

УДК 621.315.592
DOI 10.58649/1694-8033-2024-3(119)-176-181

КАДЫШЕВ С.
Ж. Баласагын атындагы КУУ
КАДЫШЕВ С.
КНУ имени Ж. Баласагына
KADYSHEV S.
KNU named after J. Balasagyn

“МИКРО- ЖАНА НАНОЭЛЕКТРОНИКА ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫНЫН МАСЕЛЕЛЕРИ”
КУРСУНДА МОБ-ГИДРИД ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫН ӨЗГӨЧӨЛҮКТӨРҮН ОКУТУУ ЖӨНҮНДӨ

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРЕПОДАВАНИЯ МОС-ГИДРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
В КУРСЕ “СПЕЦВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ”**

ON TEACHING THE FEATURES OF OMC-HYDRIDE TECHNOLOGY IN THE COURSE
“SPECIAL ISSUES OF MICRO- AND NANOELECTRONICS TECHNOLOGY”

Кыскача мүнөздөмө: Макалада газдыкфазалык эпитаксиянын технологиясын колдонуу менен кош жана үч компоненттүү жарым өткөргүч бирикмелердин эпитаксиалдык катмарларынын өсүү процесстерин түшүндүрүүнүн айрым маселелери келтирилген. Металлорганикалык бирикмелер жана гидрид (МОБ - гидрид) эпитаксиясы ыкмасын колдонуу менен ар кандай жарым өткөргүч материалдардын супер торчолуу структураларын өстүрүү учурунда пайда болгон кээ бир өзгөчөлүктөргө көңүл бөлүнгөн. Алгылыктуу электрдик жана оптикалык параметрлерге ээ болгон монокристаллдык торчолорду алуу үчүн технологиялык процесстин химиясын (МОБ жана гидриддердин курамын) талдап башкарууну студенттер билүүсү зарыл, деген тыянак чыгарылган.

Аннотация: В статье представлены некоторые вопросы объяснения процессов роста эпитаксиальных слоев двойных и тройных полупроводниковых соединений, выращенных технологией газофазной эпитаксии. Обращено внимание на некоторые особенности, возникающие при выращивании сверхрешеточных структур (СРС) различных полупроводниковых материалов с использованием металлорганических соединений и гидридной (МОС-гидридной) эпитаксии. Сделан вывод, что студентам необходимо уметь анализировать и контролировать химию технологического процесса (содержание МОС и гидридов) для получения монокристаллических решеток с приемлемыми электрическими и оптическими параметрами.

Abstract: The article presents some issues of explaining the growth processes of epitaxial layers of double and triple semiconductor compounds using gas-phase epitaxy technology. Attention is paid to some features that arise during the growth of superlattice structures (SLS) of various semiconductor materials using organometallic compounds and hydride (OMC – hydride) epitaxy. It was concluded that students need to be able to analyze and control the chemistry of the technological process (the content of OMC and hydrides) in order to obtain monocrystalline lattices with acceptable electrical and optical parameters.

Негизги сөздөр: эпитаксия; газ фазасы; металлорганика; суперторчо; өсүү ыкмасы; иштөө курамы; галлий; индий; ташуучу газ; алкил; реакция; технология; кристаллдашуу.

Ключевые слова: эпитаксия; газовая фаза; металлорганика; сверхрешётка; метод роста; установка; галлий; индий; газ носитель; алкил; реакция; технология; кристаллизация.

Keywords: eptaxy; gas phase; organometallics; superlattice; growth method; installation; gallium; indium; carrier gas; alkyl; reaction; technology; crystallization.

Курс “Специальные вопросы технологии микро- и нанoeлектроники (СВТМН)” читается студентам IV курса, направления – 690100 “Электроника и нанoeлектроника” в объёме 4 кредита (32 часа – лекции, 28 часов – практические занятия) в VII семестре. САТМН, как наука, родилась во второй половине прошлого столетия в связи с развитием электроники и микро-, нанoeлектроники и занимается главным образом изучением технологии получения СРС, являющихся основным элементом современной электронной техники. Курс СВТМН включён в

учебный план направления на кафедре физики полупроводников и диэлектриков ещё в 1987-году [1]. .

Сверхрешетка (СР) – это периодическая структура, состоящая из чередующихся двух и более полупроводниковых материалов. Как правило, в нанoeлектронной технологии толщина одного слоя составляет несколько нанометров.

В современной технологии выращивания (СРС) в основном используются методы:

- молекулярнолучевой эпитаксии (МЛЭ);
- газофазной эпитаксии или метод роста из газовой фазы металлоорганических соединений (РГФ МОС), иногда называют метод МОС-гидридной эпитаксии;
- а также лазерной эпитаксии.

Понятие сверхрешётки, разновидности и метод молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ), устройство и принцип работы её систем даётся на первой лекции и рассмотрены в работах [2; 3]. В работе [4] обсуждается карботермическая технология получения кремния и рассматривается возможность организации производства элементов (батарей) прямого преобразования солнечной энергии в электрическую на основе кремния в условиях Кыргызстана.

Кристаллизация в процессе РГФ МОС осуществляется при пропускании однородной газовой смеси реагентов с газами-носителями над нагретой подложкой в реакторе с холодными стенками. Тщательно контролировать необходимо лишь температуру подложки, причем небольшие ее изменения не играют роли, поскольку большинство свойств пленок, полученных РГФ МОС, малочувствительны к температуре. Парциальными давлениями различных газовых компонентов можно управлять с помощью электронной системы, контролирующей скорость потока от каждого из источников. Это позволяет с исключительно высокой точностью управлять всеми параметрами роста, обеспечивая воспроизводимость результатов.

Следует акцентировать внимание слушателей на то, что в большинстве случаев получения СРС по технологии РГФ МОС сложных полупроводников используется метиловая и этиловая металлоорганика (табл. 1) и гидриды третьей группы AsH_3 , PH_3 , SbH_3 , NH_3 . Такие соединения относительно просты в изготовлении и легко пиролизуются в атмосфере водорода, выделяя атомы соответствующего металла и в качестве побочных продуктов метан или этан (показывается таблица МОС).

Металлоорганические соединения, представляющие интерес для выращивания полупроводниковых пленок, при комнатной температуре в большинстве своем являются жидкостями, хотя некоторые из них при этой и даже более высокой температуре остаются твердыми. Эти вещества обычно имеют относительно высокое давление паров и легко могут быть доставлены в зону реакции путем пропускания газа-носителя, например, H_2 , через жидкость или над твердым телом, которые играют роль источников. Используемые для роста полупроводниковых пленок гидриды при комнатной температуре являются газами и обычно применяются в качестве небольших добавок к H_2 . Эти гидридные и металлоорганические компоненты смешиваются в газовой фазе и пиролизуются в потоке H_2 , в открытом реакторе при атмосферном или несколько пониженном (~70 мм рт.ст.) давлении. Как правило, температура пиролиза составляет $600\div 800^\circ C$. Энергия для нагревания источников газовых смесей обычно создается мощным радиочастотным генератором с частотой порядка 450 кГц. Этот генератор нагревает графитовый держатель, на котором помещена монокристаллическая подложка. При этом газовая смесь вблизи поверхности подложки нагревается до высоких температур, в то время как стенки реакционной камеры остаются относительно холодными, что приводит к осаждению полупроводниковой пленки на кристаллической подложке при малых потерях реагирующих веществ на поверхности реактора.

Металлоорганические соединения, используемые при выращивании тонких слоев полупроводников

Группа металлов в периодической таблице элементов	Название соединения	Символ	Формула
IIa	Бисциклопентадиенил магний	Cp_2Mg	$Mg(C_5H_5)_2$

II б	Диметилцинк Диэтилцинк Диметилкадмий Диметилртуть Диэтилртуть	DMZ n DEZ n DM Cd DM Hg DEH g	$Zn(CH_3)_2$ $Zn(C_2H_5)_2$ $Cd(CH_3)_2$ $Hg(CH_3)_2$ $Hg(C_2H_5)_2$
III а	Триметилалюминий Триметилгаллий Триэтилгаллий Диэтилхлорид галлия Триметилиндий Триэтилиндий	TMA l TMG a TEG a DEG aCl TMI n TEIn	$Al(CH_3)_3$ $Ga(CH_3)_3$ $Ga(C_2H_5)_3$ $Ga(C_2H_5)_2$ Cl $In(CH_3)_3$ $In(C_2H_5)_3$
IV а	Тетраметилолово Тетраэтилолово Тетраметилсвинец Тетраэтилсвинец	TMS n TES n TMP b TEP b	$Sn(CH_3)_4$ $Sn(C_2H_5)_4$ $Pb(CH_3)_4$ $Pb(CH_3CH_2)_4$
V а	Триэтилфосфин Триметилсурьма Триметиларсин	TEP TMS b TMA s	$P(C_2H_5)_3$ $Sb(CH_3)_3$ $As(CH_3)_3$
VI а	Диметилтеллур Диэтилтеллур	DMT e DET e	$Te(CH_3)_2$ $Te(C_2H_5)_2$

К примеру показывается, что для выращивания тонких эпитаксиальных пленок GaAs в открытом реакторе (см. рисунок) разложение газовой смеси металлорганического соединения триметилгаллия $(CH_3)_3Ga$ и гидроксида мышьяка (арсина) AsH_3 , проводимое при температуре $600 \div 700^\circ C$ в атмосфере H_2 с использованием уравнения:

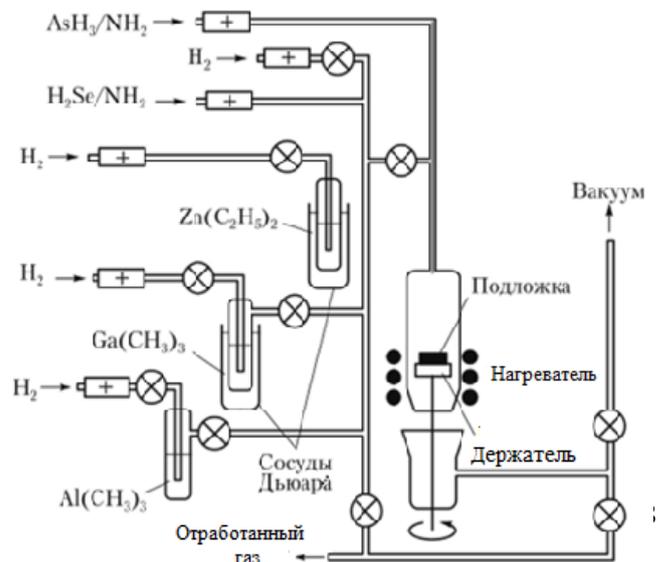
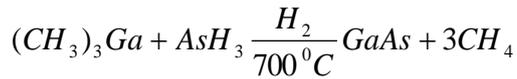


Схема установки РГФ МОС для выращивания СРС полупроводников



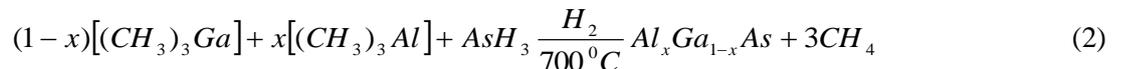
(1)

Парциальными давлениями различных газовых компонентов можно управлять с помощью электронной системы, контролирующей скорость потока от каждого из источников. Это позволяет с исключительно высокой точностью управлять всеми параметрами роста, обеспечивая воспроизводимость результатов.

Чтобы студентам хорошо запомнилась реакция по уравнению (1) следует предложить им самостоятельно рассмотреть разложение газовой смеси МОС триметилиндия $(CH_3)_3In$ и гидрида мышьяка AsH_3 при температуре $700^\circ C$ в атмосфере H_2 .

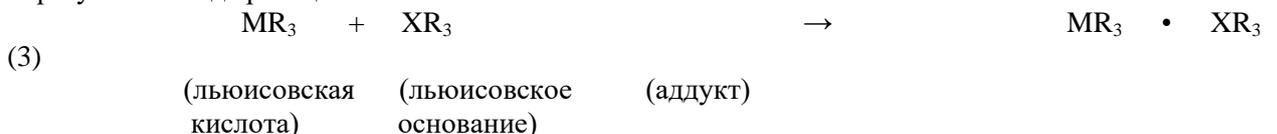
Студенты должны знать, что многослойные, многокомпонентные эпитаксиальные структуры могут быть последовательно выращены в едином ростовом цикле. Типичные реакторы, используемые для РГФ МОС, имеют устройство, позволяющее подключать несколько металлорганических и гидридных источников. Кроме того, поскольку в процессе не участвуют травящие вещества, возможно создание резких границ между различными материалами. Отсутствие травящих веществ способствует однородности растущих пленок по толщине и составу, так как процесс роста при этом не является результатом конкуренции между осаждением и травлением, как в некоторых других методах газофазной эпитаксии. Рассматриваемый технологический процесс может быть воспроизведен в большом объеме [5]. Однородные эпитаксиальные структуры большой площади могут создаваться с помощью РГФ МОС на установках, аналогичных используемым в массовом производстве эпитаксиального кремния. При этом в случае необходимости могут быть достигнуты высокие скорости роста, удовлетворяющие требованиям промышленности.

Студентам нужно напомнить, что с помощью аналогичных реакций (1) выращивают тонкие пленки и других бинарных, тройных и четверных соединений. Например, для роста $Al_xGa_{1-x}As$ обычно используется следующий процесс:



Важнейшие особенности процесса роста – возможность управления составом, скорость роста, качество и чистота кристалла, его электрические и оптические свойства – все это определяется химией технологического процесса, то есть составом МОС и гидридов. Ниже рассмотрим эту особенность на примере фосфина (PH_3).

Значительный интерес при этом вызывает такой класс соединений, как аддукты, содержащие элементы III группы – акцептором электронов (льюисовская кислота) и молекулой – донором (льюисовское основание) [6,7]. Такая донорная связь слабее ковалентной металлуглеродной связи, и сила ее существенно зависит от характера органической группы, соединенной с элементом, входящим в состав кристаллизуемого вещества [8]. В случае соединений $A^{III}B^V$ аддукты образуются в ходе реакции:



где R – алкил, M – металл, X – элемент V группы.

Для многих аддуктов эта реакция обратима и при нагревании приводит к их диссоциации.

Переход к аддуктам от их предшественников – алкилов при РГФ МОС полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ стимулировался трудностями, возникшими при попытках воспроизводимого получения слоев *фосфор*-содержащих соединений. Кроме того, аддукты более просты и безопасны в обращении, что позволяет упростить и, следовательно, удешевить установки для выращивания.

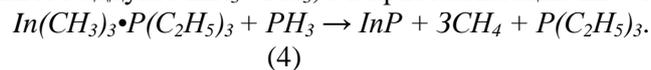
Если говорить о системе $(In,Ga)(As,P)$, используемой в инфракрасной оптоэлектронике, то здесь в отношении оптимальных условий роста, необходимых для достижения хорошей воспроизводимости и однородности структур, все еще имеется значительная неопределенность. Проблема усугубляется как требованием изопериодичности гетероструктур, так и растущей потребностью в тонкопленочных и сверхрешеточных структурах.

Хотя переход от GaAs к InP на первый взгляд сводится к простой замене TMGa на TMIn и

AsH₃ на PH₃, химические свойства газовой смеси, содержащей TMIn и PH₃, являются иными, что вносит свои проблемы. Реакции в однородной газовой фазе, которые для полупроводниковых соединений, содержащих Ga и Al, не создавали серьезных проблем и даже вообще игнорировались, для соединений, содержащих In, как оказалось, полностью определяют процесс роста. Следует обратить внимание студентов на проблему, возникающую при выращивании тонких слоёв InP. Эти реакции могут приводить к образованию неустойчивого аддукта InR₃•PH₃, спонтанно разлагающегося с образованием нелетучего полимера (InRPH)₃ и газообразного CH₄. Полимер конденсируется на подходе к ростовой зоне реактора, приводя к снижению скорости роста и однородности состава эпитаксиального слоя. Кроме того, стенки входного отверстия реактора играют роль катализатора при разложении аддукта, поэтому степень разложения чувствительна к малым изменениям характера поверхности. В результате процесс может идти по-разному в разных системах и даже в одной системе, но в разные моменты времени. Выращиваемый таким образом InP с точки зрения как морфологии, так и электрических свойств характеризуется невысоким и нестабильным качеством [6].

От паразитных реакций в газовой фазе можно избавиться, применяя реакторы низкого давления или используя аддукты в качестве металлорганических источников In [9]. Примером может служить рост InP из аддукта In(CH₃)₃•P(C₂H₅)₃.

В этом случае In-содержащий алкил в начале реагирует с льюисовским основанием, то есть с триэтилфосфином, образуя устойчивый аддукт In(CH₃)₃•P(C₂H₅)₃ типа 1:1 в согласии с реакцией (3). Донорная связь здесь относительно сильна ввиду отсутствия связанных с фосфором реактивных атомов водорода, которые могли бы легко вызывать отделение углеводорода с последующим образованием полимера (InRPH)_n. Поэтому добавка PH₃ к этому аддукту приводит не к образованию неустойчивого аддукта InR₃•PH₃, а к кристаллизации InP согласно реакции:

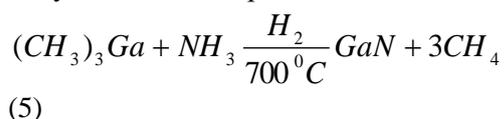


Установлено, что для создания устойчивого аддукта типа 1:1 наиболее подходящим веществом является триэтилфосфин [P(C₂H₅)₃] в силу его высокой термостабильности. В системе с кратковременным пребыванием веществ над нагретой подложкой он остается в основном неразложившимся. Поэтому при замене в (4) PH₃ на AsH₃ удается вырастить слой арсенида индия, не содержащий заметного количества фосфора.

Далее можно рассказать студентам о роли газовой эпитаксии при выращивании тонких слоев нитрида галлия, используемого в изготовлении диодов с синим излучением и особенностях получения р-типа GaN, а также о заслугах японских учёных Исаму Акасаки и Шуджи Накамура в этом направлении исследований.

Известно, что в 1962 году Н. Холоньяк (младший) и С.Ф. Бевакуа создали первый красный светодиод на основе фосфида-арсенида галлия (GaAsP) [10]. Это был первый в мире светодиод, излучавший видимый свет. В 1968 г. Р.А. Логан с коллегами создали зелёный светодиод на основе фосфида галлия, легированного азотом (GaP:N) [11]. Однако в то время невозможно было создать синий светодиод, излучение которого относится к коротковолновому диапазону видимого спектра с наибольшей энергией. Энергия фотонов, излучаемых светодиодами, приблизительно равна ширине запрещённой зоны (E_g) в используемом полупроводнике. Длина волны синего света относится к диапазону 445÷480 нм, что соответствует ширине запрещённой зоны 2,6÷2,8 эВ.

В 1980-х г.г. все известные материалы с необходимыми для излучения синего света свойствами имели недостатки, исключающие возможность создания эффективных синих светодиодов. Одним из возможных кандидатов оставался прямозонный полупроводник – нитрид галлия (GaN). Группы И. Акасаки (1988) [12] и Ш. Накамуры (1991) [13] независимо друг от друга получили монокристаллический слой GaN, используя триметилгаллий и аммиак:



При этом Ш. Накамура впервые использовал схему двухпоточковой МОС-гидридной эпитаксии для роста кристаллов GaN с дополнительным потоком (N₂+H₂). Однако в то время не существовало технологии для создания активного слоя р-типа. Только в 1989 г. и 1992 г. группы И. Акасаки и Ш. Накамуры независимо друг от друга смогли получить нитрид галлия р-типа, используя как акцепторную примесь МОС-бисициклопентадиенил магний (Mg(C₅H₅)₂). Но, к сожалению, после краткого времени GaN терял р-тип проводимости. Как выше отмечалось, при

МОС-гидридной эпитаксии GaN в качестве источника азота используется аммиак (NH_3). В процессе роста аммиак разлагается, и атомы водорода включаются в кристалл GaN. Если в кристалле находится магний, то атомы водорода образуют с ним связи (**Mg–H**) и не дают магнию быть акцептором.

В конце 1992 года группа Ш. Накамуры установила, что термический отжиг образца GaN:Mg в безводородной среде при температуре выше 400°C позволяет водороду покинуть кристалл и разорвать связь с магнием [14].

В заключение следует ещё раз напомнить студентам: чтобы получить монокристаллические СРС методом МОС-гидридной эпитаксии с приемлемыми электрическими и оптическими параметрами, следует уметь управлять химией технологического процесса, то есть составом МОС и гидридов. Часть синего света, излучённого синим светодиодом, преобразуется с помощью жёлтого люминофора в цвета с более низкой энергией (жёлтый). Человеческий глаз воспринимает комбинацию синего и жёлтого света как белый свет.

Список использованной литературы

1. Кадышев С., Жусупкелдиев Ш. Кыргыз мамлекеттик университетинин эксперименталдык физика кафедрасынын таржымалы (кыскача баян) // Ж Баласагын атындагы КУУнун Жарчысы. Атайын чыгарылыш (S), 2022, 85-94 бб.
2. Кадышев С., Сагындыков Ж., Апышова Ч.Ж., Баязова А.А. Молекулярдык – нур эпитаксиясынын негизинде легирленген суперкаптамдарды өстүрүү жолдорун окутууда анимациялык ыкмаларды колдонуу // Известия ОшТУ, 2020, №2, с. 53-59.
3. Кадышев С., Сагындыков Ж., Апышова Ч.Ж., Баязова А.А. Нанoeлектрониканын технологияларынын ыкмаларын окутуунун кээ бир көйгөйлөрү // Известия ОшТУ, 2020, №2, с. 60-66.
4. Кадышев С., Жусупкелдиев Ш. Кремнийге негизделген күн батареяларын Кыргызстанда өндүрүүнү уюштуруу жөнүндө // КУУнун Жарчысы. Атайын чыгарылыш (S), 2023, 62-67-66.
5. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин Б.А. Металлорганические соединения в электронике. – Москва: Наука, 1972, 479 с.
6. Moss R.H. – J. Cryst // Growth, 1984, vol. 68, p. 78.
7. Manasevit H.M. Recollections and reflections of MO-CVD. // J. Cryst. Growth, 1981, vol. 55, Issue 1, pp. 1-9.
8. Coates G.E., Green M.L. H., Wade K. Organometallic Compounds: The main group elements, v.1, 3rd Edition. – London: Methuen, 1967 –total pages: 573.
9. Stringfellow G.B. A critical appraisal of growth mechanisms in MOVPE” // J. Cryst. Growth, 1984, vol. 68, pp. 111-112.
10. Holonyak N.(Jr.), Bevacqua S.F. Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-s}P_s) junctions // Appl. Phys. Lett., **1**, 82 (1962).
11. Logan R.A., White H.G., Wiegman W. Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP p - n junctions // Appl. Phys. Lett., **13**, 139(1968).
12. Amano H., Akasaki I., Hiramatsu K., Koide N., Sawaki N. Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate // Thin Solid Films, **163**, 415 (1988).
13. Nakamura S., Harada Y., Seno M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth // Appl. Phys. Lett., 58, 2021 (1991).
14. Nakamura S., Mukai T., Senoh M., Iwasa N. Thermal annealing effects on p-type Mg- doped GaN films // Jpn. J. Appl. Phys., 1992, vol. 31, No. 2B, pp. L139-L142.