pochodzącego od rekombinacji ekscytonów swobodnych jest zmniejszenie czasu ich relaksacji na skutek rozpraszania na wzbudzonych nośnikach. Stąd wniosek, że $\Delta FWHM$ jest proporcjonalna do koncentracji rozpraszających cząstek, tj. nośników, co z kolei jest miarą koncentracji domieszki, będącej źródłem nośników. Wzrastająca zależność $FWHM=f(I)$ świadczy o obecności domieszki na coraz głębszych pasmach energetycznych. Wzrastającej szerokości połówkowej piku pochodzącego od rekombinacji ekscytonów związanych z domieszką nie można tłumaczyć rozpraszaniem ekscytonów na wzbudzonych nośnikach ładunku. Wyjaśniają to lokalne pola w sieci krystalicznej wytwarzane przez defekty punktowe, które powodują rozpad ekscytonu, gdy siły pola przekroczą oddziaływanie kulombowskie wewnątrz ekscytonu.

Analogiczne badania przeprowadzono dla próbek GaAs. W obydwu przypadkach dominującym pikiem był domieszkowy, ale wkład w całkowite widmo PL piku BE w przypadku GaAs "C" był większy niż w przypadku GaAs "A". Szybkość nasycenia procesów rekombinacyjnych związanych z domieszką była również większa dla tego podłoża. Już przy $56,6 \text{ W/cm}^2$ dominującym pikiem będzie pik ekscytonowy. Sam ten fakt świadczy o czystości materiału. Wyliczona szerokość połówkowa wynosi $7,5 \text{ meV}$, natomiast dla GaAs "A" $10,5 \text{ meV}$.

Podsumowując, możemy stwierdzić, że podłoża firmy "A" są mniej czyste i w procesie epitaksji mogą być źródłem nie kontrolowanej domieszki.

3.4. WYSOKOROZDZIELCZA DYFRAKTOMETRIA RENTGENOWSKA

Za pomocą tej metody określono dwa parametry charakteryzujące strukturę materiału: szerokość połówkową ($FWHM$) i dyspersję mozaiki (D_M -deformacja węzłów sieci odwrotnej w kierunku pionowym). Szerokość połówkowa dla kryształu doskonałego GaAs posiada wartość $8,2''$, a dla InP $7,6''$ (dla refleksów hkl - 400 w promieniowaniu Cu $K\alpha$). Teoretyczna wartość szerokości krzywej dyfrakcji obliczona została dla doskonałego kryształu i przypadku kiedy na kryształ pada płaska i monochromatyczna fala promieniowania rentgenowskiego. Szerokość połówkowa mierzona była w kierunku krystalograficznym (100), natomiast dyspersja mozaiki w kierunku (110). Wyniki pomiarów obciążone są błędem aparaturowym, wynoszącym $\sim \text{ok.} \pm 3,6''$.

Dla kryształów rzeczywistych wielkości te otrzymane z pomiaru mają zawsze wartości większe od $8''$. Różnica pomiędzy wartością zmierzoną, a wartością idealną

może stanowić miarę zdefektowania badanego kryształu i jest cenną informacją dla użytkownika. Im większa jest ta różnica tym gorsze są własności podłoża.

Parametr dyspersji mozaiki opisuje dezorientację bloków krystalicznych od określonego kierunku. Na parametr ten wpływa również geometria płytki podłożowej, a mianowicie "bow", czyli wygięcie, odpowiedzialne za niewłaściwą orientację wspomnianych bloków (poprzez silne naprężenie sieci). Jednak pierwszoplanową przyczyną mozaiki jest zdezorientowany wzrost (np.:zaburzenia warunków wzrostu). Podczas pomiaru nie można wyznaczyć przyczyny, która aktualnie dominuje, do tego celu konieczny jest pomiar promienia krzywizny podłoża.

Rezultaty pomiarów tych parametrów zebrano w Tabeli 7.

Tabela 7. Szerokość połówkowa i dyspersja mozaiki określona metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Table 7. FWHM and mosaic dispersion measured using high resolution X-ray diffractometry.

Materiał	Szerokość połówkowa (eksp.), s	Dyspersja mozaiki (eksp.), s	Szerokość połówkowa (teor.), s	Dyspersja mozaiki (teor.), s
InP:S "A"	14,4	18,7	7,6	8,4
InP:Fe "B"	14,4	14,4	7,6	8,4
GaAs(SI) "A"	12,0	21,6	8,2	8,95
GaAs(SI) "C"	10,8	15,6	8,2	8,95

Porównując kryształy GaAs widzimy, że ze względu na szerokość połówkową, są to kryształy porównywalnej jakości, ale dezorientacja bloków krystalicznych jest większa w przypadku płytki "A". Płytki podłożowe InP różnią się wyłącznie dyspersją mozaiki na korzyść "B". Wartość szerokości połówkowej świadczy, że są to dobre kryształy.

4. TEST EPITAKSJALNY

Proces epitaksjalny potraktowano jako jedną z metod sprawdzających przydatność podłoży w bardziej złożonych technologiach. W założeniu jednak epitaksja miała być techniką potwierdzającą bądź nie, dotychczasowe wyniki pomiarów. Test przeprowadzany był zarówno jako homoepitaksja (InP/InP, GaAs/GaAs), jak i heteroepitaksja (InGaAs/InP, AlGaAs/GaAs). Niezależnie od typu testu, w większości przypadków zaobserwowano, że warstwy otrzymanywane na podłożach "A" charakteryzowały się niższą ruchliwością nośników w stosunku do takich samych warstw (otrzymanywanych w tych samych warunkach technologicznych) na innych podłożach. Z badań PL wyni-

ka, że pik donorowy jest bardziej wykształcony (większy procentowy wkład donorów w całkowite widmo PL) w warstwach otrzymywanych na podłożach "A". Świadczy to o większym zanieczyszczeniu warstwy donorami. Przykładowo, koncentracja nośników w warstwie InP na podłożu "A" wynosi $9,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (ruchliwość $68\ 500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mierzona w 77K), natomiast na "B" $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (ruchliwość $69\ 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ przy 77 K). Dodatkowo obserwuje się pik akceptorowy.

Morfologia powierzchni warstw na podłożach "B" i "C" jest lustrzanie gładka, z pojedynczymi defektami punktowymi, mogącymi pochodzić zarówno od podłoża jak i powstać w trakcie trwania procesu. Jakość powierzchni warstw na podłożach "A" jest gorsza. Szczególnie niekorzystnie sytuacja wygląda na InP "A", gdzie oprócz defektów punktowych, zauważalna jest na całej płaszczyźnie tzw. "teksturka".

5. PODSUMOWANIE

Wszystkie omówione dotychczas wyniki zebrano w Tabeli 8.

Przedstawione w Tabeli 8 wyniki prowadzą do następujących wniosków:

1. Jakość powierzchni płytki InP "B", oceniona na podstawie oględzin pod mikroskopem optycznym, jest wyższa (powierzchnia lustrzana) niż "A" (obecność defektów), natomiast podłoża GaAs są porównywalnej jakości.

2. Z pomiarów metodą x-geometrii, oceniono, że dla obydwu materiałów płytek podłożowych "A" parametr płaskorównoległości leży poniżej norm: dla InP jest to poniżej $10 \mu\text{m}$, natomiast dla GaAs poniżej $6 \mu\text{m}$. Szczególnie niekorzystnie przedstawia się GaAs "A", ponieważ dwukrotnie przekracza limit. Na płytkach nie zaobserwowano wypaczeń (niski "warp")

3. Wnioskiem wyływającym z badań metodą α -step jest to, iż pod względem chropowatości, zarówno arsenki jak i fosforki firmy "A" są lepsze niż "B" i "C". Może to wyływać z zapolerowania defektów powierzchni.

4. Wykorzystując selektywne trawienie oszacowano gęstość dyslokacji oraz zaobserwowano na płytkach "B" i "C" równomierność ich rozkładu. Stwierdzono, że półizolacyjne podłoża produkcji "A" pod względem gęstości dyslokacji nie odbiegają od norm.

5. Za pomocą metody laserowej tomografii skaningowej (LST) oszacowano gęstość mikrowydzieleń oraz ich rozkład na poszczególnych płytkach podłożowych. Pod względem ilości mikrowydzieleń, próbki InP są na jednakowym poziomie ($1,0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$), natomiast w GaAs "A" ich gęstość jest ~ trzy rzędy wielkości mniejsza niż w GaAs "C".

Największy współczynnik korelacji posiada GaAs "C" - zbliżony do jedynki, co oznacza, że wartość gęstości mikrowydzieleń na powierzchni próbki jest stała.

Tabela 8. Podsumowanie wyników.**Table 8.** Summary.

Parametr	Płytki pomiarowe				
	InP:Fe "A"	InP:Fe "B"	InP:S "A"	GaAs(SI) "A"	GaAs(SI) "C"
stan powierzchni	defekty punktowe, linie	lustrzana	bardzo liczne defekty o różnicowanym kształcie	pojedyncze defekty punktowe	lustrzana
TTV, μm	16	7	12	16	2
Warp, μm	5	4	8	4	4
R_a , \AA	39,0	37,0	32,0	37,5	39,0
gęstość dyslokacji cm^{-2}	$1,7 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$3,4 \times 10^4$	-	$4,6 \times 10^4$
gęstość mikrowydzieleń, cm^{-2}	nie oceniono	$1,91 \times 10^7$	$9,15 \times 10^6$	$4,65 \times 10^5$	$1,59 \times 10^8$
współczynnik korelacji	nie oceniono	0,60807	0,79630	0,25037	-0,0833
koncentracja, cm^{-3}	$2,8 \times 10^8$	$3,21 \times 10^8$	$1,349 \times 10^{18}$	$1,253 \times 10^8$	$6,629 \times 10^7$
ruchliwość, cm^2/Vs	2610	1923	1935	4828	5889
oporność, Ωcm	$1,2 \times 10^7$	$1,01 \times 10^7$	$2,394 \times 10^{-3}$	$1,033 \times 10^7$	$1,601 \times 10^7$
jednorodność parametru	wg. ρ b.dobra (1j)	wg. ρ dobra (1,5j)	wg. n b.dobra (1j)	b.dobra (1j) wg. ρ	b.dobra (1j)
FE	nie ma	nie oceniono	nie oceniono	nie ma	nie ma
BE/DA ^(*)	0,48	nie oceniono	nie oceniono	≈ 0	0,15
FWHM(BE), meV	13,16	nie oceniono	nie oceniono	10,9	7,61
FWHM(DA), meV (PL)	23,94	nie oceniono	nie oceniono	10,5	7,9
FWHM, sec (RTG)	nie oceniono	14,4	14,4	12,0	10,8
D_M , sec	nie oceniono	14,4	18,7	21,6	15,6

6. Oceniono parametry elektryczne podłoży, po porównaniu z danymi katalogowymi, stwierdzono, że podłoża półizolacyjne produkcji "A" spełniają wymagania aplikacyjności, natomiast oporność InP:S "A" jest za wysoka o rząd wielkości. Pod względem jednorodności parametrów elektrycznych podłoża "A" mają rozbieżność w granicach jednego rzędu.

7. Z analizy stosunków BE/DA w całkowitym widmie PL wynika, że podłoża "A" w stosunku do "B" posiadają większą koncentrację nie kontrolowanej domieszki.

8. Na podstawie pomiarów rtg, oceniono, że szerokość połówkowa dla próbek "A" pozostaje w normie, ale pod względem dyspersji mozaiki podłoże GaAs znajduje się na granicy wartości dopuszczalnych dla dobrych kryształów.

9. Przeprowadzono wielokrotny test epitaksjalny - niezależnie od typu podłoża, morfologia warstw epitaksjalnych na płytkach podłożowych "A" nie jest lustrzanie gładka, widmo PL posiada dodatkowo pik akceptorowy, natomiast parametry elektryczne są niższe w stosunku do podłoża "B" i "C", szczególnie w przypadku podłoż fosforu indu.

Dzięki zestawieniu wyników w Tabeli 8 można przeprowadzić ogólną ocenę podłoży. Jeśli chodzi o większość ważnych parametrów, takich jak: morfologia powierzchni, płaskorównoległość, równomierność rozkładu gęstości dyslokacji i mikrowydzieleń, zawartość niekontrolowanej domieszki, szerokość połówkowa FWHM to podłoża fosforu indu firmy "A" znajdują się poniżej standardów światowych. Przeprowadzony wielokrotnie test epitaksjalny potwierdził pomiary - warstwy epitaksjalne na podłożach "A" charakteryzują się większą zawartością nieintencjonalnej domieszki, mniejszą ruchliwością i gorszym widmem luminescencyjnym (większa szerokość połówkowa, mniejszy stosunek pików BE/DA). Dotyczy to zwłaszcza podłoż InP. Natomiast badania płytek GaAs dowiodły, że technologia tego związku w analizowanych firmach znajduje się na wysokim poziomie.

Dla rutynowej kontroli jakości płytek podłożowych nie jest możliwe przeprowadzanie pomiarów wieloma technikami. Jednak w celu otrzymania pełniejszej informacji o jakości danego materiału, autorzy proponują uzupełnienie typowego postępowania kontrolującego jakość materiału. Przykładową recepturę pomiarów zamieszczono niżej (Tabela 9) wraz z danymi zaczerpniętymi z katalogów producentów [1].

Tabela 9. Dodatkowe pomiary proponowane przez autorów - bardziej złożone wyniki kontroli własności materiałów. Dane liczbowe pochodzą z katalogów producentów.

Tabela 9. Additional measurements proposed by authors - more complex control of material. Numerical data from producers catalogues.

Technika pomiarowa	parametr płytki podłożowej	InP (SI)	InP (NO)	GaAs (SI)
mikroskop optyczny	stan powierzchni	lustrzanie gładka	lustrzanie gładka	lustrzanie gładka
wg norm SEMI	grubość, μm	350 ± 10	350 ± 10	450 ± 20
wg norm SEMI	średnica, mm	$50 \pm 0,5$	$50 \pm 0,5$	$50 \pm 0,5$
wg norm SEMI	TTV, μm	≤ 10	≤ 10	≤ 6
wg norm SEMI	Warp, μm	≤ 4	≤ 4	≤ 4
selektywne trawienie	EPD, cm^{-2}	3×10^4	5×10^3	1×10^5
metoda Hall'a	n , cm^{-3}	-	$(3 \div 11) \times 10^{18}$	-
metoda Hall'a	μ , cm^2/Vs	≥ 2000	$900 \div 1800$	≥ 5000
metoda Hall'a	ρ , Ωcm	$\geq 1 \times 10^6$	$(5 \div 14) \times 10^{-4}$	$\geq 1 \times 10^7$
PL	FWHM_{PL} , sec	≤ 11	≤ 11	≤ 10

BIBLIOGRAFIA

- [1] Katalogi firm MCP, Acrotec, Crimatec, 1996
- [2] Normy SEMI/ASTM
- [3] Instrukcja obsługi do urządzenia α -step.
- [4] Pawłowska M: Badanie defektów strukturalnych w monokryształach SI GaAs i SI InP metodami katodoluminescencji i prądów indukowanych wiązką elektronową. Warszawa: ITME praca statutowa
- [5] Evaluation Standards, Mitsubishi Monsanto Chemical Company
- [6] Strzelecka S.: Badanie równomierności rozkładu parametrów elektrycznych na podłożach InP, GaAs metodą sondy dwuostrzowej i napięcia przebicia. Warszawa: ITME praca statutowa

- [7] Kučis E.B.: Galvanomagnitnye efekty i metody ich issledovanja. Moskva. Radio i Svjaz 1990
- [8] Pankove J.I.: Zjawiska optyczne w półprzewodnikach. Warszawa 1974: WNT
- [9] Sass J.: Analiza możliwości zastosowania wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej do badań parametrów strukturalnych warstw epitaksjalnych i supersieci, Materiały Elektroniczne 22, 1994, 4
- [10] von Meerssche M., Feneau-Dupont J.: Krystalografia i chemia strukturalna. Warszawa: PWN 1984
- [11] Abramova I.N.: Nelinejnaja luminescencija i dinamičeskoe uširenie ekscitonnych linii GaAs/AlGaAs -struktur pri stacionarnom optičeskom vozbuđenii, GOI im. Vavilova, St.Peterburg, 1996