



Politechnika  
Śląska

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

## **Mariusz FLOREK**

**Modułowy system do osadzania materiałów  
półprzewodnikowych**

**PROMOTOR: prof. dr hab. inż. Monika KWOKA**

**OPIEKUN PRZEMYSŁOWY: dr Łukasz WALCZAK**

**GLIWICE 2024**



## **PODZIĘKOWANIA**

Chciałbym wyrazić moje najgłębsze podziękowania wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy doktorskiej i wspierali mnie na każdym etapie tego długiego procesu.

Przede wszystkim pragnę podziękować moim promotorom, Pani prof. dr hab. inż. Monice KWOKA oraz dr Łukaszowi WALCZAKOWI, za nieocenione wsparcie, cenne uwagi oraz inspirację do poszukiwania nowatorskich rozwiązań badawczych. Dziękuję za cierpliwość, zrozumienie oraz możliwość rozwoju naukowego pod Waszym kierunkiem.

Serdeczne podziękowania kieruję również do wszystkich współpracowników z firmy PREVAC sp. z o. o. z Panem prezesem dr Andreasem GLENZEM na czele, którzy dzielili się swoją wiedzą i doświadczeniem, a także do osób, które uczestniczyły w moich badaniach, za ich zaangażowanie i poświęcony czas.

Szczególne wyrazy wdzięczności składam mojej rodzinie i przyjaciołom, którzy byli dla mnie ogromnym wsparciem emocjonalnym i motywacją w chwilach zwątpienia. Dziękuję za Waszą cierpliwość, zrozumienie oraz nieustającą wiarę we mnie.

Na koniec, pragnę podziękować wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do powstania tej pracy, a których nie wymieniłem z imienia i nazwiska – Wasza pomoc była nieoceniona.

Dziękuję wszystkim za wsparcie i życzliwość okazaną mi podczas pracy nad tą rozprawą doktorską.

## SPIS TREŚCI

1	MOTYWACJA PODJĘCIA TEMATU ORAZ TEZA ROZPRAWY .....	4
2	AKTUALNY STAN WIEDZY W TEMATYCE PROJEKTU DOKTORATU WDROŻENIOWEGO .....	7
2.1	Ogólna klasyfikacja materiałów półprzewodnikowych w aspekcie ich potencjalnych aplikacji.....	7
2.1.1	Podstawowe właściwości półprzewodników.....	9
2.1.2	Półprzewodniki pierwiastkowe grupy IV.....	15
2.1.3	Związki półprzewodnikowe grupy III-V .....	17
2.1.4	Związki półprzewodnikowe grupy II-VI .....	21
2.1.5	Przezroczyste tlenki przewodzące .....	23
2.1.6	Półprzewodniki organiczne .....	25
2.2	Analiza porównawcza metod technologicznych wytwarzania (osadzania) struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych.....	26
2.2.1	Technologia wytwarzania struktur warstwowych półprzewodników III - V.....	27
2.2.2	Technologia struktur warstwowych półprzewodników grupy II-VI .....	32
2.2.3	Technologia struktur warstwowych półprzewodników tlenkowych (TCO).....	34
2.2.4	Technologia struktur warstwowych półprzewodników organicznych .....	38
2.2.5	Próżniowe odparowanie termiczne .....	38
2.3	Wyzwania w obszarze metod technologicznych wytwarzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych .....	40
3	CEL I ZAKRES PRAC WŁASNYCH .....	41
4	MODUŁOWY SYSTEM PRÓŻNIOWY DO OSADZANIA WARSTW MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH .....	43
4.1	Założenia ogólne systemu.....	43
4.2	Elementy składowe systemu (instalacji) .....	44
4.2.1	Próżniowa komora załadownicza.....	44
4.2.2	Próżniowa komora przygotowania podłoża .....	49
4.2.3	Próżniowa komora procesowa osadzania warstw.....	54
4.2.4	Innowacyjny, oryginalny manipulator podłoża.....	59
4.2.5	Laser diodowy do wygrzewania podłoża .....	62
4.2.6	Układ pomiaru temperatury podłoża .....	63

4.2.7	Niskotemperaturowa komórka efuzyjna - model EF40LT1 .....	66
4.2.8	Dwustrefowa komórka efuzyjna - model EF40DF1 .....	69
4.2.9	Mikrowaga kwarcowa do pomiaru grubości (szybkości) osadzanych warstw.....	70
4.2.10	Dyfraktometr elektronów odbitych wysokiej energii (RHEED) .....	73
4.3	Dodatkowe elementy wyposażenia systemu (instalacji) .....	75
4.3.1	Układy sterowania pracą wybranych elementów systemu .....	75
4.3.2	Układ sterowania pneumatycznego wybranych elementów instalacji.....	79
4.3.3	Układ chłodzenia wodnego wybranych elementów instalacji .....	79
4.3.4	Układ wygrzewania elementów części próżniowej systemu (instalacji).....	81
4.4	Optymalizacja warunków pracy wybranych elementów wyposażenia systemu do osadzania warstw na podstawie ich badań testowych .....	85
4.4.1	Optymalizacja sposobu przechwytywania nośnika podłoża przez ramię transferu liniowego .....	85
4.4.2	Optymalizacja sposobu pomiaru temperatury podłoża Si na podstawie badań rozkładu temperatury w trakcie jego wygrzewania.....	86
4.4.3	Weryfikacja warunków pracy dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1.....	90
5	METODYKA WYTWARZANIA STRUKTUR WARSTWOWYCH WYBRANYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH.....	92
5.1	Dobór materiałów wyjściowych do osadzania warstw $\text{In}_2\text{O}_3$ na podłożu Si .....	92
5.2	Wprowadzenie podłoża do komory załadowczej i jego transport do próżniowej komory jego przygotowania .....	93
5.3	Przygotowanie (oczyszczanie) podłoża Si z wykorzystaniem wybranych metod technologicznych .....	93
5.4	Osadzanie nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$ na podłożu Si metodą RGVO .....	95
6	CHARAKTERYZACJA POWIERZCHNIOWYCH WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNYCH OSADZONYCH STRUKTUR WARSTWOWYCH RGVO $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	100
6.1	Procedura analityczna określania powierzchniowych właściwości chemicznych nanowarstw RGVO $\text{In}_2\text{O}_3$ metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) .....	100
6.2	Wyniki badań XPS struktur warstwowych $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	101
7	PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE .....	112

## **1 MOTYWACJA PODJĘCIA TEMATU ORAZ TEZA ROZPRAWY**

Współczesna elektronika i optoelektronika rozwijają się w szybkim tempie, a kluczową rolę w tym postępie odgrywają materiały półprzewodnikowe, szczególnie te, które można wykorzystywać w strukturach niskowymiarowych. Postępująca miniaturyzacja oraz rosnące wymagania dotyczące wydajności urządzeń elektronicznych stawiają przed badaczami i inżynierami nowe wyzwania w zakresie projektowania i wytwarzania zaawansowanych komponentów. Prace badawcze nad dwuwymiarowymi strukturami półprzewodnikowymi, takimi jak grafen czy materiały z grupy przejściowych metali dichalkogenkowych (TMD), otworzyły nowe możliwości dla konstrukcji bardziej efektywnych i energooszczędnych urządzeń.

Postępująca miniaturyzacja elementów elektronicznych, szczególnie tranzystorów i układów scalonych, wymaga zastosowania materiałów i technologii, które pozwolą na kontrolę właściwości kwantowych w nanoskali. Struktury niskowymiarowe, takie jak grafen oraz TMD, wykazują szereg właściwości umożliwiających znaczące usprawnienia w elektronice. W przypadku grafenu, wysoka ruchliwość nośników ładunku, jak i możliwość stosowania w elastycznych, przezroczystych urządzeniach elektronicznych, otwiera perspektywy dla zastosowań zarówno w klasycznych układach scalonych, jak i nowych technologiach, takich jak spintronika czy przetwarzanie optyczne. Z kolei TMD, dzięki swojej warstwowej strukturze i możliwości dostrojenia przerwy energetycznej, znajdują szerokie zastosowanie w tranzystorach polowych, fotodetektorach oraz w przyszłościowych technologiach związanych z magazynowaniem energii.

Zastosowanie materiałów półprzewodnikowych o strukturze dwuwymiarowej wymaga jednak rozwoju odpowiednich technologii wytwarzania, które zapewnią precyzyjne kontrolowanie grubości, jakości oraz jednorodności osadzanych warstw. Klasyczne metody osadzania, takie jak epitaksja z wiązek molekularnych (MBE - ang. Molecular Beam Epitaxy) czy chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – ang. Chemical Vapor Deposition), mimo że zapewniają wysoką jakość, nie zawsze spełniają wszystkie wymagania stawiane przez zaawansowane aplikacje badawcze i przemysłowe, w tym kontrolę nad składem chemicznym, jednorodnością oraz możliwością osadzania na zróżnicowanych podłożach.

W odpowiedzi na te wyzwania, motywacją podjęcia tej pracy była potrzeba opracowania modułowego systemu próżniowego do osadzania półprzewodników, który będzie umożliwiał precyzyjne sterowanie warunkami procesu, w tym kontrolę nad temperaturą podłoża, dynamiką osadzania oraz manipulację podłożem. Badania i prace nad tym innowacyjnym systemem zostały zrealizowane w firmie PREVAC – liderze w produkcji zaawansowanej aparatury naukowej do badań w próżni. PREVAC, korzystając ze swoich doświadczeń i analiz rynku, opracował system, który odpowiada na potrzeby współczesnych badań i zastosowań przemysłowych w takich dziedzinach jak fotowoltaika, ogniwa wodorowe, magazynowanie energii oraz polimerowe ogniwa paliwowe.

Nowatorskie rozwiązania technologiczne, takie jak precyzyjny manipulator podłoża, który umożliwia przemieszczanie w trzech osiach oraz precyzyjne podgrzewanie przy użyciu szerokiej wiązki lasera lub grzałki oporowej, pozwalają na kontrolowanie parametrów procesu z wyjątkową dokładnością. Modułowa konstrukcja systemu pozwala na łatwą adaptację do różnorodnych potrzeb badawczych i przemysłowych, co zwiększa jego funkcjonalność w procesach osadzania warstw półprzewodnikowych o wysokiej jednorodności i powtarzalności.

Tezą niniejszej rozprawy jest stwierdzenie, że innowacyjny modułowy system próżniowy, opracowany w firmie PREVAC, wyposażony w zaawansowany manipulator podłoża z możliwością precyzyjnego przemieszczania i podgrzewania za pomocą szerokiej wiązki lasera lub grzałki oporowej, pozwala na kontrolowane wytwarzanie warstw półprzewodnikowych o wysokiej jednorodności strukturalnej oraz doskonałych właściwościach optoelektronicznych. System ten umożliwia precyzyjne kontrolowanie parametrów procesu osadzania, takich jak prędkość nanoszenia, temperatura podłoża oraz ciśnienie robocze, co jest kluczowe dla uzyskania warstw o przewidywalnych właściwościach fizykochemicznych.

Modułowa konstrukcja systemu pozwala na jego elastyczne dostosowanie do specyficznych potrzeb aplikacji badawczych i przemysłowych. System umożliwia kontrolę parametrów osadzania, takich jak prędkość nanoszenia, ciśnienie robocze i temperatura podłoża, co pozwala na uzyskanie warstw półprzewodnikowych o przewidywalnych właściwościach fizykochemicznych, co ma kluczowe znaczenie w kontekście przyszłych zastosowań w elektronice, fotonice oraz technologiach magazynowania energii.

Eksperymenty przeprowadzone przy użyciu tego systemu, w tym osadzanie testowej warstwy  $\text{In}_2\text{O}_3$ , potwierdziły wysoką jakość i jednorodność strukturalną wytworzonych warstw, zgodną z założeniami projektowymi. Natomiast precyzyjna kontrola parametrów procesu, osiągnięta dzięki innowacyjnym rozwiązaniom technologicznym firmy PREVAC, umożliwia szerokie zastosowanie systemu w badaniach nad nowymi materiałami półprzewodnikowymi oraz w procesach przemysłowych wymagających wysokiej precyzji i niezawodności.

Niniejsza rozprawa została podzielona łącznie na siedem rozdziałów.

Rozdział 2 przedstawia aktualny stan wiedzy w tematyce niniejszego doktoratu wdrożeniowego. Zawiera on przede wszystkim szczegółową klasyfikację półprzewodników na półprzewodniki pierwiastkowe grupy IV, związki półprzewodnikowe grup III-V, II-VI, a także przezroczyste tlenki przewodzące oraz półprzewodniki organiczne, oraz opis ich podstawowych właściwości oraz ich potencjalnych aplikacji. Dodatkowo przeprowadzono też w nim analizę porównawczą metod technologicznych wytwarzania struktur warstwowych tych materiałów.

Rozdział 3 koncentruje się na celach i zakresie prac własnych, ze szczególnym uwzględnieniem prac własnych nad rozwojem modułowego systemu próżniowego do osadzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych, optymalizację jego parametrów technologicznych, oraz uzyskanych wyników.

W rozdziale 4 szczegółowo opisano modułowy system próżniowy zaprojektowany do osadzania warstw półprzewodnikowych, w tym jego ogólne założenia, elementy składowe i innowacyjne rozwiązania techniczne, takie m.in. jak oryginalny manipulator podłoża oraz różne typy komórek efuzyjnych. Opisano też dodatkowe elementy wyposażenia systemu oraz wyniki optymalizacji warunków pracy poszczególnych elementów instalacji.

Rozdział 5 poświęcony jest metodyce wytwarzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych, ze szczególnym uwzględnieniem opisu procedury doboru materiałów wyjściowych, przygotowania (oczyszczenia) podłoża Si oraz przebiegu samego procesu osadzania nanowarstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  z wykorzystaniem opracowanej w ośrodku metody osadzania reotaksjalnego z dodatkowym utlenianiem próżniowym w atmosferze tlenu (RGVO).

W rozdziale 6 opisano wyniki prac własnych nad charakteryzacją wybranych właściwości osadzonych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$ , w tym powierzchniowych właściwości chemicznych z wykorzystaniem metody rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS).

Na zakończenie, w rozdziale 7, przedstawiono podsumowanie wyników badań oraz uwagi końcowe, zestawiając przede własne osiągnięcia, oraz innowacyjność zaprojektowanego systemu, a także jego potencjalne znaczenie dla dalszych badań i rozwoju technologii półprzewodnikowych.



## 2 AKTUALNY STAN WIEDZY W TEMATYCE PROJEKTU DOKTORATU WDROŻENIOWEGO

### 2.1 Ogólna klasyfikacja materiałów półprzewodnikowych w aspekcie ich potencjalnych aplikacji

Półprzewodniki to materiał, najczęściej krystaliczny, którego przewodność (konduktywność) może być zmieniana w szerokim zakresie poprzez domieszkowanie (tzw. doping) lub poprzez zmianę warunków zewnętrznych takich jak temperatura czy oświetlenie. Przewodnictwo typowego półprzewodnika mieści się między przewodnictwem metali i izolatorów, co oznacza, że przewodzą prąd elektryczny lepiej niż izolatory ale gorzej niż przewodniki.

Półprzewodniki są istotnym kluczowym elementem współczesnych elementów i urządzeń elektronicznych o szerokim zakresie powszechnych zastosowań. Można je podzielić na 3 najważniejsze grupy takie jak:

- Pierwiastkowe grupy IV: C, Si, Ge, Sn, oraz złożone SiGe, SiC
- Złożone grupy III-V: GaAs, GaN, GaP, InP, InSb, oraz wieloskładnikowe AlGaAs, InGaAs
- Złożone grupy II-VI: CdS, CdSe, HgTe, oraz wieloskładnikowe (CdHgTe) o zmiennej wartości przerwy energetycznej  $E_g$

Najważniejsze materiały półprzewodnikowe (pierwiastkowe (grupa IV), oraz związki półprzewodnikowe (grupy III-V i grupy II-VI) zestawiono w Tabela 2.1.)

Poza trzema najważniejszymi grupami materiałów półprzewodnikowych zestawionymi w Tabeli 2.1 należy również wyróżnić dodatkowo dwie bardzo istotne grupy materiałów półprzewodnikowych, które mają wzrastające znaczenie we współczesnej elektronice, tzn. grupy tzw.:

- przezroczystych tlenków przewodzących (TCO – ang. Transparent Conductive Oxides),
- syntetycznych metali organicznych (SOM – ang. Synthetic Organic Metals).

Tabela 2.1

Najważniejsze materiały półprzewodnikowe (pierwiastkowe - grupy IV, oraz związki półprzewodnikowe grupy III-V i grupy II-VI).

### PÓŁPRZEWODNIKI

					Grupa												
					III-V												
					III					V					VI		
					II												
		5		6		7		8									
		<b>B</b>		<b>C</b>		<b>N</b>		<b>O</b>									
		Bór		Szén		Nitrogén		Oxigén									
		10.811		12.0107		14.0067		15.9994									
		13		14		15		16									
		<b>Al</b>		<b>Si</b>		<b>P</b>		<b>S</b>									
		Aluminium		Szilicium		Fosfor		Kén									
		26.98153...		28.0855		30.973762		32.065									
30		31		32		33		34									
<b>Zn</b>		<b>Ga</b>		<b>Ge</b>		<b>As</b>		<b>Se</b>									
Cink		Gallium		Germánium		Arzén		Szelén									
65.38		69.723		72.64		74.92160		78.96									
48		49		50		51		52									
<b>Cd</b>		<b>In</b>		<b>Sn</b>		<b>Sb</b>		<b>Te</b>									
Kadmium		Indium		Ón		Antimon		Tellúr									
112.411		114.818		118.710		121.760		127.60									
80		81		82		83		84									
<b>Hg</b>		<b>Tl</b>		<b>Pb</b>		<b>Bi</b>		<b>Po</b>									
Higany		Tallium		Ólom		Bizmut		Polónium									
200.59		204.3833		207.2		208.98040		(209)									
					Grupa												
					IV												
					Grupa												
					II-VI												

### 2.1.1 Podstawowe właściwości półprzewodników

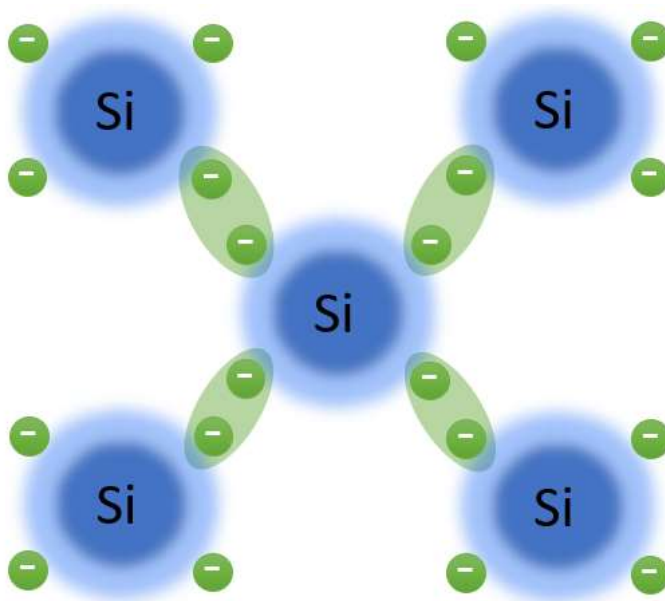
Półprzewodniki dzieli się zasadniczo na samoistne oraz domieszkowane. Poniżej opisano ich najważniejsze właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem różnic pomiędzy nimi.

#### Półprzewodniki samoistne

Atomy półprzewodników, takich jak krzem i german, mają na zewnętrznej powłoce (walencyjnej) cztery elektrony. Każdy atom tworzy wiązania z czterema sąsiadującymi atomami poprzez te elektrony, co prowadzi do powstania bardzo trwałych wiązań kowalencyjnych, tworzących stabilną sieć krystaliczną.

W temperaturze 0 kelwinów, w paśmie przewodnictwa półprzewodników nie ma elektronów, co oznacza, że materiał nie przewodzi prądu. Jednak gdy temperatura wzrasta powyżej 0 kelwinów ( $T > 0K$ ), elektrony z pasma walencyjnego mogą uzyskać wystarczającą energię, aby przeskoczyć do pasma przewodnictwa. W wyniku tego procesu powstają pary elektron-dziura: elektron w paśmie przewodnictwa i dziura (brak elektronu) w paśmie walencyjnym.

Im wyższa temperatura, tym więcej takich par elektron-dziura jest generowanych, co zwiększa przewodnictwo elektryczne półprzewodnika. Ten efekt jest wykorzystywany w różnych zastosowaniach, takich jak tranzystory i diody, które są podstawowymi elementami współczesnych układów elektronicznych.

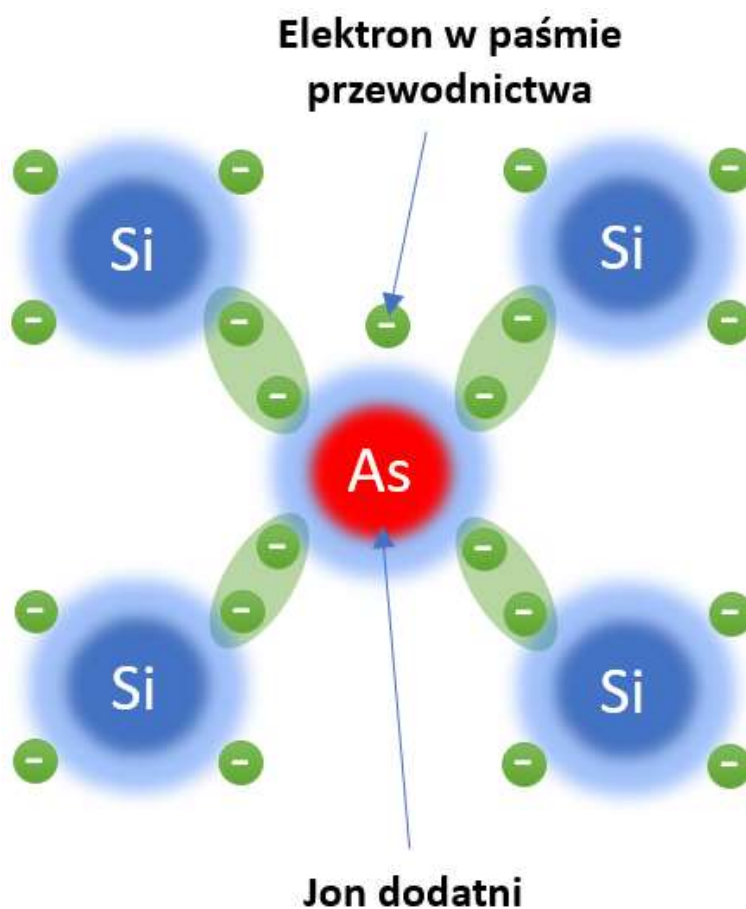


Rys. 2.1. Schemat struktury elektronowej Si jako półprzewodnika samoistnego.

## Półprzewodniki domieszkowane typu n oraz p

### Półprzewodniki typu n

Powstają przez domieszkowanie materiału półprzewodnikowego (najczęściej krzemu) pierwiastkami z grupy V układu okresowego (np. fosforem, arsenem, antymonem). Te pierwiastki mają pięć elektronów walencyjnych, czyli jeden więcej niż krzem. Nadmiarowy elektron nie tworzy wiązania z atomami krzemu i staje się swobodnym elektronem w sieci krystalicznej, co zwiększa liczbę swobodnych nośników ładunku (elektronów). W półprzewodnikach typu n przewodnictwo jest głównie wynikiem ruchu tych swobodnych elektronów, które są nośnikami większościowymi.



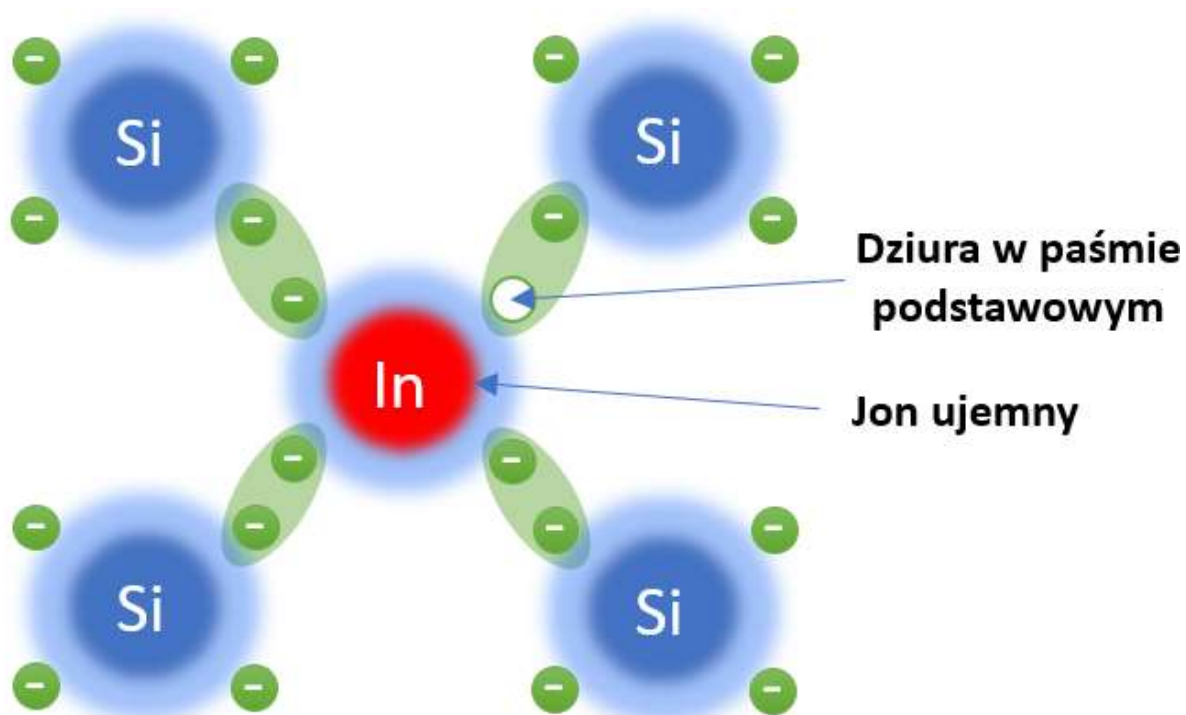
Rys. 2.2. Schemat struktury elektronowej Si po domieszkowaniu As jako półprzewodnika typu n.

### Półprzewodniki typu p

Są tworzone poprzez domieszkowanie półprzewodników (najczęściej krzemu) pierwiastkami z grupy III układu okresowego, takimi jak bor (B), aluminium (Al), galu (Ga) lub ind (In). Te pierwiastki mają trzy elektrony walencyjne, czyli jeden mniej niż krzem.

Kiedy do krzemu (który ma cztery elektrony walencyjne) wprowadza się atom boru (który ma trzy elektrony walencyjne), tworzy się "dziura", ponieważ brakuje jednego elektronu do stworzenia pełnego wiązania kowalencyjnego z sąsiednimi atomami krzemu.

Te dziury mogą przemieszczać się przez sieć krystaliczną, przyciągając elektrony z sąsiednich atomów, co powoduje przesunięcie dziury w przeciwnym kierunku.



Rys. 2.3. Schemat struktury elektronowej Si po domieszkowaniu In jako półprzewodnika typu p.

## **Struktura pasmowa materiałów (pasma elektronowe)**

Do wyjaśnienia przewodnictwa w ciałach stałych i niektórych ich właściwości stosowany jest, głównie w elektronice, energetyczny model pasmowy. Opiera się na idei, że elektrony w atomach mogą znajdować się na określonych poziomach energetycznych, które w ciałach stałych tworzą pasma energetyczne. W zależności od właściwości materiału te pasma mogą być pełne, puste lub częściowo wypełnione.

Elektronika posługuje się zwykle uproszczonym modelem energetycznym, w którym opisuje się energię elektronów walencyjnych dwoma pasmami dozwolonymi:

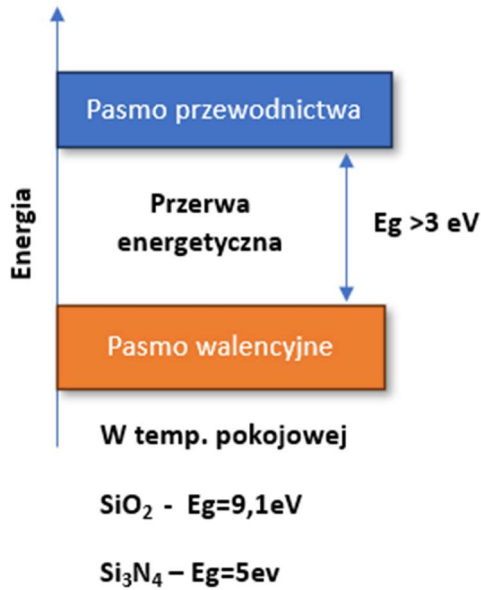
- pasmo walencyjne (pasmo podstawowe) – zakres energii, jaką mają elektrony walencyjne związane z jądrem atomu;
- pasmo przewodnictwa – zakres energii, jaką mają elektrony walencyjne uwolnione z atomu, będące wówczas nośnikami swobodnymi w ciele stałym.

Dolna granica pasma przewodnictwa jest położona wyżej (wyższa energia) niż górna granica pasma walencyjnego (niższa energia). Przerwa energetyczna pomiędzy tymi pasmami jest nazywana pasmem zabronionym (wzbronionym) lub przerwą zabronioną.

Żeby w danym materiale mógł płynąć prąd elektryczny muszą istnieć swobodne nośniki – pojawią się one, gdy elektrony z pasma walencyjnego przejdą do pasma przewodnictwa. Musi więc zostać z zewnątrz dostarczona energia co najmniej tak duża, jak przerwa zabroniona.

Graficzny obraz struktury pasmowej (układu pasm elektronowych) dla 3 najważniejszych grup materiałów przedstawiono na schemacie zastawionym na dwóch kolejnych stronach poniżej.

## IZOLATOR

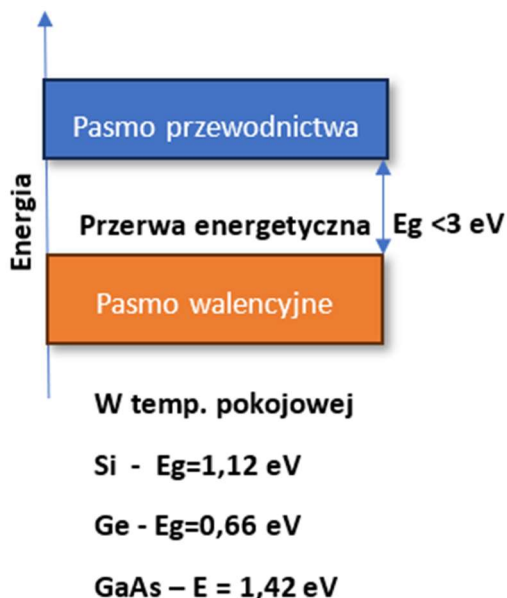


**Pasma walencyjne:** Pasma energetyczne, które jest całkowicie wypełnione elektronami.

**Pasma przewodnictwa:** Pasma energetyczne powyżej pasma walencyjnego, które jest całkowicie puste.

**Przerwa energetyczna:** Duża różnica energii (tzw. przerwa energetyczna) między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. W izolatorach przerwa ta jest na tyle duża, że elektrony nie mogą łatwo przeskoczyć z pasma walencyjnego do przewodnictwa, co sprawia, że materiał nie przewodzi prądu elektrycznego.

## PÓŁPRZEWODNIK



**Pasma walencyjne:** Całkowicie wypełnione elektronami.

**Pasma przewodnictwa:** Na ogół puste, ale łatwo można je wypełnić elektronami.

**Przerwa energetyczna:** Mniejsza niż w izolatorach. Typowa przerwa energetyczna dla półprzewodników wynosi około 1 eV (elektronowolt). Dzięki temu elektrony mogą przeskakiwać z pasma walencyjnego do przewodnictwa pod wpływem ciepła, światła lub dopingu, co umożliwia przewodnictwo elektryczne.

## PRZEWODNIK



**Najwyższy obsadzony poziom znajduje się w środku pasma dozwolonego**

**Pasma walencyjne i przewodnictwa:** Mogą się na siebie nakładać lub pasmo przewodnictwa może być tylko częściowo wypełnione elektronami.

**Przerwa energetyczna:** W praktyce nie występuje (jest bardzo mała lub zerowa). Elektrony mogą swobodnie przemieszczać się pomiędzy pasmami, co sprawia, że przewodniki mają wysokie przewodnictwo elektryczne.



## 2.1.2 Półprzewodniki pierwiastkowe grupy IV

### PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI

Półprzewodniki pierwiastkowe z grupy IV układu okresowego, takie jak krzem (Si) i german (Ge), mają kilka charakterystycznych właściwości, które decydują o ich szerokim zastosowaniu w elektronice i technologii. Oto ich kluczowe właściwości:

Zarówno krzem, jak i german krystalizują w strukturze diamentu, która jest charakterystyczna dla pierwiastków z grupy IV. Jest to struktura regularna, ośmiokątna, co zapewnia stabilność mechaniczną i termiczną.

Krzem (Si): Ma przerwę energetyczną wynoszącą około 1,1 eV (elektronowolta). Jest to stosunkowo mała przerwa, ale wystarczająca, aby uzyskać odpowiednie właściwości półprzewodnikowe w temperaturze pokojowej.

German (Ge): Ma mniejszą przerwę energetyczną wynoszącą około 0,66 eV, co sprawia, że jest bardziej czuły na zmiany temperatury i mniej efektywny w niektórych zastosowaniach w porównaniu do krzemu.

W czystej postaci (bez domieszek), zarówno krzem, jak i german, wykazują ograniczone przewodnictwo elektryczne, które można znacznie zwiększyć przez domieszkowanie.

Przewodnictwo elektryczne w tych materiałach zależy od liczby nośników ładunku, takich jak elektrony i dziury, które mogą być kontrolowane poprzez temperaturę i domieszkowanie.

Półprzewodniki te wykazują zdolność do przewodzenia prądu pod wpływem światła. Fotony o energii wyższej niż przerwa energetyczna mogą wzbudzać elektrony do pasma przewodnictwa, zwiększając przewodność materiału.

Jak opisano powyżej, krzem i german mogą być efektywnie domieszkowane, co pozwala na tworzenie półprzewodników typu n (z dodatkiem pierwiastków grupy V, takich jak fosfor) lub typu p (z dodatkiem pierwiastków grupy III, takich jak bor). Domieszkowanie znacząco wpływa na przewodnictwo elektryczne i inne właściwości materiału.

Krzem jest chemicznie bardziej stabilny niż german, co sprawia, że jest bardziej odporny na utlenianie. Dlatego krzem jest preferowanym materiałem w większości urządzeń półprzewodnikowych, zwłaszcza tych, które muszą działać w różnych warunkach środowiskowych.

Krzem ma wyższe przewodnictwo cieplne niż german, co jest korzystne w aplikacjach, gdzie ciepło musi być skutecznie odprowadzane z urządzeń półprzewodnikowych.

Oprócz krzemu (Si) i germanu (Ge), w grupie IV układu okresowego znajdują się również węgiel (C), cyna (Sn) i ołów (Pb). Choć cyna i ołów są metalami, węgiel, zwłaszcza w formie diamentu, jest istotnym półprzewodnikiem, a wszystkie te pierwiastki mają swoje unikalne właściwości i potencjalne zastosowania.

Krystaliczna forma węgla, który ma strukturę diamentu, jest doskonałym izolatorem w temperaturze pokojowej, ale pod odpowiednimi warunkami może działać jako półprzewodnik.

Cyna występuje w dwóch głównych odmianach: beta-cyna (metaliczna) i alfa-cyna (półprzewodnikowa, znana jako szara cyna).

Beta-cyna jest metalem i ma bardzo dobre przewodnictwo elektryczne, co sprawia, że jest stosowana w lutach oraz w powłokach ochronnych, natomiast alfa-cyna ma strukturę podobną do diamentu i jest półprzewodnikiem, choć jej zastosowania są ograniczone ze względu na stabilność tylko w niskich temperaturach (poniżej 13,2 °C).

### **POTENCJALNE ZASTOSOWANIA**

Półprzewodniki pierwiastkowe grupy IV, takie jak krzem, german, węgiel w postaci grafenu czy diamentu, mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach technologii, szczególnie w elektronice. Krzem jest najpowszechniejszym materiałem używanym do produkcji tranzystorów, diod i układów scalonych, które są sercem praktycznie wszystkich nowoczesnych urządzeń elektronicznych, od komputerów i smartfonów po systemy telekomunikacyjne i samochodowe. Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne przekształcają energię słoneczną w elektryczną, co czyni krzem podstawowym materiałem w branży energetyki słonecznej.

German, choć mniej popularny niż krzem, znajduje zastosowanie w niektórych wyspecjalizowanych układach półprzewodnikowych, szczególnie tam, gdzie wymagana jest wyższa mobilność nośników ładunku, jak w tranzystorach wykorzystywanych w wysokiej częstotliwości układach radiowych. Germanowe fotodetektory są stosowane w technologii światłowodowej, gdzie umożliwiają detekcję sygnałów optycznych w systemach telekomunikacyjnych.

Węgiel, w formie diamentu i grafenu, również odgrywa rolę w technologii półprzewodnikowej. Diament, ze względu na swoją wyjątkową przewodność cieplną i wytrzymałość, jest używany w elektronice wysokiej mocy, zwłaszcza tam, gdzie potrzebna jest niezawodność w ekstremalnych warunkach. Grafen, chociaż nie jest klasycznym półprzewodnikiem, ma potencjał w przyszłości, szczególnie w nanoelektronice, gdzie jego wyjątkowe właściwości mogą prowadzić do stworzenia szybszych i bardziej efektywnych urządzeń niż te, które są oparte na krzemie.

Cyna, choć nie jest szeroko stosowana jako półprzewodnik, ma pewne zastosowania w elektronice, głównie w formie lutów, które są niezbędne do łączenia elementów elektronicznych. Badania nad stanenem, dwuwymiarową formą cyny, wskazują na możliwość jej przyszłego zastosowania w elektronice, choć jest to wciąż w fazie badań.

### 2.1.3 Związki półprzewodnikowe grupy III-V

#### PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI

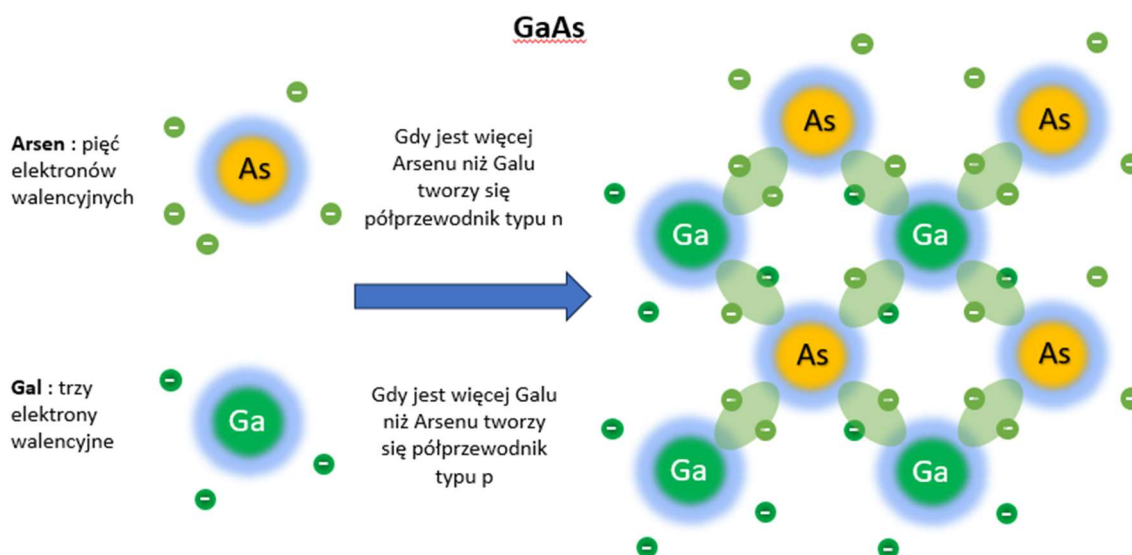
Związki półprzewodnikowe grupy III-V to materiały składające się z pierwiastków z grupy III (takich jak bor, glin, gal, ind) i grupy V (takich jak azot, fosfor, arsen, antymon). Te materiały wykazują wiele korzystnych właściwości, które czynią je idealnymi do różnych zastosowań w elektronice i optoelektronice.

Większość związków III-V krystalizuje w strukturze wzorowej diamentu, z wyjątkiem niektórych, które mogą krystalizować w strukturze wurcytu. Silne wiązania kowalencyjne między atomami grupy III i V nadają im wysoką stabilność i trwałość.

Związki półprzewodnikowe grupy III-V mają różny zakres przerw energetycznych, np. GaAs (1,42 eV), InP (1,35 eV), GaN (3,4 eV) oraz AlN (6,2 eV), oraz tzw. optyczne przejścia proste elektronów pomiędzy pasmami energetycznymi, przez co są bardzo efektywne w absorpcji i emisji światła, co pozwala na ich szerokie wykorzystanie zwłaszcza w optoelektronice.

Ponadto związki półprzewodnikowe grupy III-V, zwłaszcza GaAs, wykazują dużą ruchliwość elektronów, co ma istotne znaczenie w aspekcie jego potencjalnego wykorzystania w strukturach półprzewodnikowych pracujących przy wysokiej częstotliwości oraz w tzw. szybkich tranzystorach (HEMT).

Schematyczny przykład związku półprzewodnikowego grupy III-V pokazano na Rys. 2.4.



Rys. 2.4. Struktura atomowa i elektronowa GaAs - głównego półprzewodnika grupy III-V.

## POTENCJALNE ZASTOSOWANIA

Rozwój nowoczesnych materiałów półprzewodnikowych umożliwia szerokie zastosowania w różnych dziedzinach technologii, szczególnie w optoelektronice, fotowoltaice, detekcji promieniowania, oraz elektronice wysokiej częstotliwości, mocy i temperatury. Oto bardziej szczegółowe omówienie potencjalnych zastosowań:

### 1. Optoelektronika

#### ***Diody emitujące światło (LED) na bazie GaN i InGaN:***

- Azotek galu (GaN) i jego stopy z indem (InGaN) są kluczowe w produkcji LED o wysokiej jasności. Te materiały pozwalają na wytwarzanie diod w różnych kolorach, od niebieskiego do zielonego, a także białego światła, które jest szczególnie ważne w oświetleniu.
- Białe światło jest zwykle uzyskiwane przez pokrycie niebieskiej diody fosforem, który emituje światło o barwie żółtej. Połączenie tych dwóch kolorów daje światło białe, szeroko wykorzystywane w oświetleniu energooszczędnym, sygnalizacji świetlnej oraz ekranach wyświetlaczy.

#### ***Laserowe diody na bazie GaAs i InP:***

- Arsenek galu (GaAs) i fosforek indu (InP) są bazowymi materiałami półprzewodnikowymi w produkcji laserów półprzewodnikowych, które znajdują zastosowanie w telekomunikacji (np. w światłowodach), drukarkach laserowych, a także w czytnikach CD i DVD.
- Te materiały pozwalają na emisję w różnych zakresach długości fal światła, co umożliwia ich zastosowanie w szerokim zakresie technologii od krótkofalowego promieniowania bliskiej podczerwieni (stosowanego np. w światłowodach) po bardziej zaawansowane zastosowania optyczne.

### 2. Fotowoltaika

#### ***Wysokowydajne ogniwa słoneczne na bazie GaAs i InGaP:***

- Arsenek galu (GaAs) i fosforek indu galu (InGaP) są wykorzystywane w produkcji wysokowydajnych ogniw słonecznych, które mają zastosowanie tam, gdzie kluczowa jest efektywność – np. w satelitach kosmicznych czy innych aplikacjach wymagających małych, ale niezwykle wydajnych źródeł energii.
- Wysoka wydajność ogniw na bazie GaAs wynika z ich zdolności do efektywnego pochłaniania szerokiego zakresu długości fal światła, co sprawia, że są bardziej wydajne niż tradycyjne ogniwa krzemowe.

### 3. Detektory promieniowania

#### ***Fotodetektory na bazie InGaAs do detekcji promieniowania podczerwonego (IR):***

- InGaAs (stop indu-galu-arsen) jest materiałem szeroko stosowanym w fotodetektorach podczerwieni, co czyni go idealnym do telekomunikacji światłowodowej, gdzie wykorzystywana jest podczerwień w zakresie 1,3–1,55  $\mu\text{m}$ .
- Detektory te mają również zastosowanie w obrazowaniu medycznym (np. w diagnostyce termograficznej) oraz w monitorowaniu środowiska, a także w systemach monitoringu i kontroli przemysłowej.

### 4. Elektronika wysokiej częstotliwości

#### ***Tranzystory bipolarne (HBT) i tranzystory polowe z wysoką ruchliwością nośników (HEMT):***

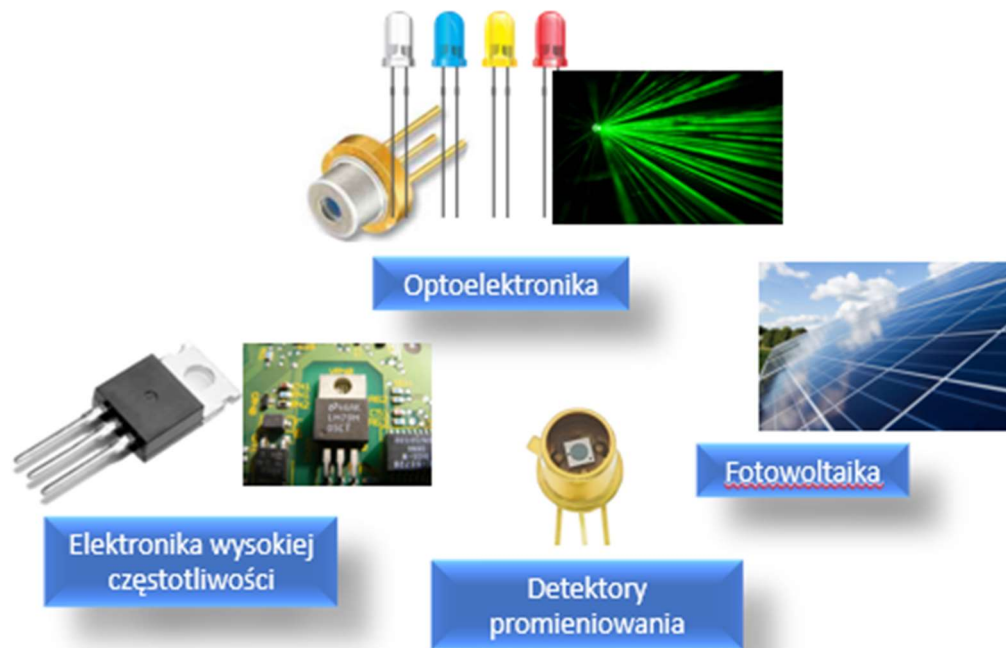
- Na bazie materiałów takich jak GaAs i InP są wytwarzane zaawansowane tranzystory, które charakteryzują się bardzo wysoką szybkością pracy oraz efektywnością przy wysokich częstotliwościach.
- Tranzystory HBT (heterostructure bipolar transistors) oraz HEMT (high electron mobility transistors) znajdują zastosowanie w systemach komunikacji bezprzewodowej, takich jak telefony komórkowe, a także w radarach i systemach obronnych, gdzie kluczowe są szybkie przetwarzanie sygnału i stabilność.

### 5. Elektronika wysokiej mocy i wysokiej temperatury

#### ***Tranzystory i diody na bazie GaN i SiC:***

- GaN (azotek galu) i SiC (węglik krzemu) są wyjątkowo dobrze przystosowane do pracy w trudnych warunkach, takich jak wysokie temperatury i wysokie napięcia. Materiały te umożliwiają produkcję tranzystorów i diod stosowanych w elektronice wysokiej mocy.
- Tranzystory te są wykorzystywane w aplikacjach motoryzacyjnych, np. w elektrycznych układach napędowych, systemach energetycznych (takich jak przetwarzanie energii w odnawialnych źródłach), oraz w urządzeniach do przetwarzania energii, gdzie wymagane są minimalne straty energii i wysokie sprawności.

Materiały półprzewodnikowe oparte na GaN, InP, GaAs i SiC mają szerokie zastosowanie w nowoczesnej technologii, od oświetlenia i laserów, przez ogniwa słoneczne, aż po zaawansowane układy elektroniczne do zastosowań wojskowych i telekomunikacyjnych. Każda z tych technologii odgrywa kluczową rolę w rozwoju nowych urządzeń, które mogą działać efektywniej, szybciej i w bardziej ekstremalnych warunkach niż tradycyjne układy.



Rys. 2.5 Przykłady głównych zastosowań półprzewodników grupy III-V

## **2.1.4 Związki półprzewodnikowe grupy II-VI**

### **PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI**

Związki półprzewodnikowe grupy II-VI obejmują materiały składające się z pierwiastków grupy II (takich jak Cd (kadm), Zn (cynk), Hg (rtęć)) oraz grupy VI (takich jak S (siarka), Se (selen), Te (tellur)). Są one szczególnie interesujące ze względu na swoje unikalne właściwości fizyczne i chemiczne, które otwierają wiele możliwości w różnych zastosowaniach technologicznych.

Związki II-VI mają szeroki zakres przerwy energetycznej od kilku eV, np. ZnO (3,37 eV w temperaturze pokojowej) do bardzo niskich wartości, (np. telurek rtęci HgTe (ok. 0.1 eV - dlatego jest traktowany jako półmetal), co powoduje, że są one atrakcyjne dla fotowoltaiki (baterie słoneczne) oraz optoelektroniki (diody elektroluminescencyjne, laserowe diody półprzewodnikowe).

Niektóre związki półprzewodnikowe tej grupy, takie jak ZnO, wykazują efekt piezoelektryczny, co oznacza, że generują ładunek elektryczny pod wpływem naprężeń mechanicznych i odwrotnie, pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego materiał może ulec odkształceniu.

### **POTENCJALNE ZASTOSOWANIA**

#### **Detektory promieniowania rentgenowskiego i gamma**

Detektory promieniowania rentgenowskiego i gamma są używane w aplikacjach medycznych, przemysłowych i bezpieczeństwa. Dwa materiały z grupy II-VI tzn. CdTe i CdZnTe są preferowane ze względu na wysoką efektywność detekcji, zdolność do pracy w wysokich temperaturach i dużą rozdzielczość energetyczną.

#### **Fotodetektory podczerwieni**

Detektory podczerwieni na bazie HgCdTe są używane w systemach monitorowania oraz obrazowania termicznego, astronomii oraz w wojskowych systemach obserwacyjnych, ze względu na jego wyjątkową czułość na promieniowanie podczerwone (IR), oraz dlatego, że mogą one pracować w bardzo niskich temperaturach.

#### **Urządzenia wysokotemperaturowe**

Ze względu na swoją stabilność termiczną, ZnO i CdTe są wykorzystywane w czujnikach i urządzeniach pracujących w wysokich temperaturach, takich jak czujniki gazów w przemysłowych procesach spalania oraz w motoryzacji.

#### **Lasery półprzewodnikowe i diody LED**

Na bazie ZnS, ZnSe i CdS są wytwarzane diody LED i lasery pracujących w trudnych warunkach, gdzie wymagana jest niezawodność i stabilność, na przykład w medycynie, przemysłowych systemach wyświetlania oraz w telekomunikacji.

## Przezroczyste elektrody i tranzystory

Na bazie ZnO, który jest przezroczystym materiałem przewodzącym, wytwarzane są wyświetlacze, panele słoneczne, oraz elementy tzw. elastycznej elektroniki, które mogą pracować w trudnych warunkach środowiskowych, takich jak wysokie promieniowanie UV oraz skrajne temperatury.

## Czujniki gazów

Na bazie ZnO wytwarzane są najnowsze generacje czujniki gazów toksycznych ze względu na ich wysoką czułość i stabilność chemiczną, przez co znajdują szerokie i powszechne zastosowanie w monitoringu jakości powietrza, detekcji wycieków gazu oraz w systemach bezpieczeństwa przemysłowego.



Rys. 2.6 Przykłady głównych zastosowań półprzewodników grupy II-VI



### **2.1.5 Przezroczyste tlenki przewodzące**

Przezroczyste tlenki przewodzące (TCO) to materiały, które łączą w sobie wysoką przewodność elektryczną z dobrą przepuszczalnością światła w zakresie widzialnym. Do najczęściej stosowanych TCO należą [8] [10]:

- Tlenek cyny indowej (Indium Tin Oxide - ITO)
- Tlenek cynku domieszkowany glinem (Aluminum-doped Zinc Oxide - AZO)
- Tlenek cynku domieszkowany galem (Gallium-doped Zinc Oxide - GZO)
- Tlenek cyny domieszkowany antymonem (Antimony-doped Tin Oxide - ATO)
- Tlenek cyny domieszkowany fluorem (Fluorine-doped Tin Oxide - FTO).

#### **PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI:**

##### **Przewodność elektryczna:**

TCO wykazują wysoką przewodność elektryczną dzięki obecności swobodnych elektronów, które są wprowadzane poprzez domieszkowanie lub nadmiar tlenu.

##### **Przepuszczalność optyczna:**

Wysoka przepuszczalność światła w zakresie widzialnym (80-90%) jest kluczową cechą TCO, co czyni je idealnymi do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych.

##### **Stabilność chemiczna i mechaniczna:**

TCO są odporne na działanie czynników chemicznych i mechanicznych, co zapewnia ich długotrwałą stabilność w różnych warunkach środowiskowych.

##### **Łatwość wytwarzania:**

TCO można nanosić na różne podłoża za pomocą technik, takich jak napylenie katodowe (sputtering), chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) oraz metoda sol-gel.

#### **POTENCJALNE ZASTOSOWANIA:**

##### **Ogniwa słoneczne (fotowoltaika):**

TCO są używane jako przednie elektrody w ogniwach słonecznych ze względu na ich zdolność do przepuszczania światła i przewodzenia prądu, przy czym ITO oraz AZO są popularne w cienkowarstwowych ogniwach słonecznych.

##### **Ekran dotykowe:**

Dzięki swojej przewodności i przezroczystości, TCO są kluczowym elementem w ekranach dotykowych stosowanych w smartfonach, tabletach i innych urządzeniach elektronicznych. [11]

**Wyświetlacze ciekłokrystaliczne (LCD):**

TCO są stosowane jako elektrody w wyświetlaczach LCD, gdzie pełnią funkcję transparentnych elektrod sterujących przepływem prądu do pikseli.

**Źródła światła:**

TCO pełnią rolę przezroczystych anod w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED), umożliwiając wydajne emitowanie światła.

**Okna inteligentne (smart windows):**

TCO są stosowane w oknach inteligentnych, które mogą regulować przepuszczalność światła i ciepła, poprawiając efektywność energetyczną budynków.

**Powłoki antystatyczne:**

TCO są używane do tworzenia antystatycznych powłok na powierzchniach takich jak szkło i plastik, co jest ważne w elektronice i optyce.

**Urządzenia elektrochromiczne**

TCO są kluczowe w tzw. urządzeniach elektrochromicznych, które zmieniają kolor lub przezroczystość pod wpływem napięcia elektrycznego, znajdując zastosowanie w oknach, lusterkach samochodowych i wyświetlaczach.

### 2.1.6 Półprzewodniki organiczne

Istnieją dwie podstawowe klasy organicznych półprzewodników: materiały o małej masie cząsteczkowej oraz polimery. Cechą wspólną obu grup jest układ sprzężonych wiązań  $\pi$  utworzonych z p-orbitalu atomów węgla o hybrydyzacji trygonalnej. Wiązanie  $\sigma$ , tworzące szkielet cząsteczki, jest trwalsze od wiązania  $\pi$ . W związku z tym, najmniej energetyczne wzbudzenie elektronowe sprzężonych molekuł obserwuje się dla przejścia typu  $\pi$ - $\pi^*$ , z przerwą energetyczną wynoszącą zazwyczaj 1.5 – 3 eV, prowadzące do absorpcji oraz emisji światła w zakresie promieniowania widzialnego. Wielkość przerwy energetycznej może być kontrolowana między innymi przez stopień sprzężenia poszczególnych układów w makrocząsteczce, co daje różne możliwości modyfikacji właściwości optoelektronicznych organicznych półprzewodników [3]

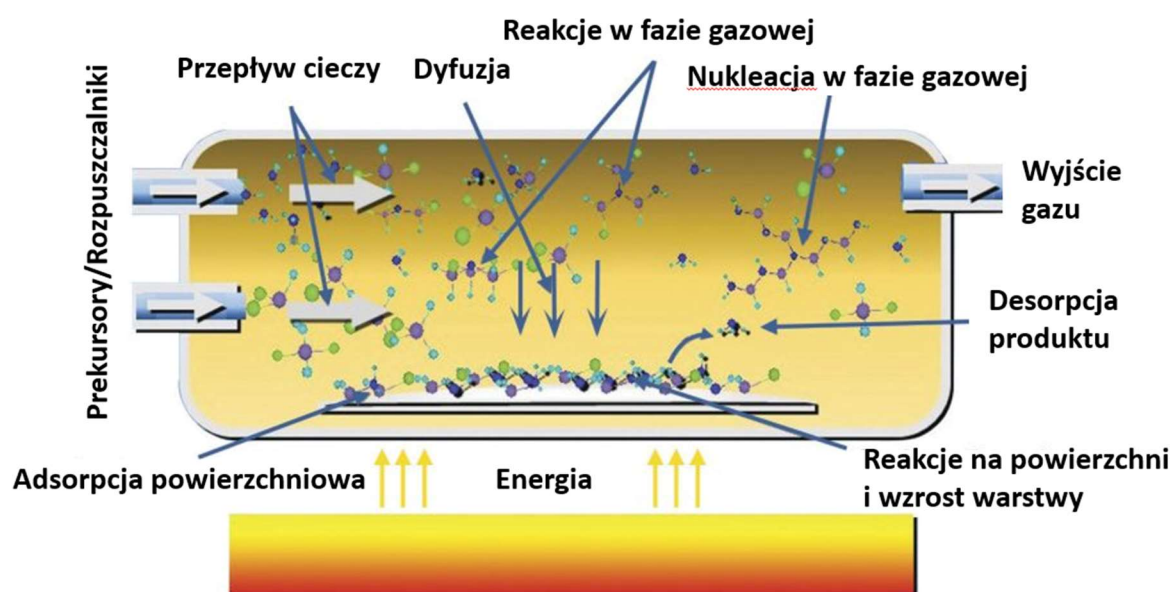
Przykłady aplikacji organicznych półprzewodników:

- diody OLED, na bazie poli(3,4-etylenodioksytiofenu) [4]
- akumulatory, na bazie polipirołu [25]
- tranzystory, na bazie poli(p-metoksytryfenyloamino- 9,9-oktylofluorenu) [1]
- ogniowa słoneczne, na bazie poli(3-oktylotiofenu) [13]

## 2.2 Analiza porównawcza metod technologicznych wytwarzania (osadzania) struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych

Wytwarzanie struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych do produkcji elementów i urządzeń elektronicznych opierają się aktualnie głównie na procesach osadzania w warunkach czystej atmosfery otaczającej (np. próżni).

Ogólny przegląd procesów fizykochemicznych zachodzących w trakcie osadzania materiałów półprzewodnikowych zestawiono na Rys.2.7.



Rys. 2.7 Zestawienie procesów zachodzących w trakcie osadzania wybranych materiałów półprzewodnikowych na odpowiednio przygotowanym wcześniej podłożu.

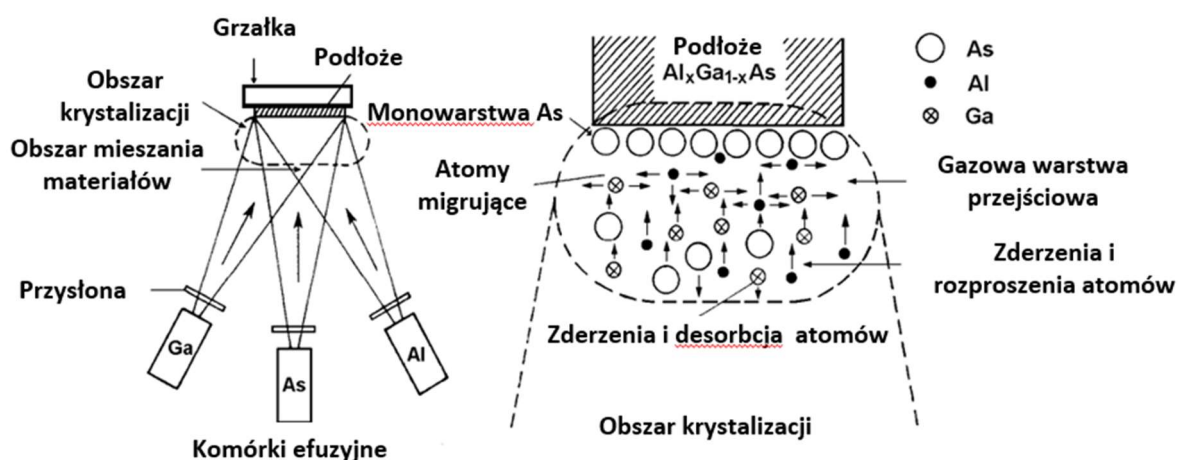
W odniesieniu do głównej klasyfikacji materiałów półprzewodnikowych podanej powyżej w p.2.1 główne metody ich osadzania opisano skrótowo w kolejnych częściach tego podrozdziału, ale ze szczególnym uwzględnieniem materiałów złożonych, z wykorzystaniem głównie technologii próżniowych, ale z pominięciem struktur warstwowych półprzewodników grupy IV powszechnie stosowanych od lat w komercyjnych technologiach elektronicznych (mikro- i nanoelektronice).

## 2.2.1 Technologia wytwarzania struktur warstwowych półprzewodników III - V

### METODA EPITAKSJI Z WIĄZEK MOLEKULARNYCH (MBE)

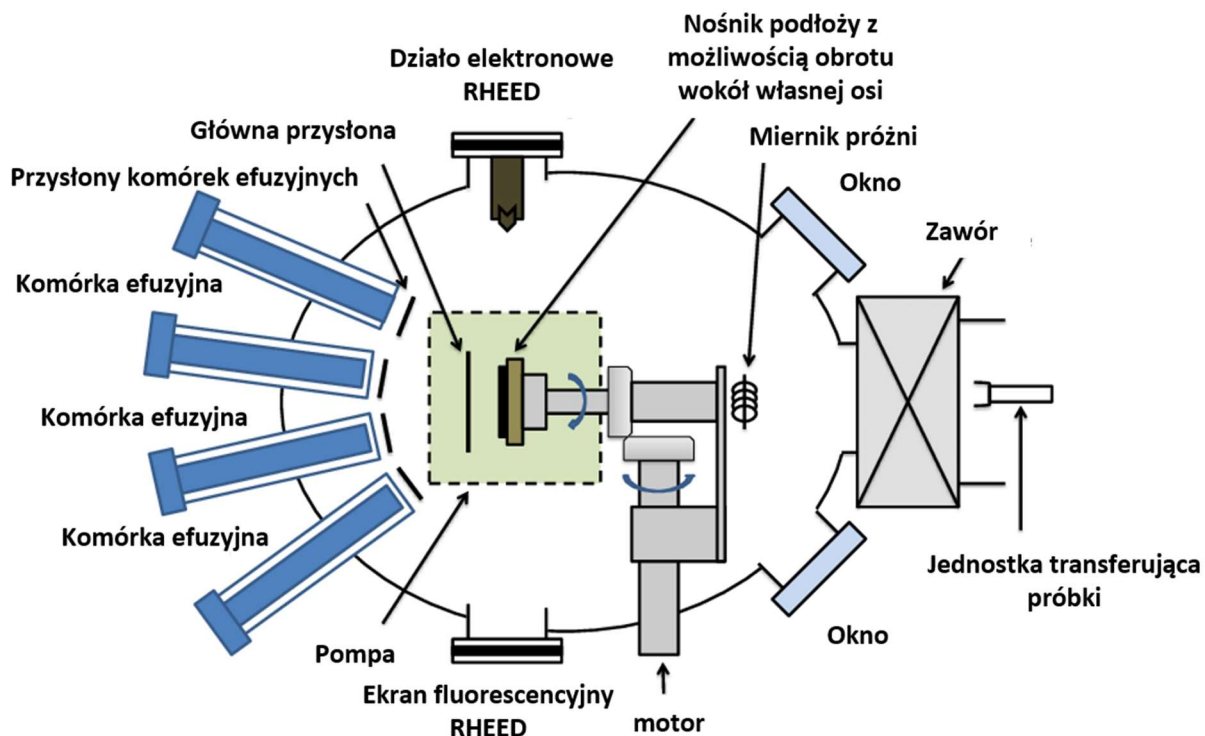
Epitaksja oznacza wzrost warstwy krystalicznej na podłożu krystalicznym, gdzie struktura krystaliczna osadzanej warstwy dopasowuje się do struktury podłoża. Proces ten pozwala na tworzenie monokrystalicznych warstw o bardzo wysokiej jakości

Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) to zaawansowana technika osadzania cienkich warstw krystalicznych półprzewodników, stosowana głównie do tworzenia precyzyjnie kontrolowanych struktur warstwowych. Jej idea jest pokazana na Rys. 2.8.



Rys. 2.8. Idea metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE).

Proces MBE odbywa się w komorze próżniowej, gdzie ciśnienie jest utrzymywane na poziomie około  $10^{-10}$  mbar, co zapewnia minimalne zanieczyszczenie osadzanych warstw i pozwala na kontrolowanie procesu osadzania na poziomie atomowym. Materiały źródłowe, zazwyczaj w postaci czystych pierwiastków lub związków, są ogrzewane do wysokich temperatur najczęściej w tak zwanych komórkach efuzyjnych, co powoduje ich sublimację lub parowanie. Powstające wiązki molekularne są następnie kierowane na powierzchnię podłoża, gdzie następuje proces osadzania. Prędkości osadzania materiałów źródłowych oraz czas ekspozycji podłoża na te materiały, jest dokładnie kontrolowany, dzięki czemu znana jest grubość osadzanych warstw, często z dokładnością do pojedynczych monowarstw atomowych. Kontrola prędkości oraz grubości parowania odbywa się za pomocą tak zwanych kwarcowych mierników osadzania warstw, jak również techniki monitorowania podczas procesu, tak zwanej refleksyjnej spektroskopii elektronów wysokiej energii (RHEED), która pozwala na bieżąco kontrolować jakość i grubość osadzanych warstw. Schemat blokowy głównych elementów wyposażenia komory procesowej w metodzie MBE pokazano na Rys. 2.9.



Rys. 2.9. Schemat blokowy głównych elementów wyposażenia instalacji osadzania materiałów półprzewodnikowych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE).

Do najważniejszych zalet stosowania techniki MBE należą:

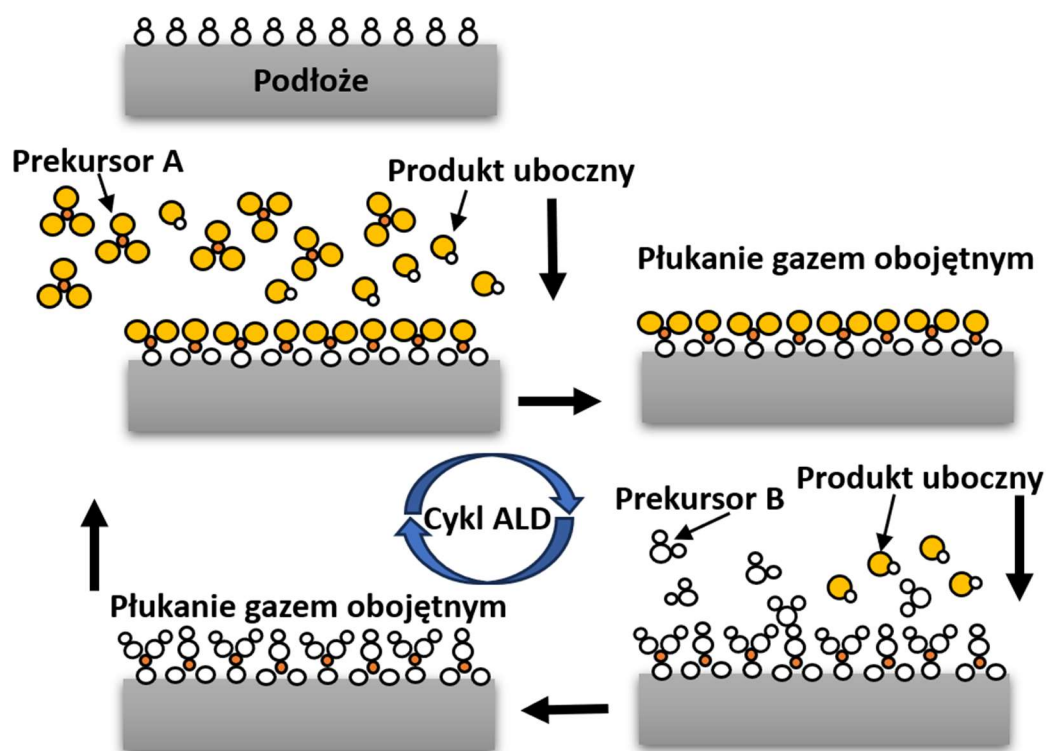
- **wysoka czystość materiałów:** bardzo wysoka próżnia oraz odpowiednie techniki czyszczenia podłoża minimalizuje zanieczyszczenia, co prowadzi do osadzania bardzo czystych warstw.
- **precyzja osadzania:** Możliwość kontrolowania grubości warstw na poziomie atomowym jest kluczowa dla tworzenia zaawansowanych struktur.
- **Różnorodność materiałów:** MBE pozwala na osadzanie różnych materiałów półprzewodnikowych, metalicznych i izolacyjnych.
- **Możliwość wprowadzania precyzyjnych domieszek:** MBE umożliwia wprowadzenie precyzyjnie kontrolowanych domieszek do osadzanych warstw. Dzięki temu można dokładnie dostosować właściwości elektryczne i optyczne materiału, co jest kluczowe w projektowaniu urządzeń, takich jak lasery półprzewodnikowe, detektory podczerwieni i tranzystory.

Główne ograniczenia techniki MBE to:

- **Koszty:** Proces MBE jest kosztowny zarówno pod względem inwestycji w aparaturę, jak i kosztów operacyjnych.
- **Powolny proces:** Prędkość osadzania w MBE jest stosunkowo niska, co ogranicza wydajność produkcji.
- **Wymagania technologiczne:** Utrzymanie bardzo wysokiej próżni i precyzyjna kontrola procesów osadzania są technicznie wymagające.

## METODA OSADZANIA WARSTW ATOMOWYCH (ALD)

Osadzanie warstw atomowych (ALD, ang. Atomic Layer Deposition) to metoda stosowana do nanoszenia cienkich warstw materiałów z precyzyjną kontrolą grubości na poziomie atomowym. Proces ALD opiera się na sekwencyjnych, naprzemiennych reakcjach chemicznych między prekursorami gazowymi, a powierzchnią podłoża, które prowadzą do osadzania jednowarstwowych filmów. Prekursory są to lotne związki chemiczne, które dostarczają atomy osadzanego materiału. Prekursory muszą być odpowiednio dobrane, aby reagować z powierzchnią w sposób selektywny i kontrolowany. Idea metody ALD jest pokazana na Rys. 2.10.



Rys. 2.10. Idea metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V metodą osadzania warstw atomowych (ALD).

### Cykl ALD (etapy):

#### Adsorpcja pierwszego prekursora

Pierwszy prekursor, który zawiera jeden z elementów docelowego materiału, jest wprowadzany do komory reakcyjnej. Jest to zwykle gazowy związek chemiczny, który reaguje z powierzchnią podłoża. Prekursor A adsorbuje się na powierzchni podłoża, reagując z dostępnymi grupami reaktywnymi na tej powierzchni. Proces ten tworzy warstwę monomolekularną prekursora na powierzchni. Reakcja zatrzymuje się automatycznie, gdy wszystkie dostępne miejsca reaktywne są zajęte, co zapobiega dalszej adsorpcji i nadmiernemu osadzaniu.

### Płukanie gazem obojętnym

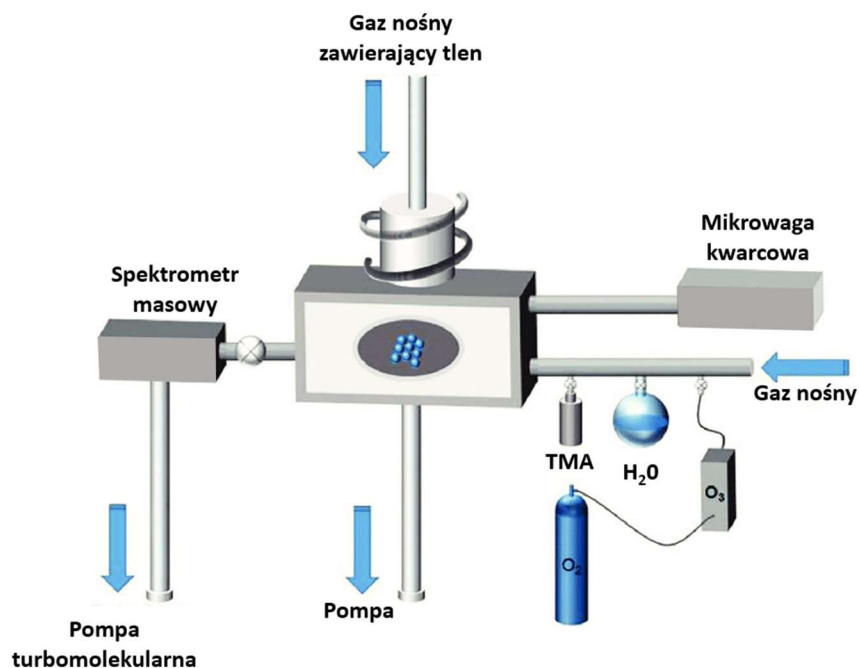
Po adsorpcji pierwszego prekursora komora reakcyjna jest przepłukiwana gazem obojętnym, takim jak azot ( $N_2$ ) lub argon (Ar). Płukanie usuwa nadmiar prekursora A oraz wszelkie produkty uboczne, które mogłyby pozostać w komorze, zapewnia to, że następny etap reakcji będzie przebiegał tylko z warstwą adsorbowaną na powierzchni, a nie z pozostałościami w gazowej fazie.

### Adsorpcja drugiego prekursora

Drugi prekursor, który zawiera drugi element docelowego materiału, jest wprowadzany do komory reakcyjnej. Jest to również gazowy związek chemiczny, który reaguje z warstwą prekursora A adsorbowaną na powierzchni. Prekursor B reaguje z warstwą prekursora A, tworząc docelowy materiał na powierzchni podłoża. Na przykład, jeśli A jest metalem, a B jest gazem zawierającym tlen, reakcja może tworzyć tlenek metalu. Podobnie jak w przypadku prekursora A, reakcja z prekursorem B zatrzymuje się automatycznie po zakończeniu reakcji z dostępną warstwą prekursora A.

### Płukanie gazem obojętnym

Po adsorpcji i reakcji drugiego prekursora, komora jest ponownie przepłukiwana gazem obojętnym, który usuwa nadmiar prekursora B oraz wszelkie produkty uboczne reakcji. Przygotowując w ten sposób powierzchnię do kolejnego cyklu ALD, jeśli konieczne jest osadzenie grubszej warstwy. Schemat operacyjny metody ALD osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V pokazano na rysunku Rys. 2.11.



Rys. 2.11. Schemat operacyjny metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V metodą osadzania warstw atomowych (ALD).



## Zalety metody ALD

Do głównych zalet metody ALD należą:

- **Precyzyjna kontrola grubości warstwy:**

ALD umożliwia kontrolowanie grubości warstwy na poziomie pojedynczych atomów, co jest kluczowe w zaawansowanych aplikacjach elektronicznych i optoelektronicznych.

- **Jednorodność i pokrycie:**

Proces zapewnia jednorodne pokrycie nawet na skomplikowanych kształtach i strukturach, takich jak nanopowierzchnie czy struktury trójwymiarowe.

- **Powtarzalność i skalowalność:**

Dzięki samopoziomującemu charakterowi reakcji ALD, proces jest bardzo powtarzalny i może być skalowany do produkcji przemysłowej.

- **Niskie temperatury procesu:**

Proces ALD może być prowadzony w stosunkowo niskich temperaturach, co jest korzystne dla osadzania warstw na wrażliwych podłożach.

## Wady metody ALD

Do głównych wad metody ALD należą:

- **Niska szybkość osadzania:**

ALD jest stosunkowo wolnym procesem, ponieważ każda warstwa jest osadzana w wyniku wielu cykli reakcji chemicznych, co może być ograniczeniem w produkcji na dużą skalę.

- **Wysoka kosztowność:**

Wysoka precyzja procesu wymaga zaawansowanego sprzętu oraz drogich prekursorów, co podnosi koszty operacyjne.

- **Zależność od prekursorów:**

Efektywność procesu ALD zależy od dostępności odpowiednich prekursorów, które muszą mieć odpowiednie właściwości chemiczne (takie jak lotność, reaktywność) i być kompatybilne z podłożem.

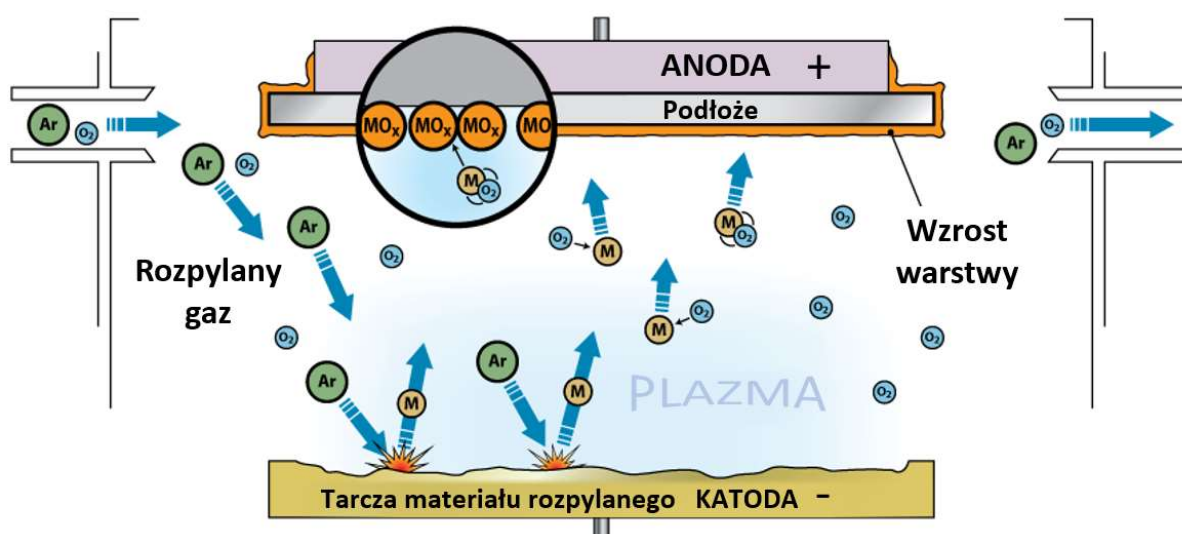
- **Kompleksowość technologii:**

Proces ALD wymaga precyzyjnego kontrolowania warunków reakcyjnych, co może być skomplikowane i wymagać specjalistycznej wiedzy.

## 2.2.2 Technologia struktur warstwowych półprzewodników grupy II-VI

### METODA ROZPYLANIA JONOWEGO

Rozpylanie jonowe (IS – ang. Ion sputtering) to technika osadzania cienkich warstw materiałów, która polega na bombardowaniu tarczy materiałowej (targetu) jonami gazu obojętnego (zwykle argonu). Jony te są przyspieszane w polu elektrycznym i uderzają w powierzchnię tarczy, powodując wyrzucanie atomów lub cząsteczek materiału tarczy, które następnie osadzają się na podłożu, tworząc cienką warstwę. Idea tej metody pokazana jest na Rys. 2.12.



Rys. 2.12. Idea osadzania materiałów półprzewodnikowych TCO metodą rozpylania jonowego (IS).

#### Etapy procesu rozpylania jonowego

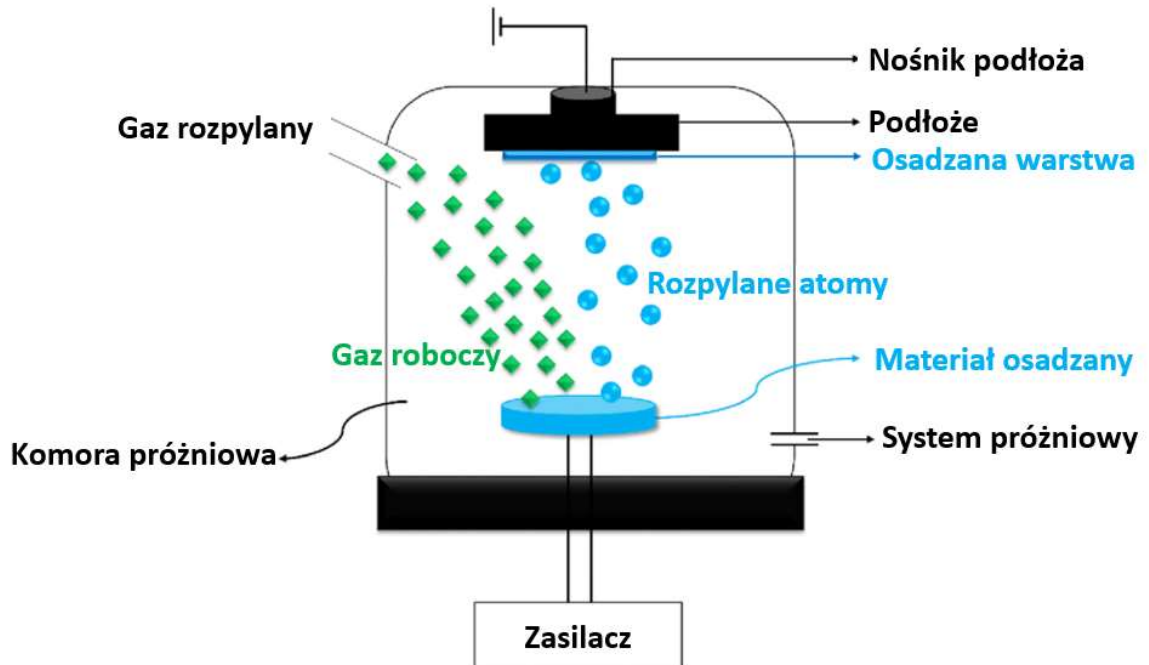
**Przygotowanie komory i podłoża:** Podłoże, na którym ma być osadzona warstwa TCO, jest umieszczane w komorze próżniowej. Komora jest odpompowywana do niskiego ciśnienia, aby usunąć zanieczyszczenia.

**Generowanie plazmy:** W komorze wprowadza się gaz (najczęściej argon), który jest jonizowany przy użyciu pola elektrycznego lub magnetycznego, tworząc plazmę. Jony argonu są przyspieszane w kierunku tarczy.

**Rozpylanie tarczy:** Przyspieszone jony argonu bombardują tarczę wykonaną z materiału TCO (np. tlenek cyny indowej, ITO), powodując uwalnianie atomów lub cząsteczek materiału tarczy.

**Osadzanie warstwy:** Uwolnione atomy lub cząsteczki przemieszcza się w kierunku podłoża i osadzają się na jego powierzchni, tworząc cienką, przezroczystą i przewodzącą warstwę TCO.

**Kontrola procesu:** Parametry takie jak ciśnienie gazu, energia przyspieszających jonów, temperatura podłoża i czas trwania procesu są ściśle kontrolowane, aby uzyskać warstwę o pożądanym właściwościach. Precyzyjny schemat technologiczny metody pokazany jest na Rys.2.12.



Rys. 2.13. Schemat osadzania materiałów półprzewodnikowych metodą rozpylania jonowego (IS).

### 2.2.3 Technologia struktur warstwowych półprzewodników tlenkowych (TCO)

Półprzewodniki tlenkowe (TCO) odgrywają kluczową rolę w nowoczesnej technologii dzięki swoim unikalnym właściwościom łączącym wysoką przewodność elektryczną z przezroczystością w zakresie widzialnym. Aby uzyskać optymalne właściwości tych materiałów, priorytetowe znaczenie ma wybór odpowiedniej technologii osadzania warstw.

Co kluczowe, półprzewodniki tlenkowe (TCO) są wytwarzane głównie trzema metodami technologicznymi, tzn.:

- osadzanie warstw atomowych (ALD)
- osadzanie chemiczne z fazy pary (CVD),
- epitaksja z wiązek molekularnych (MBE).

Każda z tych metod posiada unikalne zalety, ale też stawia specyficzne wyzwania, co czyni je odpowiednimi do różnych zastosowań i warunków procesowych.

Poniżej przedstawiono analizę porównawczą tych metod, ze szczególnym uwzględnieniem ich zalet i ograniczeń (wad), ze szczególnym uwzględnieniem procesu samego osadzania, co pozwoli na lepsze zrozumienie ich potencjału i ograniczeń, co jest niezbędne dla wyboru optymalnej technologii osadzania w zależności od konkretnych wymagań aplikacyjnych.

#### Metoda ALD

Proces osadzania warstw atomowych w sposób cykliczny, gdzie reagenty (prekursory) są wprowadzane na przemian. Proces jest samolimitujący, kontrolowany na poziomie atomowym, co pozwala na precyzyjne osadzanie bardzo cienkich warstw.

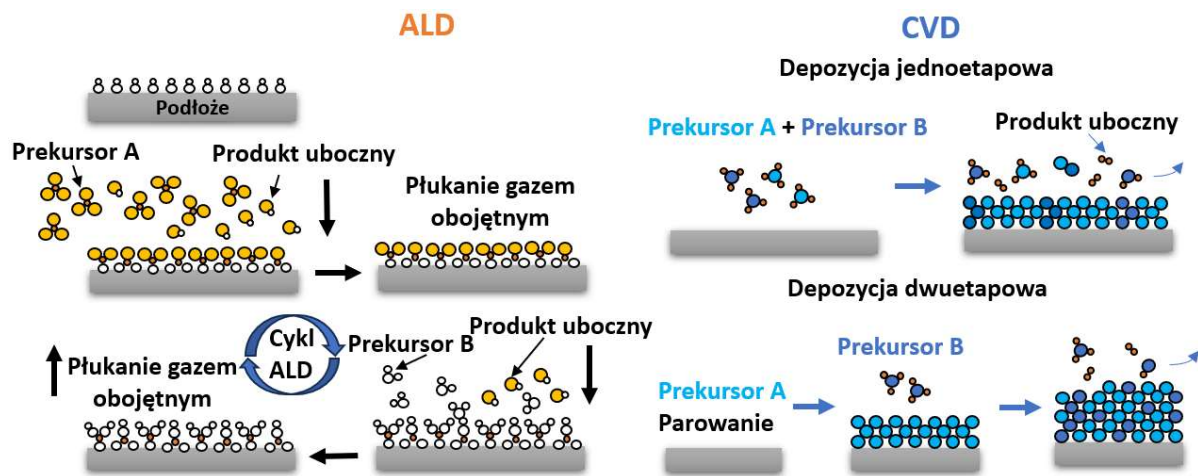
#### Metoda CVD

Proces osadzania z fazy gazowej, gdzie ciągłe wprowadzanie reagentów prowadzi do reakcji chemicznych na powierzchni substratu, tworząc cienką warstwę. Jest to proces ciągły z możliwością szybkiego osadzania grubszych warstw. Wyróżniamy przy tym cztery główne formy (opcje) technologiczne metody CVD:

- termiczna (TCVD) – w procesie wykorzystuje się wysokie temperatury do rozkładu prekursorów gazowych.
- plazmowa (PECVD) - w procesie wykorzystuje się plazmę do obniżenia temperatury reakcji, co pozwala na osadzanie warstw w niższych temperaturach.
- metalo-organiczna (MOCVD) – w procesie wykorzystuje się metaloorganiczne prekursory, często stosowane do osadzania związków półprzewodnikowych, takich jak GaAs, GaN.
- nisko-ciśnieniowa (LPCVD) - proces przeprowadzany w niskim ciśnieniu, co pozwala na lepszą kontrolę grubości i jednorodności warstw.

Na

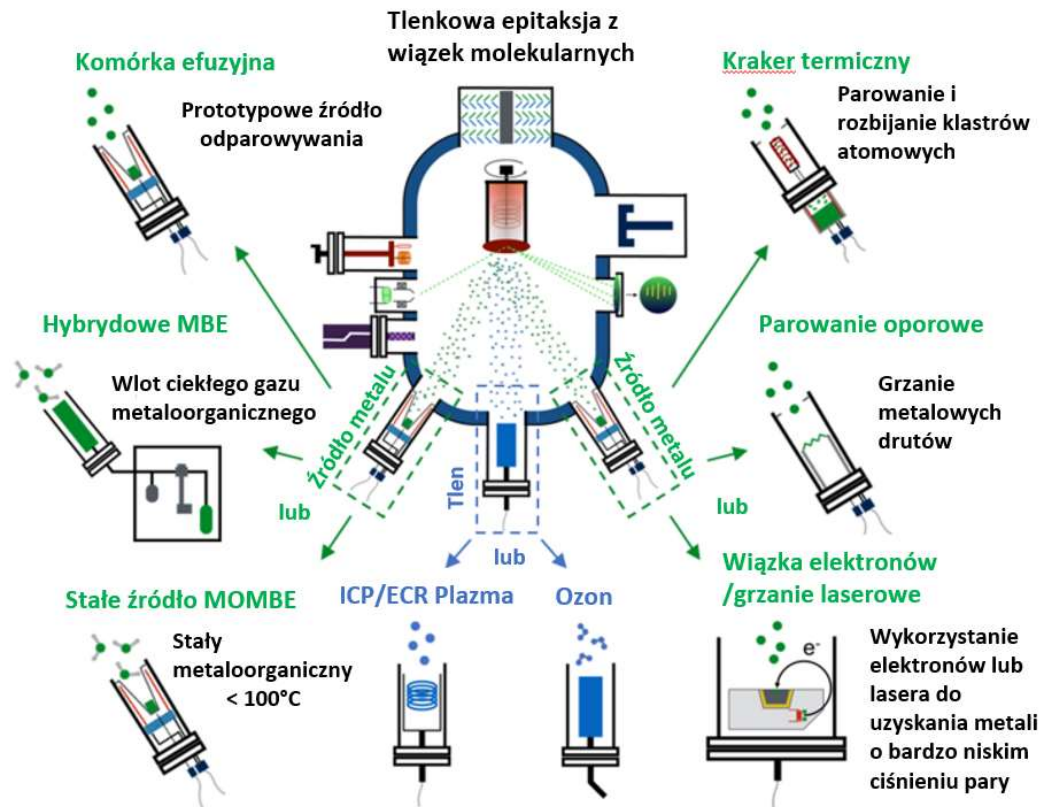
Rys. 2.14 zestawiono (dla porównania) idee metod CVD oraz ALD wykorzystywanych do osadzania struktur warstwowych materiałów półprzewodnikowych grupy TCO.



Rys. 2.14 Idea osadzania struktur warstwowych materiałów półprzewodnikowych grupy TCO metodami CVD i ALD.

### Metoda MBE

Proces epitaksjalny, gdzie wiązki molekularne są kierowane na podgrzewany substrat w ultra wysokiej próżni jest to osadzanie monokrystalicznych warstw z precyzyjną kontrolą na poziomie atomowym. Ideę metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy TCO (ZnO) metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) przedstawiono na Rys. 2.15



Rys. 2.15. Idea metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy TCO metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE).

W Tabeli 2.2 zestawiono główne cechy (parametry) trzech najważniejszych metod osadzania warstw materiałów półprzewodnikowych grupy TCO.

**Tabela 2.2**

Główne cechy i parametry najważniejszych metod osadzania struktur warstwowych materiałów grupy TCO.

Metody osadzania/ parametry	Temperatura procesu	Szybkość osadzania	Kontrola grubości	Jednorodność warstw
<b>ALD</b>	Nawet niskie temperatury podłoża	Proces wolny przez cykliczność	Na poziomie warstw atomowych	Doskonała, nawet dla skomplikowanej morfologii podłoża
<b>CVD</b>	Zwykle wyższe temperatury, ograniczenia dla materiałów	Proces szybki, ważny w produkcji masowej	Na poziomie kilku warstw atomowych	Zależy od warunków realizacji samego procesu
<b>MBE</b>	Zwykle niezbyt niewysokie temperatury, zależne od materiału	Proces bardzo wolny, ale bardzo precyzyjny	Dla warstw krystalicznych na poziomie atomowym	Doskonała, szczególnie na monokrystalicznych podłożach

Jak widać z zestawienia informacji w Tabeli 2.2 metoda ALD jest idealna do osadzania bardzo cienkich, jednorodnych warstw na skomplikowanych powierzchniach z precyzyjną kontrolą grubości, ale kosztem wolniejszej prędkości i wyższych kosztów.

Z kolei metoda CVD jest bardziej efektywna do osadzania grubszych warstw na płaskich powierzchniach z szybszą prędkością osadzania i niższymi kosztami, ale z mniejszą precyzją i jednorodnością na skomplikowanych powierzchniach.

Natomiast metoda MBE jest idealna do osadzania monokrystalicznych warstw z najwyższą jednorodnością, ale kosztem bardzo wysokich kosztów i mniejszej szybkości osadzania.

## 2.2.4 Technologia struktur warstwowych półprzewodników organicznych

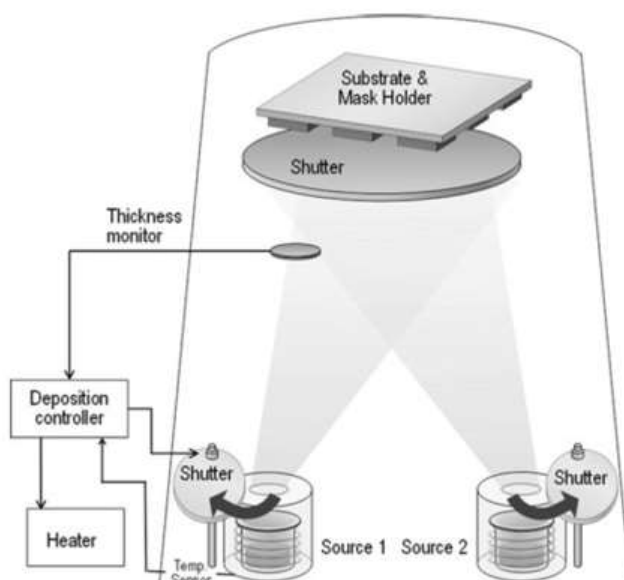
Istotną różnicą między organicznymi półprzewodnikami o małej masie cząsteczkowej a polimerami jest sposób wytwarzania cienkich, przewodzących warstw.

W przypadku materiałów o małej masie cząsteczkowej osadzanie warstw odbywa się z fazy gazowej głównie przez odparowywanie termiczne (sublimację). Natomiast w przypadku materiałów o dużej masie cząsteczkowej (polimerów) formowanie cienkich warstw odbywa się z fazy ciekłej przy użyciu techniki drukowania lub metody osadzania z wykorzystaniem rozwirowywania substratów (spin coatingu), przy czym polimery elektroprzewodzące otrzymuje się metodami polimeryzacji chemicznej lub elektrochemicznej. W przypadku chemicznej syntezy związków wielkocząsteczkowych istotną rolę pełnią reakcje umożliwiające utworzenie nowego wiązania typu węgiel-węgiel (np. reakcja Stille'a, Suzuki-Miyaura, Hiyama, Heck'a). [24]

## 2.2.5 Próżniowe odparowanie termiczne

Próżniowe odparowanie termiczne (VTE – ang Vacuum Thermal Evaporation) polega na tym, że materiały źródłowe są podgrzewane w próżni i odparowywane, transportowane przez dyfuzję i na końcu kondensowane na „zimnym” podłożu w formie cienkiej warstwy materiału źródłowego. Pomimo tego, że metoda VTE ma wadę, gdyż potrzebna jest duża ilość osadzanego materiału, powszechnie uważa się, że właśnie niezawodność i dojrzałość tej metody w dużej mierze umożliwiła opracowanie np. wyświetlaczy OLED.

Na Rys. 2.16 przedstawiono najbardziej typową konfigurację systemu VTE.



Rys. 2.16. Typowa konfiguracja laboratoryjnego układu próżniowego odparowania termicznego, z wykorzystaniem niskotemperaturowego źródła parowania, w którym tygiel otoczony oporową cewką grzejną jest umieszczony wewnątrz metalowej wykładziny. [20]



Komora osadzania w metodzie VTE jest wyposażone w następujące elementy: źródła par, zespołu utrzymującego podłoże i maskę, przesłon i monitorów grubości połączonych z kontrolerem szybkości osadzania.

Źródła par w większości przypadków wykorzystują rezystancyjne ogrzewaniu materiału osadzanego, dzięki czemu proces ogrzewania materiału oraz jego osadzania można łatwo sterować elektrycznie. Materiał źródłowy do osadzania umieszcza się w postaci stałej albo w tyglu otoczonym rezystancyjną cewką grzejną, albo na tzw. „łódce”. W przypadku związków organicznych, zazwyczaj podawana w postaci proszków, preferowana jest metoda tyglowa, ponieważ łatwiej jest zamknąć związki bez rozsypywania się i zapewnia lepszą kontrolę nad procesem osadzania. [20]

#### **ZALETY METODY**

- proces próżniowy minimalizuje zanieczyszczenia, co pozwala na osadzanie warstw o bardzo wysokiej czystości, co jest kluczowe dla właściwości optoelektronicznych.
- Możliwa jest precyzyjna kontrola nad ilością odparowanego materiału, co pozwala na uzyskanie cienkich warstw o dokładnie określonej grubości.
- metoda umożliwia osadzanie jednorodnych warstw na dużych powierzchniach, co jest istotne w produkcji masowej.
- odparowywanie próżniowe może być stosowane do szerokiej gamy materiałów organicznych, co czyni ją uniwersalną techniką osadzania.

#### **OGRANICZENIA METODY**

- instalacje do osadzania próżniowego jest kosztowny i wymaga specjalistycznej infrastruktury, co zwiększa koszty produkcji.
- proces wymaga utrzymania wysokiej próżni, co wiąże się z dodatkowymi wyzwaniami technicznymi i operacyjnymi.
- nie wszystkie materiały organiczne mogą być odparowywane, gdyż niektóre z nich mogą się w trakcie tego procesu w wysokiej temperaturze rozkładać się (lub zmieniać swoje właściwości)
- mimo, że metoda jest stosowana w produkcji masowej, zwiększenie skali produkcji może być wyzwaniem ze względu na konieczność utrzymania jednorodności i kontrolowania procesu na dużych powierzchniach.

## 2.3 Wyzwania w obszarze metod technologicznych wytwarzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych

W nawiązaniu do aktualnego stanu wiedzy w międzynarodowej przestrzeni badawczej dotyczącego najnowszych metod technologicznych wytwarzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych w warunkach bardzo wysokiej próżni, wraz z możliwością kontroli procesu ich osadzania, można stwierdzić, że najważniejszymi, dotychczas nie do końca rozwiązanymi wyzwaniami technologicznymi są:

- rozpylania materiałów półprzewodnikowych o wysokich prężnościach par,
- dla materiałów niskotopliwych stabilizacja temperatury źródła par,
- przygotowanie powierzchni podłoża do nanoszenia warstw, wraz z ich dodatkową aktywacją,
- w przypadku wykorzystywania prądowego wygrzewania podłoża eliminacja zewnętrznego pola magnetycznego,
- zapewnienie powtarzalności warunków procesowych podczas osadzania warstw,
- zniwelowanie naprężeń i defektów w osadzonej warstwie w trakcie jej nanoszenia,
- zapewnienie jednorodności warstwy osadzonej na większej powierzchni podłoża,
- potrzeby zapewnienia szybkiej metody charakteryzacji naniesionej warstwy,
- standaryzacja procesu nanoszenia warstw w aplikacjach naukowych i przemysłowych.

W celu rozwiązania powyższych wyzwań technologicznych podjęto próbę zbudowania innowacyjnego systemu do osadzania warstw materiałów półprzewodnikowych. W celu weryfikacji powyższych zadań została podjęta próba osadzenia warstwy półprzewodnika z grupy transparentnych półprzewodników tlenkowy (TCO), jednego z tlenków reotaksjalnych jakim jest trójtlenek indu  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

W ciągu ostatnich trzech dekad tlenek indu (IO) był jednym z najważniejszych przezroczystych tlenków przewodzących (TCO) i przyciągał coraz większą uwagę w mikroelektronice [17]. Jest to związane z jego wysoką przewodnością elektryczną i wysoką przezroczystością optyczną w zakresie widzialnym [14], [9]. Z tego powodu znajduje szerokie zastosowanie jako przezroczysta elektroda przewodząca w różnego rodzaju urządzeniach elektronicznych, tj. w ogniwach słonecznych [12], w połączeniach tunelowych jako warstwy barierowe [15] oraz w czujnikach gazów [26].

Półprzewodnik tlenkowy jakim jest trójtlenek indu będzie osadzany z wykorzystaniem, oryginalnej metody RGVO [7] opracowanej przez zespół badawczy Politechniki Śląskiej, która to metoda jest modyfikacją dobrze znanej metody RGTO, w której reotaksjalny wzrost nanokropel In połączono z ich późniejszym utlenianiem in situ w warunkach bardzo wysokiej próżni [17].

### 3 CEL I ZAKRES PRAC WŁASNYCH

W nawiązaniu do informacji przedstawionych w p.2.3 celem prac własnych w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego było z jednej strony zaprojektowanie i wykonanie modułowego systemu (instalacji) bardzo wysokiej próżni do osadzania materiałów półprzewodnikowych, wraz z elementami jego wyposażenia, a z drugiej - opracowanie i wdrożenie metodologii osadzania niskowymiarowych struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych, w połączeniu z charakteryzacją ich podstawowych właściwości fizykochemicznych, w aspekcie ich potencjalnych aplikacji.

W ramach realizacji wstępnej części projektu niniejszego doktoratu wdrożeniowego, w ramach symulacji komputerowych podjęto próbę:

- sprawdzenia m.in. wytrzymałości mechanicznej zaprojektowanej próżniowej komory procesowej oraz elementów mechanicznych jej mocowania,
- zoptymalizowania rozkładu geometrycznego elementów wyposażenie w/w komory procesowej w celu uzyskania (zapewnienia) maksymalnej jednorodności osadzonej warstwy,
- opracowania schematu układu pompowego dla systemu, układu sterowania pneumatycznego, oraz układu jego chłodzenia,
- określenia optymalnego rozkładu temperatury w komórkach efuzyjnych w celu zapewnienia optymalnych warunków odparowania osadzanego materiału półprzewodnikowego,
- określenia rozkładu temperatury podłoża przy jego oczyszczaniu wiązką laserową.

Następnie w ramach realizacji głównej części projektu niniejszego doktoratu wdrożeniowego podjęto próbę zaprojektowania i wykonania systemu próżniowy składającego się z komór próżniowych, układu stelaży i podpór dla komór, wybranych elementów komory śluzy z automatycznym transferem liniowym, takich jak manipulator transferu liniowego oraz manipulator komory śluzy, oraz wybranych elementów wyposażenia komory przygotowawczej, takich jak:

- manipulator komory przygotowawczej,
- źródło jonów o dużej mocy do oczyszczania powierzchni podłoża

a także wybranych elementów wyposażenia komory procesowej, tzn.:

- niskotemperaturowa komórka efuzyjna w celu zapewnienia możliwości osadzania materiału o wysokiej prężności par przy niskiej temperaturze topnienia,
- dwu-strefowa komórka efuzyjna w celu zapewnienia możliwości osadzania materiału o niskiej prężności par, ale dla wysokiej temperaturze topnienia,
- innowacyjny manipulator próbki z możliwością m.in. przechwycenia podłoża pod osadzenie materiału, jego przemieszczania w przestrzeni próżniowej komory procesowej, oraz jego podgrzewania wiązką laserową w celu jego oczyszczenia oraz zapewnienia jednorodności nanoszonej warstwy wybranego materiału półprzewodnikowego,
- układ do pomiaru grubości warstw oraz do szybkiej kontroli szybkości wzrostu warstw na podłożu.

Niniejszy projekt obejmował również opracowanie pełnej dokumentacji rysunkowej (3D i 2D) przy użyciu systemu CAD, dokumentacji z analiz i symulacji, oraz schematów układów pompowych wraz z dozowaniem gazu, układów pneumatycznych i chłodzenia.

Weryfikacja przeprowadzonych symulacji zostanie wykonana z rzeczywistymi komponentami wyprodukowanymi w firmie PREVAC.

W kolejnej części realizacji projektu niniejszego doktoratu wdrożeniowego podjęto próbę zaadoptowania tych elementów wyposażenia do systemu oraz wykonania i zaadoptowania oprzyrządowania elektronicznego do sterowania w/w modułowym systemem do osadzania nanowarstw wybranego materiału półprzewodnikowego – trójtlenku indowego  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

W końcowej części realizacji tego projektu doktoratu wdrożeniowego podjęto próbę przeprowadzenia systematycznych prac nad osadzaniem struktur warstwowych wybranego materiału półprzewodnikowego, tzn. reotaksjalnych warstw  $\text{In}_2\text{O}_3$ , z wykorzystaniem metody wzrostu reotaksjalnego z wygrzewaniem próżniowym (RGVO), a następnie próbę przeprowadzenia systematycznych prac badawczych nad określeniem przede wszystkim wybranych, właściwości chemicznych warstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS).

## 4 MODUŁOWY SYSTEM PRÓŻNIOWY DO OSADZANIA WARSTW MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

### 4.1 Założenia ogólne systemu

Jak wspomniano w rozdziale 3 głównym celem prac własnych w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego było zaprojektowanie i wykonanie modułowego systemu (instalacji) bardzo wysokiej próżni do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych na wcześniej odpowiednio przygotowanym podłożu. System ten (instalacja) charakteryzuje się z jednej strony modułową konstrukcją, która pozwala na jego swobodną rozbudowę w zależności od pojawiających się nowych potrzeb, a z drugiej - wielofunkcyjnością, która pozwala m.in. na:

- wprowadzenie jednocześnie 6 różnych podłoży do w/w systemu (instalacji),
- przygotowanie (oczyszczanie) podłoża przez kombinację bombardowania szeroką wiązką jonów oraz dodatkowym wygrzewaniem termicznym grzałką oporową oraz z użyciem szerokiej wiązki laserowej,
- osadzanie jednoczesne lub sekwencyjne, siedem różnych warstw z siedmiu różnych komórek efuzyjnych zamontowanych w komorze procesowej,
- osadzanie warstw wybranych półprzewodników metodą epitaksji z wiązek molekularnych z komórek efuzyjnych, jak również po wprowadzeniu nieznacznych modyfikacji innymi metodami, takimi jak np. rozpylania magnetronowe materiałów,
- charakteryzację (*in-situ*) struktury atomowej osadzonych warstw metodą dyfrakcji odbiciowej elektronów wysokiej energii (RHEED),

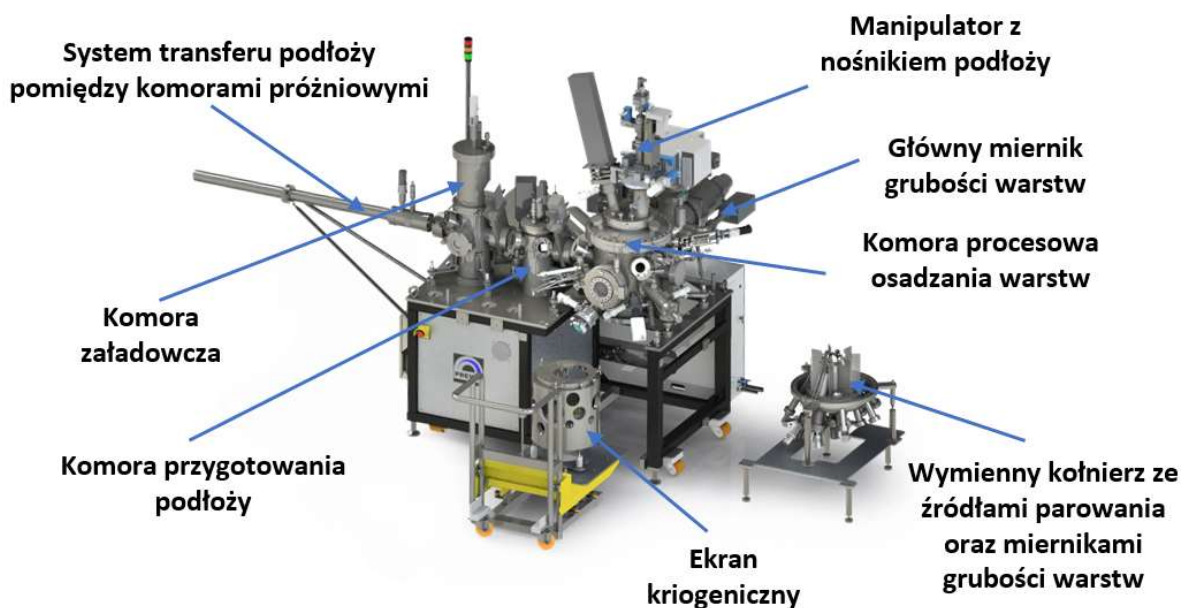
Aby zapewnić powyższą funkcjonalność przyjęto, że w/w modułowy system (instalacja) do osadzania warstw materiałów półprzewodnikowych będzie się składał m.in. z trzech połączonych bezpośrednio ze sobą ale niezależnie pompowanych komór próżniowych, tzn:

- **próżniowej komory załadowniczej (ładowania)** do wprowadzenia do systemu jednocześnie sześciu podłoży oraz do przemieszczania nośników z próbkami pomiędzy pozostałymi komorami próżniowymi instalacji, z wykorzystaniem automatycznego transferu liniowego współpracującego z uchwytami nośników próbek na manipulatorach w pozostałych komorach próżniowych tej instalacji,
- **próżniowej komory przygotowania (oczyszczania) podłoży**, z wykorzystaniem z jednej strony wiązki jonów o dużej mocy i średnicy, a z drugiej - wygrzewania termicznego podłoża w celu nie tylko ewentualnego dodatkowego termicznego usuwania zanieczyszczeń z podłoża, ale przede wszystkim do porządkowania struktury krystalicznej podłoża po jego bombardowaniu jonowym,

- **próżniowej komory procesowej**, do osadzania warstw wybranych półprzewodników głównie metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), na odpowiednio wcześniej oczyszczone podłoże, z wykorzystaniem (komórek efuzyjnych), z jednoczesną kontrolą tego procesu z wykorzystaniem m.in. w/w metody RHEED

## 4.2 Elementy składowe systemu (instalacji)

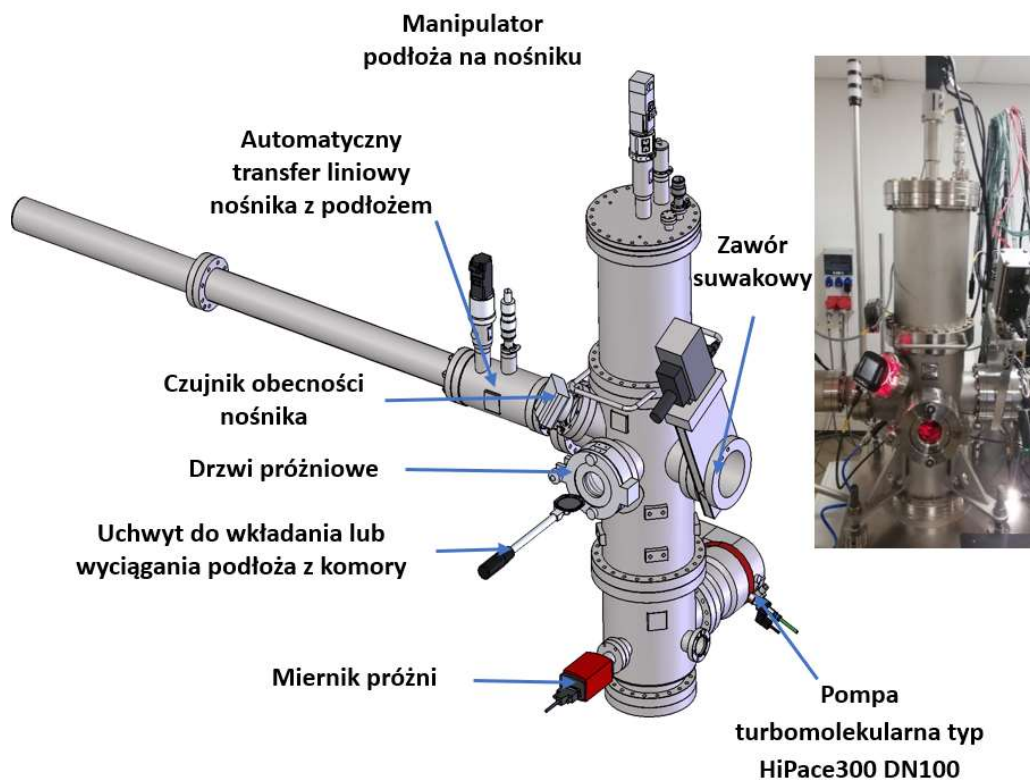
Główne elementy składowe modułowego systemu (instalacji) bardzo wysokiej próżni do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych zestawiono na Rys. 4.1



Rys. 4.1. Modułowy system (instalacja) bardzo wysokiej próżni do osadzania warstw materiałów półprzewodnikowych.

### 4.2.1 Próżniowa komora załadowcza

Jak wspomniano wcześniej, do wprowadzania nośników z podłożem do w/w modułowego systemu (instalacji) bardzo wysokiej próżni do osadzania nanostruktur materiałów półprzewodnikowych służy cylindryczna próżniowa komora załadowcza (ładowania). Jest ona wykonana ze stali chromowo-niklowej (gatunku 1.4301) w formie trzech cylindrów o średnicy 206mm połączonych wzajemnie portami - kołnierzami nośnymi DN 200CF w jej części dolnej i górnej. Ponadto na ściankach bocznych tych cylindrycznych komór rozmieszczono dodatkowo kilka portów (flanszy) w standardzie DN CF o różnych średnicach do podłączenia wybranych elementów jej wyposażenia zewnętrznego oraz wewnętrznego, które pokazano (zestawiono) na Rys. 4.2.



Rys. 4.2. Cylindryczna komora załadowcza z elementami wyposażenia wraz z podłączonym do niej automatycznym transferem liniowym z nośnikami podłoży bezpośrednio współpracującym z wewnętrznym manipulatorem próbki.

Warunki bardzo wysokiej próżni w w/w komorze załadowczej na poziomie  $5 \cdot 10^{-9}$  mbara zapewnia zestaw pompowy składający się z pompy turbomolekularnej HiPace300 DN 100 – Firmy Pfeiffer Vacuum współpracującej z bezolejową śrubową pompą próżni wstępnej pompa SCROLL nXDS6 firmy EDWARDS .

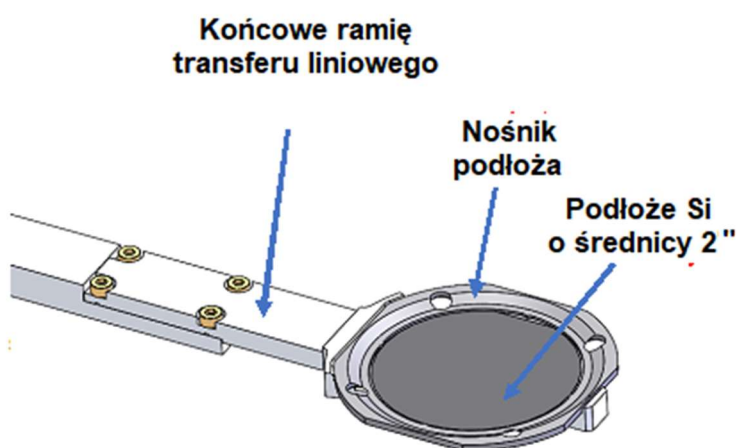
Sterowanie układem pompowym odbywa się za pomocą sterownika PLC zabudowanego w szafie elektrycznej firmy MITSUBISHI ELECTRIC.



Rys. 4.3. Sterownik PLC firmy MITSUBISHI ELECTRIC

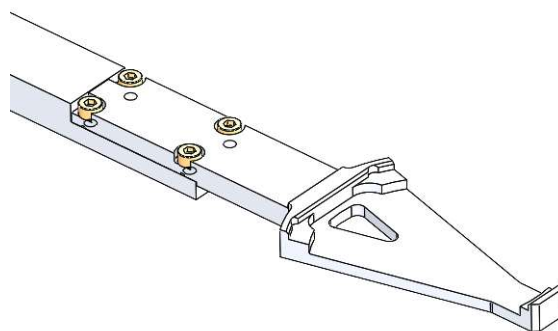
Poziom próżni (ciśnienia całkowitego) w komorze załadowniczej w zakresie  $10^{-9} \div 10^{-2}$  mbara jest kontrolowany próżniomierzem jonizacyjnym wykorzystującym głowicę ITR 91 firmy LEYBOLD.

Istotnym elementem wyposażenia próżniowej komory załadowniczej jest automatyczny transfer liniowy nośników z podłożami, który wykonany jest w formie długiej cylindrycznej komory próżniowej o średnicy 70mm osadzonej na kołnierzu (flanszy) DN63CF dołączonej do bocznej flanszy nośnej środkowej części komory załadowniczej poprzez redukcję z kołnierza 100CF na 63CF, z poruszającym się w jej wnętrzu wzdłuż jej osi metalowym pręcie (ramieniu) ze stali nierdzewnej zakończonym specjalistycznym uchwytem, na którym umieszczany jest standardowy nośnik z materiału o wysokiej temperaturze topnienia, na który można osadzać wybrane podłoża o określonej średnicy, co pokazano schematycznie na Rys.4.3.



Rys. 4.4. Końcowe ramię automatycznego transferu liniowego wraz z podłożem o średnicy 2" osadzonym na specjalistycznym nośniku.

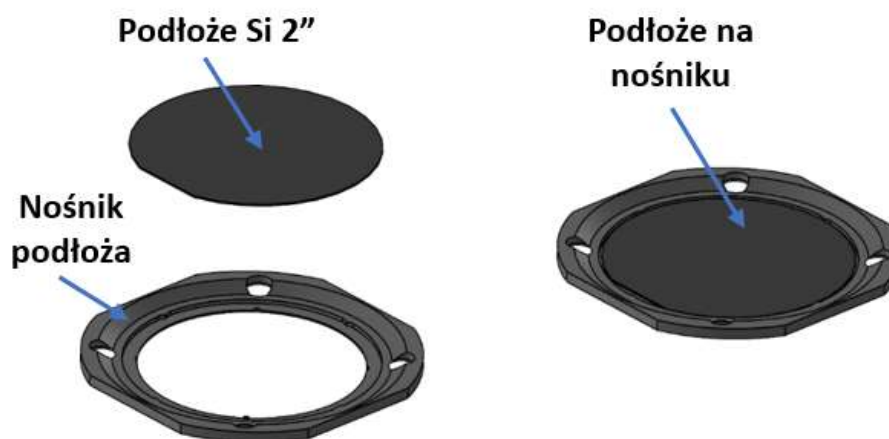
Końcówka ramienia automatycznego transferu liniowego wykonana jest z lekkiego aluminium. Jest to prosty uchwyt pokazany na rysunku Rys. 4.5, na który kładziony jest nośnik umieszczony na jednym z trzech manipulatorów obecnych w każdej z trzech komór. Pozostawienie nośnika odbywa się poprzez ruch w dół manipulatora danej komory, na którym akurat znajduje się nośnik.



Rys. 4.5. Uchwyt na końcu ramienia automatycznego transferu liniowego

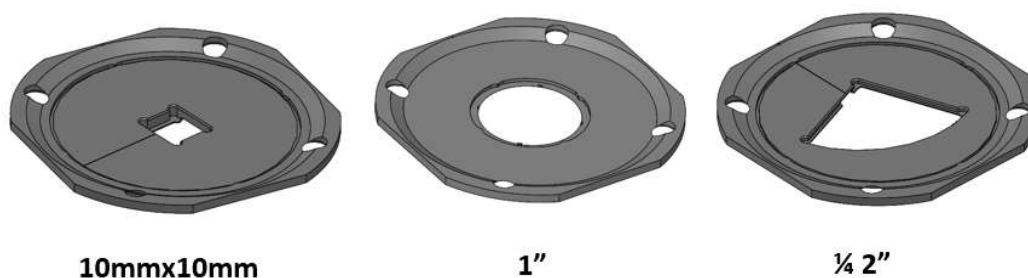


Co kluczowe, jako podłoża do osadzania wybranych materiałów półprzewodnikowych wykorzystano płytki (cienkie dyski) z krzemu Si, o średnicy do 2" powszechnie stosowane we współczesnej elektronice (mikroelektronice), osadzone na specjalistycznym standardowym uchwycie nośnika, jak to pokazano na Rys. 4.6.



Rys. 4.6. Obraz podłoża 2", nośnika oraz podłoża osadzonego na nośniku.

Jednak przy wykorzystywaniu podłoża Si o średnicy mniejszej niż 2" konieczne jest zastosowanie nośników z różnymi charakterystycznymi otworami dla zapewnienia optymalnego procesu wygrzewania podłoża, które zestawiono poniżej na Rys. 4.7.

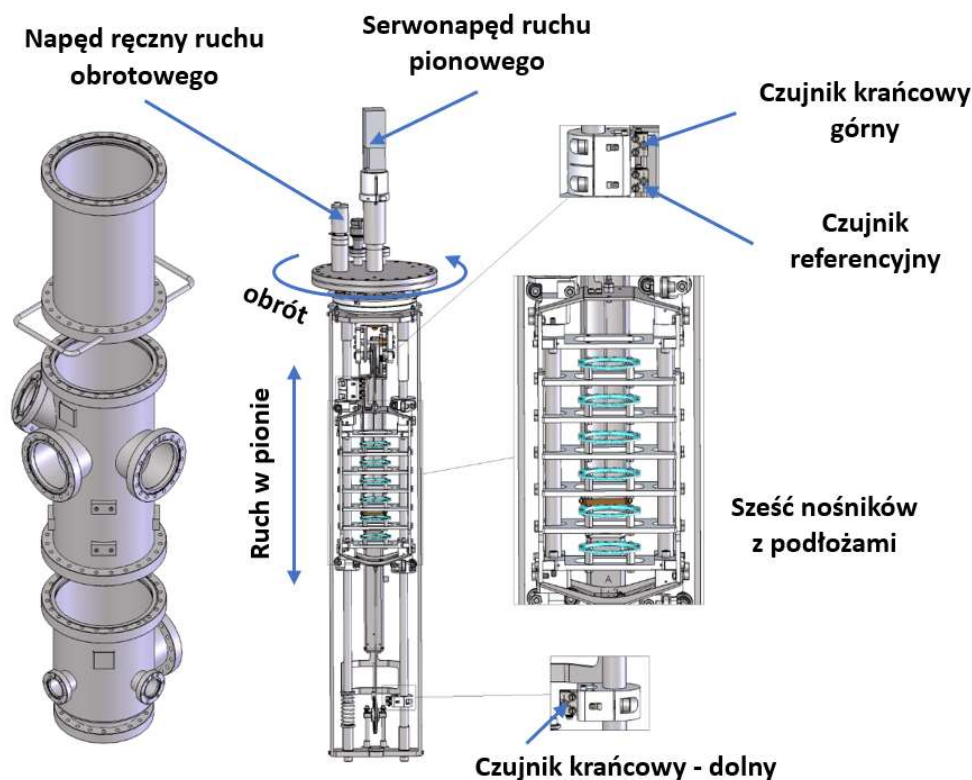


Rys. 4.7. Przykłady nośników dla podłoża o średnicach odpowiednio 10mmx10mm, 1", 0.25 2".

W nawiązaniu do wszystkich informacji powyżej opisany automatyczny transfer liniowy służy do przemieszczania nośników z podłożami z komory załadowniczej do dwóch pozostałych komór próżniowych w/w modułowego systemu (instalacji) do osadzania nanostruktur materiałów półprzewodnikowych, z wykorzystaniem układu sterowania tym procesem z poziomu panelu (HMI – ang. Human Machine Interface), który opisano w dalszej części tego Rozdziału.

W przypadku samej komory załadowniczej umożliwia wprowadzenie nośnika z podłożem na jeden z 6 uchwytów nośników podłoża specjalnie zaprojektowanego i wykonanego w ramach realizacji tego projektu doktorskiego wdrożeniowego tego prototypowego manipulatora, kluczowego elementu wyposażenia próżniowej komory załadowniczej osadzonego na jej górnym kołnierzu (flanszy) DN 200CF, co ilustruje schemat pokazany na Rys. 4.8.

Co kluczowe, kontrolę procedury szybkiego ładowania nośników z podłożami do komory załadowniczej zapewniają drzwi próżniowe z oknem obserwacyjnym, a jej obserwację przez zastosowane okno próżniowe.



Rys. 4.8. Obraz trzech rozdzielnych cylindrycznych części komory załadowniczej wraz z przekrojem manipulatora osadzonego na górnej flanszy nośnej komory, wraz z z uchwytami nośników z podłożami.

Konstrukcja manipulatora umożliwia podnoszenie lub obniżanie wszystkich nośników zawierającymi podłoża za pomocą serwonapędu sterowanego z panelu HMI opisanego szczegółowo w kolejnej części rozdziału, oraz ich manualny obrót o 90° w kierunku drzwi próżniowych, co umożliwia wprowadzenie oraz/lub wyprowadzenie nośników z podłożami z próżniowej komory załadowniczej za pomocą specjalnego uchwytu oraz ich transferowanie (przemieszczanie) do dwóch pozostałych komór próżniowych zestawionej instalacji, bez kontaktu z otoczeniem atmosferycznym, w tym do najbliższej położonej próżniowej komory przygotowania poprzez próżniowy zawór suwakowy (model DN 100CF firmy VAT)

Co istotne, w/w, manipulator jest wyposażony w czujnik obecności nośnika podłoża na poszczególnych pozycjach manipulatora przy pomocy kamery rozpoznającej obraz – typ BANNER IVU2PTGR12 z wyświetlaczem i oświetleniem w barwie czerwonej.

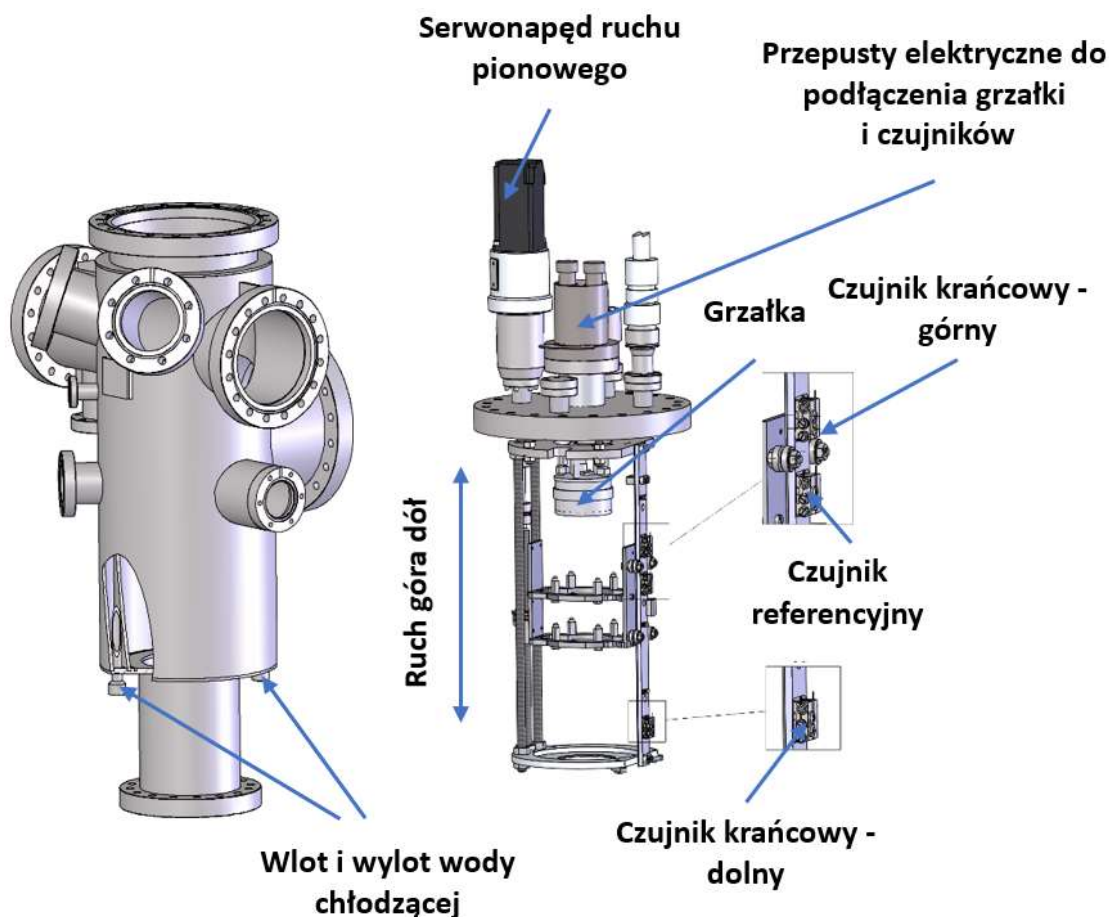
#### 4.2.2 Próżniowa komora przygotowania podłoża

Jak wspomniano wcześniej, do przygotowania (oczyszczania) podłoża Si przed właściwym procesem osadzania na nim warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych służy cylindryczna próżniowa komora przygotowania w kształcie pionowej rury o średnicy 206mm. Jest ona także wykonana ze stali chromowo-niklowej (gatunku 1.4301) i jest zakończona w części dolnej kołnierzem DN 100CF, natomiast w części górnej kołnierzami DN 100CF, oraz jest dodatkowo wyposażona w kilka portów (flanszy) w standardzie DN CF o różnych średnicach do podłączenia elementów jej zewnętrznego oraz wewnętrznego wyposażenia, które pokazano (zestawiono) na Rys. 4.9 i Rys. 4.12. Główny korpus tej komory posiada podwójną ściankę (tzw. płaszcz chłodzenia) do ewentualnego wprowadzania wody chłodzącej w celu zapobieżenia nadmiernemu nagrzewaniu się wnętrza komory w trakcie dodatkowego wygrzewania podłoża po bombardowaniu jonowym.

Warunki bardzo wysokiej suchej próżni w komorze przygotowania podłoża na poziomie  $10^{-10}$  mbara zapewnia system pompowy na bazie pompy turbomolekularnej HiPace 700 firmy PFEIFFER, współpracującej z suchą pompą śrubową próżni wstępnej Scroll nXDS15i firmy Edwards. System pompowy sterowany jest za pomocą sterownika PLC firmy MITHUBSHI ELECTRIC pokazanego na Rys. 4.3. Co kluczowe, w/w automatyczny transfer liniowy umożliwia wprowadzenie nośnika z podłożem na zespół uchwytów specjalnie zaprojektowanego i wykonanego, w ramach realizacji tego projektu doktoratu wdrożeniowego, oryginalnego, prototypowego manipulatora, kluczowego elementu wyposażenia próżniowej komory przygotowania podłoża osadzonego na jej górnym kołnierzu (flanszy) DN 160CF, co ilustruje schemat pokazany na Rys. 4.9. Kontrolę położenia nośnika z podłożem na ramieniu transferu, a następnie na manipulatorze zapewniają odpowiednio dobrane i zamontowane czujniki.

Pokazany wyżej manipulator posiada dwie pozycje nośnika z podłożem, tzn. dolną i górną. Pozycja dolna służy do przemieszczenia podłoża na nośniku w kierunku źródła jonów, natomiast pozycja górna - do przemieszczenia podłoża na nośniku w pobliże grzałki oporowej. Jak to jest widoczne na Rys. 4.9, przemieszczenie podłoża na nośniku w kierunku góra-dół odbywa się za pomocą serwonapędu sterowanego z panelu HMI.

Co istotne, na górnej, głównej flanszy nośnej manipulatora zamontowanych jest kilka niezbędnych przepustów elektrycznych do podłączenia z jednej strony zasilania grzałki, a z drugiej - do podłączenia termopary do pomiaru temperatury oraz czujników położenia a także silnika ruchu pionowego.



Rys. 4.9. Widok ogólny komory przygotowania podłoża oraz przekrój manipulatora osadzonego na górnej flanszy nośnej tej komory, wraz z uchwytami nośników z podłożami.

Co ważne, do pomiaru ciśnienia całkowitego w komorze przygotowania podłoża służą trzy głowice próżniowe:

- głowica próżni wstępnej – model THERMOVAC TTR 91N DN 16KF firmy Leybold do pomiaru próżni w zakresie od ciśnienia atmosferycznego do  $\div 5 \times 10^{-4}$  mbara,
- głowica jonizacyjna - model ITR 91 firmy PFEIFFER do pomiaru próżni w zakresie w zakresie  $10^{-2} \div 10^{-9}$  mbara,
- głowica jonizacyjna typu Bayard-Alperta – firmy Troy-Onic, Inc do pomiaru próżni końcowej aż do wartości  $10^{-11}$  mbara

Głowice mogą współpracować m.in. z wielokanałowym kontrolerem próżni MG15 (Multi Gauge Controller) firmy PREVAC, którego widok pokazano Rys. 4.10.



Rys. 4.10. Widok wielokanałowego kontrolera próżni MG15

Jest on w stanie obsłużyć cztery czujniki (głowice) aktywne oraz do trzy czujniki (głowice) pasywne i może być zdalnie sterowany poprzez dostępne interfejsy z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania. Urządzenie to jest ponadto wyposażone w funkcję auto-zapisu (zapisuje parametry, oraz ustawienia wstępne i automatycznie je wykorzystuje po ponownym uruchomieniu).

Główne możliwości kontrolera próżni MG15 to:

- zakres pomiarowy od ciśnienia atmosferycznego do próżni na poziomie  $2 \times 10^{-12}$  mbara
- filtracją szumów pomiarowych (poziom niski, średni, wysoki)
- wybór jednostek ciśnienia: mbar, Torr, Pascal, psia
- współpraca z prawie wszystkimi dostępnymi na rynku głowicami Bayarda-Alperta
- odgazowanie głowic Bayarda-Alperta z ograniczeniem mocy i czasu przed przegrzaniem,
- samoidentyfikacja aktywnych mierników
- moduł wykreślenia zależności ciśnienia w czasie, w tym trendów zmiany
- nazwy kanałów mogą być zdefiniowane przez użytkownika, przy czym
- 10 indywidualnie programowalnych nastaw z funkcjami progowymi i histerezy
- dostępność wersji Black Box (opcja) - bez wyświetlacza TFT 7".

Niezależnie od w/w próżniomierzy do pomiaru ciśnienia całkowitego komora przygotowania podłoża jest też wyposażona dodatkowo w analizator gazów resztkowych RGA100 firmy Stanford (USA), do kontroli składu gazów resztkowych w zakresie mas  $1 \div 100$  amu, którego głowica pomiarowa wraz z oprzyrządowaniem elektronicznym jest osadzona bezpośrednio na jednej z flanszy bocznych DN 40CF.

Co kluczowe, komora przygotowania podłoża służąca do oczyszczania podłoży metodą bombardowania wiązką jonów jest wyposażona w komercyjne działo jonowe - model KDC40 firmy Kaufman & Robinson (USA), osadzone w dolnej części komory na dolnym kołnierzu DNCF100. Jego podstawowe parametry pracy zestawiono w Tabeli 4.1.

**Tabela 4.1**

Główne parametry źródła jonów KDC40

<b>Maksymalne natężenie prądu</b>	120 mA
<b>Zakres napięcia pracy</b>	100-1200 V
<b>Moc wyładowania</b>	100 W
<b>Zakres przepływu gazu roboczego Ar</b>	2-10 sccm
<b>Średnica wychodzącej wiązki jonowej z optyką rozbieżną</b>	do 40 mm

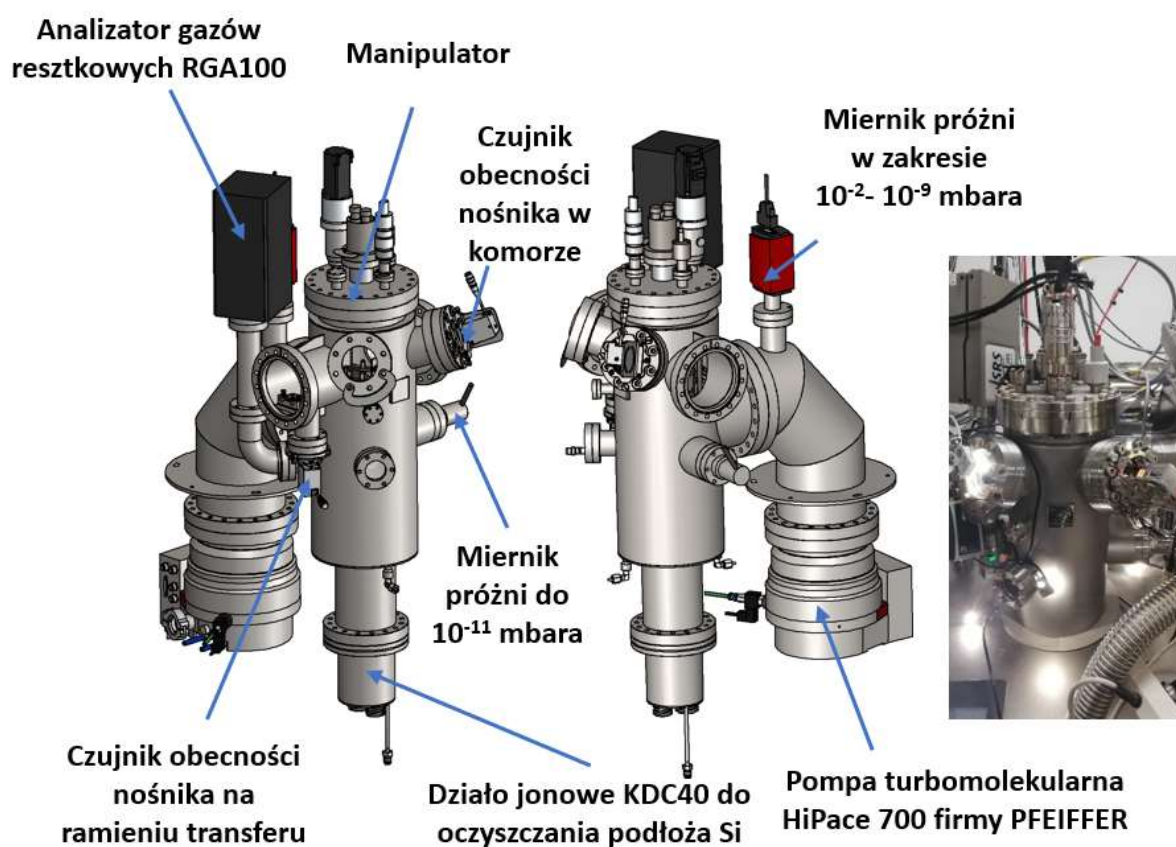
Co ważne, komercyjne działo jonowe KDC40 współpracuje z kontrolerem firmy KRI® Kaufman & Robinson (USA), który zapewnia z jednej strony możliwość formowania wiązki jonowej o odpowiedniej kolimacji, a z drugiej - możliwość neutralizacji ładunku generowanego na powierzchni bombardowanego podłoża Si. Jego fotografię pokazano na Rys. 4.11



Rys. 4.11. Widok kontrolera pracy działła jonowego KDC40.

Zastosowane komercyjne działo jonowe KDC40 umożliwia oczyszczanie podłoża Si wiązką jonów o dużej mocy (100 W) i o szerokiej średnicy (do 50 mm). W trakcie tego procesu odległość źródła jonów od oczyszczanego podłoża Si wynosi 15 cm w celu zapewnienia jak najlepszej jednorodności trawionej jonowo powierzchni. Co istotne, bezpośrednio po bombardowaniu jonowym podłoża Si jest zwykle dodatkowo wygrzewane do temperatury 1000 °C w celu dodatkowego termicznego usunięcia niepożądanych zanieczyszczeń z podłoża, ale przede wszystkim w celu uporządkowania struktury krystalicznej podłoża po jego bombardowaniu (czyszczeniu) jonowym.

Wszystkie opisane wyżej elementy wyposażenia próżniowej komora przygotowania podłoża pokazano (zestawiono) dodatkowo na Rys. 4.12.

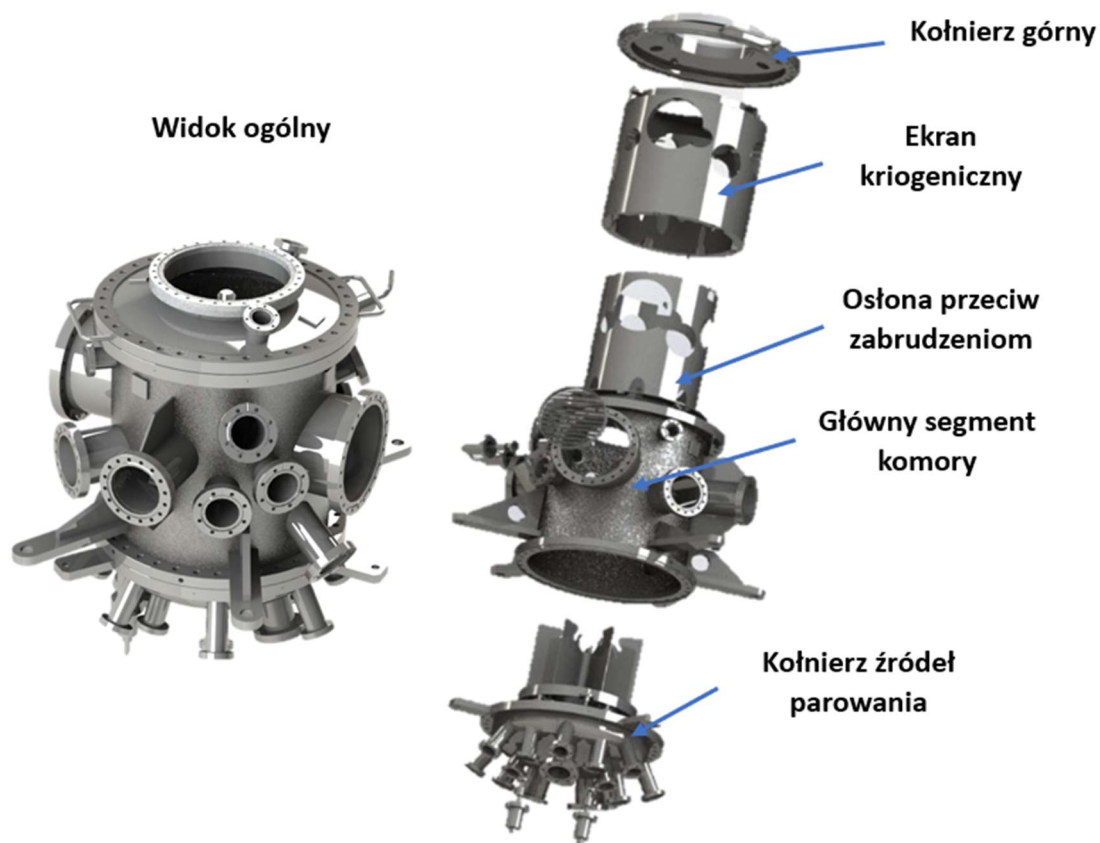


Rys. 4.12. Widok ogólny komory przygotowania podłoża z wybranymi elementami jej wyposażenia (dwa ujęcia), oraz jej fotografia.

W ramach niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego wykonano testy równomierności (chropowatości) powierzchni podłoża Si bombardowanej (oczyszczanej) jonowo, a ich wyniki zostały opisane dokładnie w następnym Rozdziale niniejszej rozprawy.

### 4.2.3 Próżniowa komora procesowa osadzania warstw

Jak wspomniano wcześniej sam proces osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych w warunkach ultra wysokiej próżni na wcześniej odpowiednio przygotowane (oczyszczone) podłoże, z wykorzystaniem metody epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), realizowany jest w próżniowej komorze procesowej (MBE). Jest ona wykonana ze stali chromowo-niklowej (gatunku 1.4301) w formie cylindrycznej składającej się z szeregu połączonych ze sobą elementów, co ilustrują obrazy pokazane na Rys. 4.13.



Rys. 4.13 . Widok ogólny oraz zespół elementów składowych próżniowej komory procesowej

Główny segment komory to cylinder o średnicy OD450 mm, do którego dospawano odpowiednio z góry i dołu dwa łączeniowe kołnierze o średnicy OD520. Z kolei na walcowej powierzchni głównego segmentu wspawano szereg kołnierzy typu DNCF o różnych średnicach ułożonych w odpowiedniej geometrii.

Do górnego kołnierza łączeniowego głównego segmentu komory dołączony jest kołnierz redukcyjny z rozmiaru OD520 na standard DN 200CF do zamontowania głównego manipulatora, na którym umieszczony jest nośnik z podłożem. Z kolei do dolnego kołnierza łączeniowego głównego segmentu dołączona jest wymienna flansa ze źródłami parowania.



W podstawowej wersji komory procesowej flaszka źródeł parowania jest wyposażona w:

- siedem portów do zamontowania siedmiu źródeł parowania (np. komórek efuzyjnych), wśród nich to pięć portów DN 40CF oraz dwa porty DN 63CF,
- siedem portów do zamontowania wag kwarcowych do pomiaru grubości parowanej warstwy w trakcie procesu niezależnie dla każdego źródła par,
- jeden port umieszczony w osi komory do zamontowania pirometru do pomiaru temperatury podłoża,
- ekran kriogeniczny, który zapobiega wzajemnej kontaminacji źródeł parowania.

Należy w tym miejscu podkreślić, że opisany wyżej wymienny kołnierz źródeł parowania (komórek efuzyjnych) może być zastąpiony kołnierzem wyposażonym w inne źródła parowania np. takie jak magnetron (do rozpylania jonowego), źródło par z wygrzewaniem bezpośrednim w formie tzw. "łódki", a także z odparowaniem wiązką elektronową, które mogą być zastosowane do osadzania cienkich warstw innych wybranych materiałów. Co kluczowe, próżniowa komora procesowa oprócz manipulatora z nośnikami podłoży montowanego na górnej flanszy nośnej oraz flanszy źródeł parowania osadzonej na dolnej flanszy nośnej, posiada w swojej części cylindrycznej szereg kołnierzy, do których zamontowano następujące elementy jej wyposażenia:

- kołnierz DN 200CF do podłączenia rozdzielacza, do którego zamontowane są: pompa jonowa typ 400L (CV) 400 l/s DN 160CF firmy Gamma Vacuum z zaworem suwakowym (model 160CF firmy VAT, pompa kriogeniczna - model CP-8 firmy SHI Cryogenics Group, oraz tytanowa pompa sublimacyjna produkowanej w firmie PREVAC sp. z o. o.,
- kołnierz DN 200CF do podłączenia drzwi próżniowych wymiennych z oknem optycznym w standardzie DN 200CF,
- kołnierz DN 63CF do podłączenia sterowanej pneumatycznie przysłony podłoża,
- kołnierz DN 100CF do zamontowania ekranu do detekcji obrazów w metodzie dyfrakcji odbiciowej elektronów wysokiej energii (RHEED) firmy STAIB Instruments,
- kołnierz DN 63CF do zamontowania źródła elektronów 15kV - model RHEED 15 firmy STAIB Instruments,
- kołnierz DN 40CF do zamontowania referencyjnej wagi kwarcowej wraz z automatycznym manipulatorem umożliwiającym wsuwanie i wysuwanie wagi w miejsce podłoża,
- kołnierze DN 40CF do zamontowania dwóch głowic próżniowych: ITR 90 firmy Leybold oraz Bayard-Alpert firmy Troy-Onic, Inc. ,
- kołnierz DN 40CF do zamontowania głowicy analizatora gazów resztkowych RGA100 firmy Stanford SRS o zakresie analizowanych mas  $1 \div 100$  amu
- Kołnierz DN 100CF do połączenia komory procesowej z komora przygotowawczą,
- Kołnierz DN 100CF do połączenia systemu z innymi elementami systemu (instalacji) lub do zamontowania dodatkowego systemu pompowego na bazie pomp turbomolekularnych.

Warunki bardzo wysokiej suchej różni w komorze procesowej osadzania warstw na poziomie poniżej  $10^{-10}$  mbara zapewnia zestaw następujących systemów pompowych:

- zestaw turbomolekularny na bazie pomp turbomolekularnych HiPace 700 oraz HiSpace 80 firmy PFEIFER, współpracujących z suchymi pompami śrubowymi próżni wstępnej Scroll nXDS15i firmy Edwards
- pompa jonowa (jonowo-sorpcyjna) typ 400L (CV) 400 l/s DN 160CF firmy Gamma Vacuum
- pompa tytanowo-sublimacyjna TSP produkowanej w firmie PREVAC sp. z o. o.
- pompa kriogeniczna - model CP-8 firmy SHI Cryogenics Group

Do sterowania pompą jonową typ 400L (CV) 400 l/s DN 160CF firmy Gamma Vacuum wykorzystywany jest zasilacz DIGITEL QPC firmy GAMMA VACUUM (USA), którego widok pokazano na Rys. 4.14.



Rys. 4.14. Widok zasilacza pompy jonowej DIGITEL QPC firmy GAMMA VACUUM.

Zapewnia on możliwość zasilania do czterech pomp jonowych o prędkości pompowania większych niż 100 l/s, przy natężeniu prądu na poziomie 125 mA (125 W), z możliwością zdalnej obsługi poprzez standardową komunikację Ethernet, szeregową, lub opcjonalnie - Profibus.

Z kolei do sterowania pompą tytanowo-sublimacyjną TSP firmy PREVAC jest wykorzystywany zasilacz TSP03-PS firmy PREVAC, którego widok pokazano na Rys. 4.15.



Rys. 4.15. Widok zasilacza pompy tytanowo sublimacyjnej TSP03-PS firmy PREVAC.

Zasilacz TSP03-PS pracuje przy stałym prądzie żarzenia i charakteryzuje się wysoką wydajnością do 92%. W zależności od wersji urządzenie może być skonfigurowane do zasilania pojedynczej pompy lub dwóch pomp na zmianę. Zastosowany nowy design obudowy poprawia efektywność przestrzenną, ponieważ TSP04 zajmuje tylko 2HU. Co ważne, urządzeniem można zdalnie sterować za pomocą interfejsów RS232/485 lub Ethernet. Urządzenie to jest też wyposażone w funkcję auto-zapisu (zapisuje parametry, ustawienia wstępne i automatycznie je stosuje po ponownym uruchomieniu).

Pomiar temperatury w pompie kriogenicznej, w zakresie temperatur 1.4K ÷ 800K, z wykorzystaniem interfejsu szeregowego oraz interfejsu Ethernet, które zapewniają jego zdalną obsługę. Widok monitora SCM10 pokazano Rys. 4.16



Rys. 4.16. Monitor temperatury kriogenicznej SCM10 firmy Scientific Instruments Inc.

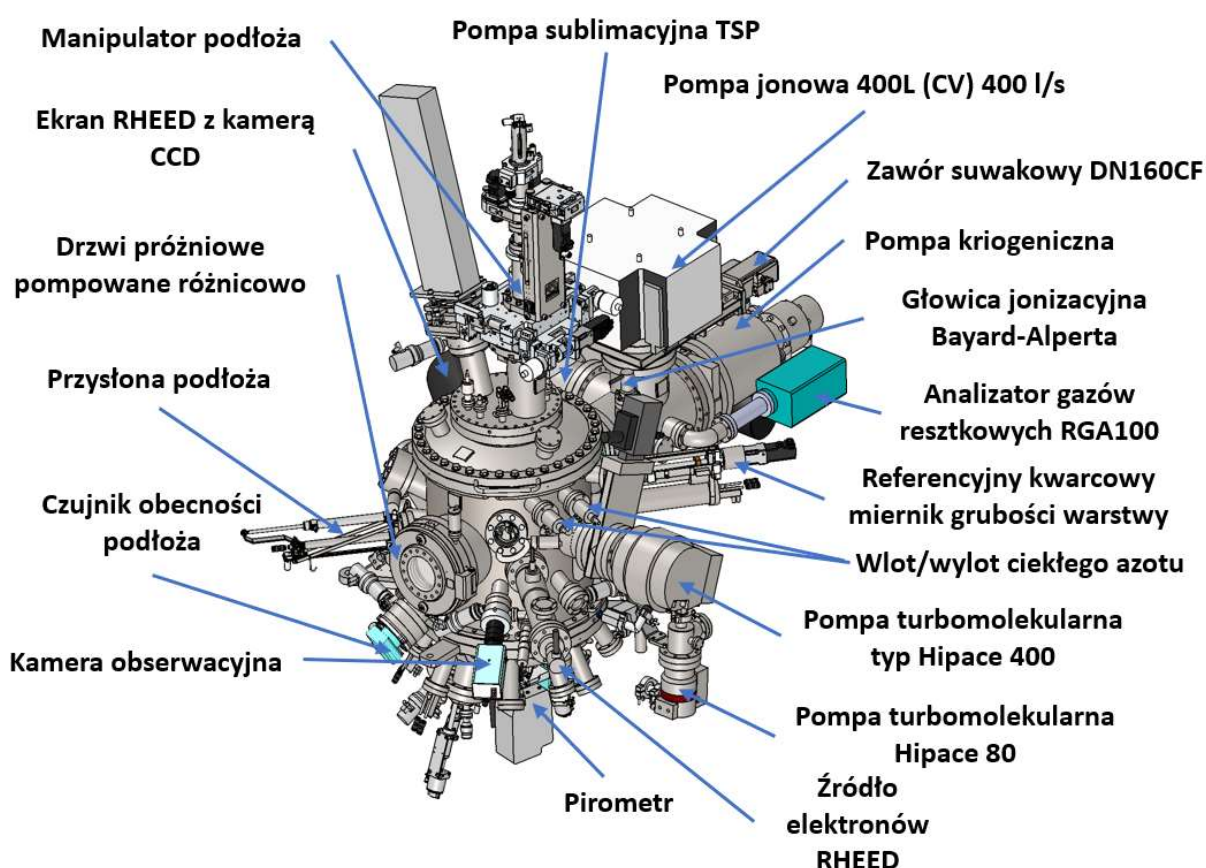
Co również ważne, w środkowej części głównego segmentu komory procesowej, jest jeszcze m.in. ekran kriogeniczny (osłona) do chłodzenia przestrzeni wewnętrznej przez wprowadzenie ciekłego azotu N<sub>2</sub>, który pełni rolę dodatkowej pompy próżniowej obniżającej ciśnienie komory procesowej.

Ponadto w komorze procesowej zainstalowany jest dodatkowy ekran pełniący rolę zabezpieczenia (dodatkowej osłony mechanicznej) przed niekontrolowanymi zabrudzeniami, które mogą się pojawić w trakcie samego procesu osadzania, którą można stosunkowo łatwo wyciągnąć w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń.

Poza wymienionymi i opisanymi skrótowo wcześniej portami próżniowa komora procesowa posiada szereg dodatkowych portów, na których zamontowane są okna próżniowe z warstwą ołowiową do obserwacji procesów zachodzących w jej wnętrzu oraz dodatkowo przysłona pneumatyczną w celu zabezpieczenia okien przed zaparowaniem. Warstwa ołowiowa na oknach próżniowych jest konieczna ze względu na to, że zastosowane źródło elektronów dużej mocy dla metody RHEED emituje szkodliwe promieniowanie elektromagnetyczne.

Co kluczowe, wszystkie w/w porty ułożone są w próżniowej komorze procesowej w odpowiedniej geometrii tak żeby możliwe było nanoszenie cienkich warstw, ich kontrola oraz wytworzenie odpowiedniego poziomu próżni.

Ogólny widok próżniowej komory procesowej wraz z głównymi elementami jej wyposażenia pokazano na Rys. 4.17.

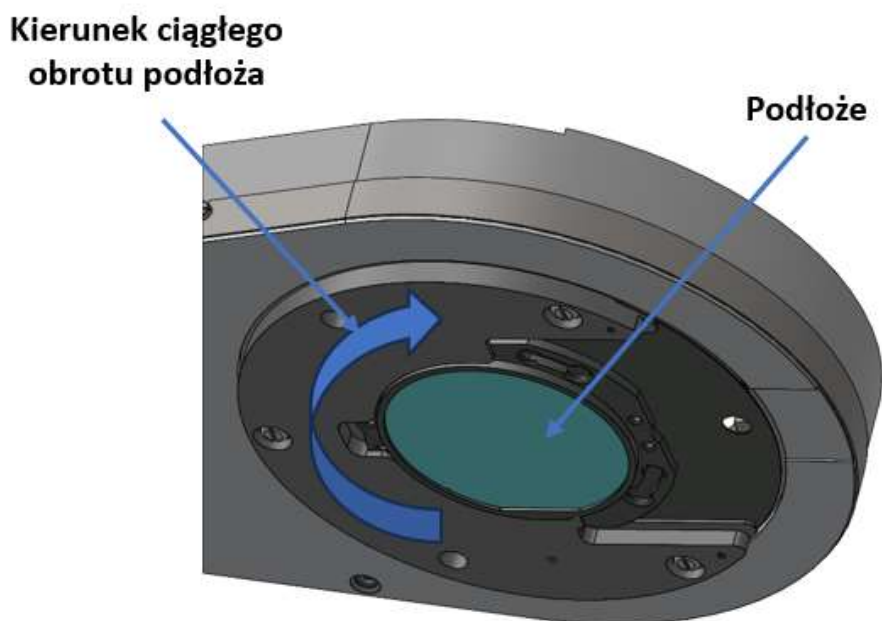


Rys. 4.17. Próżniowa komora procesowa wraz z głównymi elementami jej wyposażenia.

Co ważne, główne elementy wyposażenia (oprzyrządowania) próżniowej komory procesowej opisano szczegółowo poniżej w kolejnych fragmentach tego podrozdziału.

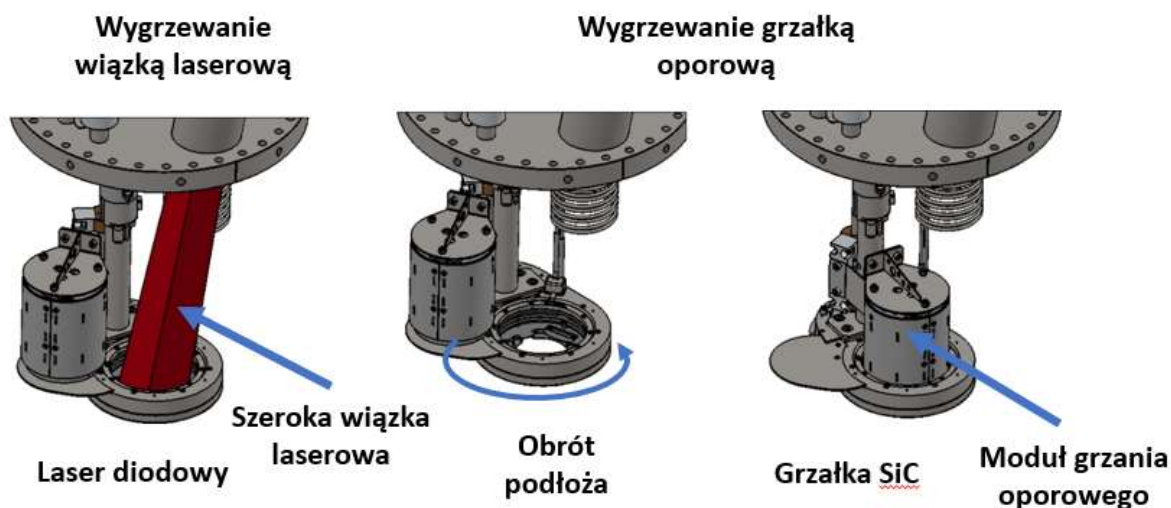
#### 4.2.4 Innowacyjny, oryginalny manipulator podłoża

Podobnie jak w przypadku komory załadowniczej, w próżniowej komorze procesowej wykorzystuje się zaprojektowany i wykonany, w ramach realizacji tego projektu doktoratu wdrożeniowego, oryginalny prototypowy manipulator z nośnikiem podłoża do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych w warunkach bardzo wysokiej próżni. Charakteryzuje się on zdolnością m.in. do przechwytywania nośnika z podłożem, na którym osadzany jest materiał, jego przemieszczania w przestrzeni komory próżniowej w trzech kierunkach – wzdłuż osi ( $X = \pm 12,5$  mm,  $Y = \pm 12,5$  mm, oraz  $Z = 150$  mm) a także do ciągłego obrotu wokół osi prostopadłej do nośnika z podłożem. Jest to możliwe dzięki innowacyjnej konstrukcji stacji przechwytywającej, do której nośnik z podłożem wsuwany jest od dołu, podczas gdy od góry można było umieścić dodatkowo moduł grzania oporowego podłoża oraz umożliwić grzanie podłoża z wykorzystaniem szerokiej wiązki lasera. Stacja przechwytywająca nośnik z podłożem przedstawiona została na Rys. 4.18



Rys. 4.18. Stacja przechwytywająca manipulatora z nośnikiem i podłożem.

W nawiązaniu do informacji powyżej należy podkreślić w tym miejscu, że zastosowana szeroka wiązka lasera umożliwia podgrzanie podłoża do temperatury 920 °C natomiast moduł grzania oporowego umożliwia podgrzanie podłoża do temperatury 1200 °C w trakcie obrotu, co jest możliwe dzięki zastosowaniu mechanizmu umożliwiającemu wysunięcie się modułu grzania oporowego z nad podłoża w celu uruchomienia grzania laserowego. Rozwiązania konstrukcyjne wygrzewania oporowego i laserowego podłoża przedstawiono na Rys. 4.19



Rys. 4.19. Dwie możliwości wygrzewania podłoża na nośniku manipulatora.

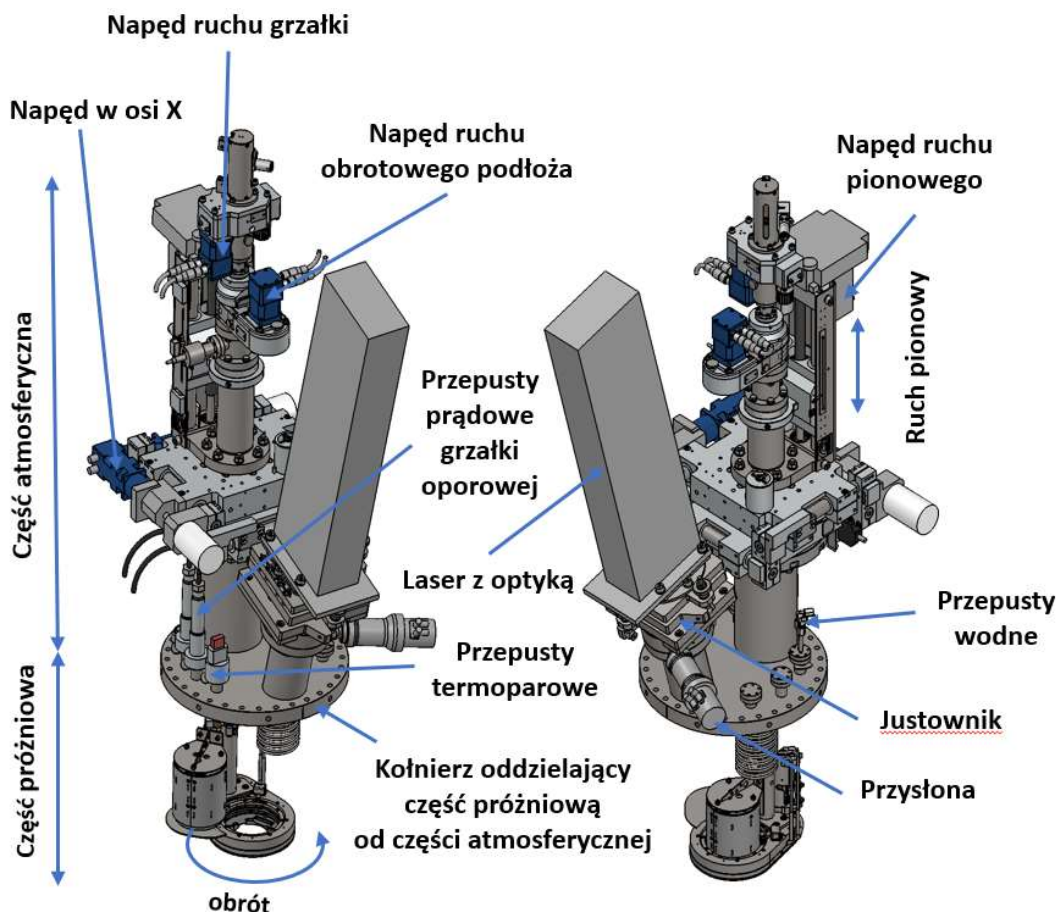
Co ważne, zastosowanie szerokiej wiązki laserowej umożliwia równomierne podgrzanie podłoża o średnicy 2" w bardzo krótkim czasie rzędu kilku sekund do temperatury 920°C. Bardzo dużą zaletą takiego sposobu wygrzewania podłoża jest również brak zewnętrznego pola magnetycznego, które pojawia się zawsze podczas grzania oporowego podłoża w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez element oporowy.

W nawiązaniu do informacji powyżej do wygrzewania laserowego podłoża wykorzystuje się laser diodowy o mocy 950 W i długości fali 808 nm – model Vertical Homogenizer, Water-Cooled Diode Laser Stack firmy DILAS (The diode laser company), z odpowiednim układem soczewkowym jest zamocowany na kołnierzu DN 63CF wspawanym pod kątem 15 stopni do głównego kołnierza DN 250CF manipulatora co zapewnia uzyskanie równomiernej szerokiej wiązki światła.

Ponadto, co również jest istotne, pomiędzy kołnierzem DN 63CF, a laserem zamontowano okno próżniowe ze szkłem przepuszczającym długość fali lasera 808 nm, przylonę sterowaną pneumatycznie zamocowaną na dwunożowym kołnierzu DN 63CF oraz element nastawczy wiązki lasera tzw. justownik, który ma możliwość kąтового odchylenia wiązki lasera w zakresie  $\pm 3^\circ$  naprowadzając ją na środek podłoża.

Następną kluczową informacją jest to, że opracowany manipulator jest sterowany przez serwonapędy, dzięki czemu ma możliwość pracy w trybie w pełni zautomatyzowanym. Jego konstrukcję szczegółowo pokazano na Rys. 4.20.

Jak widać na powyższym obrazie, konstrukcję manipulatora można podzielić na dwie części, tzn. na jego części atmosferyczną oraz część próżniową, które rozdziela kołnierz DN 250CF.



Rys. 4.20. Widok szczegółowy manipulatora z nośnikami podłoża.

Po stronie atmosferycznej znajduje się port z kołnierzem DN 100CF wspawany prostopadle do kołnierza DN 250CF. Na tymże kołnierzu zamontowano także moduł translacji (przesuwania) nośnika z podłożem w kierunkach X, Y, Z w połączeniu z obrotem w dwóch kierunkach R1, R2 oraz kołnierz DN 63CF, wspawany pod kątem 15°, wyposażony w laser diodowy i wszystkie opisane wcześniej elementy pośrednie.

Na głównym kołnierzu DN 250CF manipulatora zainstalowane są niezbędne przepusty elektryczne do współpracy z elementami wyposażenia wewnętrznego, tzn.:

- przepusty prądowe do zasilania grzałki odporowej,
- przepusty termoparowe do pomiaru temperatury grzałki odporowej.

Na tym głównym kołnierzu DN 250CF manipulatora są również dodatkowo wspawane cylindryczne kanały wodne do chłodzenia stacji odbiorczej podczas grzania, aby zapobiec nadmiernemu jej nagrzewaniu.

#### 4.2.5 Laser diodowy do wygrzewania podłoża

Jak wspomniano wcześniej, innowacyjny manipulator podłoża jest wyposażony opisany wcześniej laser diodowy firmy DILAS - The diode laser company, pokazany na

Rys. 4.21, o następujących parametrach użytkowych:

- moc wyjściowa 950 W
- długość fali 808 nm
- wymiary wiązki jednorodnej w odległości 62mm od optyki formującej 12x12mm
- Jednorodność definiowana jako :

$$1 - (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min}) > 90\%$$

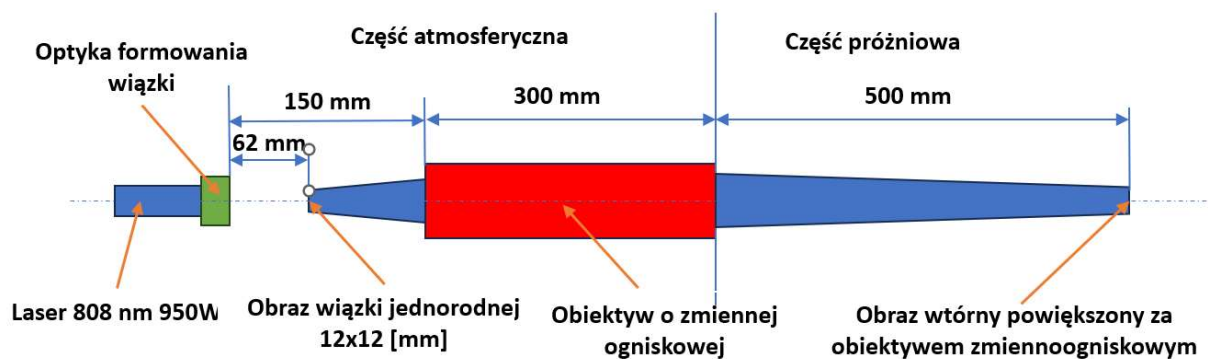
gdzie: I - Intensywność wiązki laserowej



Rys. 4.21. Widok lasera diodowego - Vertical Homogenizer Water-Cooled Diode Laser Stack firmy DILAS The diode laser company

Co istotne, na potrzeby innowacyjnego manipulatora podłoża, w ramach realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego, została opracowana przez firmę Eurotek International Sp. z o.o. specjalna optyka transformująca jednorodną wiązkę 12x12mm (62mm od lasera) do wiązki 50x50 mm na odległości 500 mm od lasera, z użyciem obiektywu o zmiennej ogniskowej. Schemat działania takiego układu przedstawia Rys. 4.22.





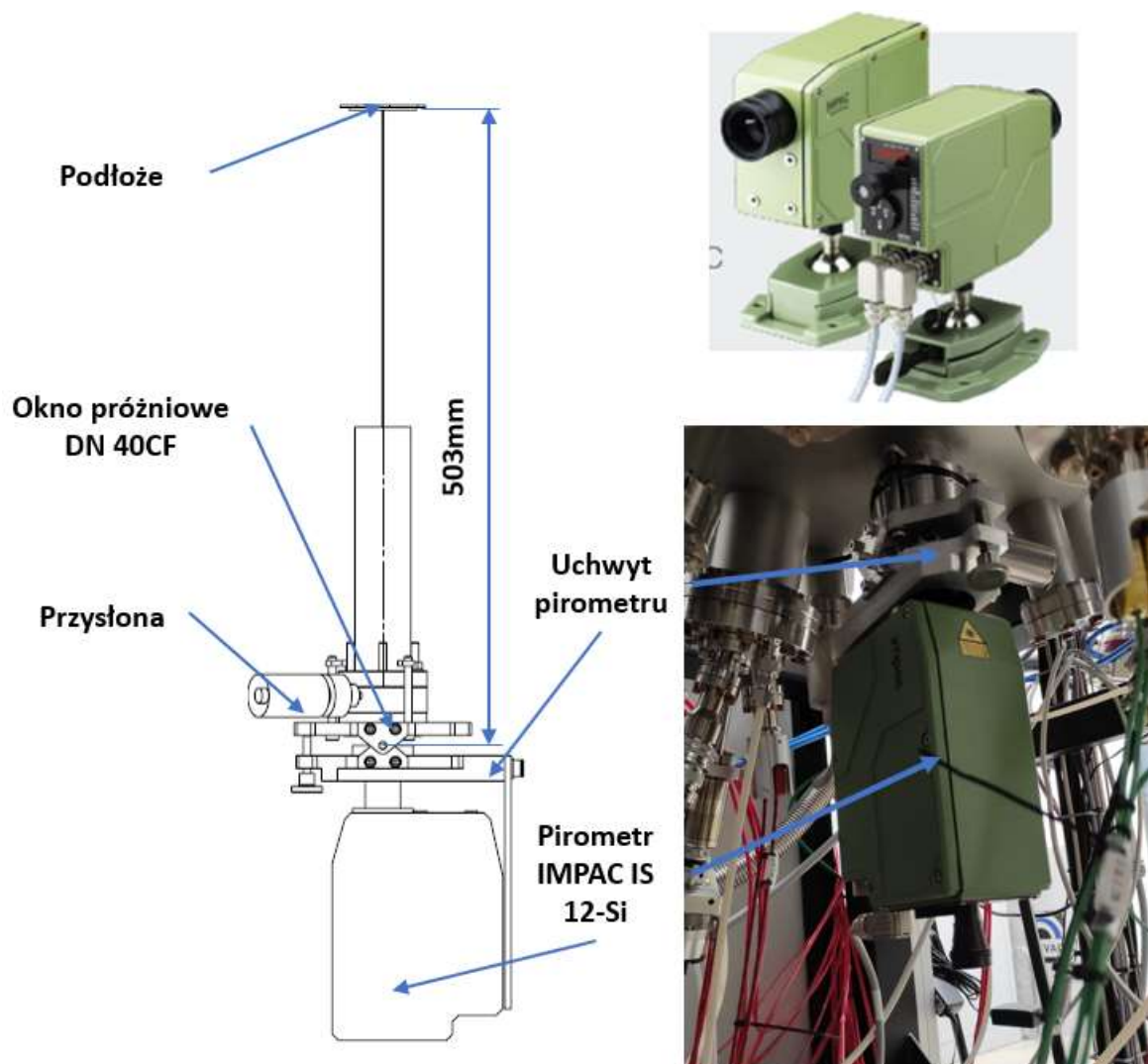
Rys. 4.22. Schemat działania układu grzania podłoża zastosowanym laserem diodowym.

#### 4.2.6 Układ pomiaru temperatury podłoża

W opracowanym i wykonanym w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego systemie bardzo wysokiej próżni do osadzania w próżniowej komorze procesowej wybranych materiałów półprzewodnikowych na wcześniej, odpowiednio przygotowanym podłożu do pomiaru jego temperatury w trakcie m.in. samego osadzania zastosowano dwa podejścia zależne od sposobu użytego źródła grzania.

W przypadku grzania podłoża za pomocą szerokiej wiązki lasera pomiar temperatury podłoża Si jest możliwy tylko przy użyciu zamontowanego od dołu komory pirometru - model IMPAC IS 12-Si firmy Advanced Energy, działającym w przedziale widmowym podczerwieni w zakresie  $0.7 \div 1,1 \mu\text{m}$ , posiadającym obiektyw zmiennoogniskowy  $385 \div 1126 \text{ mm}$  i pozwalającym na pomiar temperatury podłoża Si w przedziale  $400 \div 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pirometr ten jest zamontowany od spodu komory procesowej na specjalnie do tego celu wykonanym porcie 40CF zaopatrzonym w odpowiednie okno próżniowe, które ma przepuszczalność optyczną w identycznym przedziale widmowym jak sam pirometr, przystosowaną oraz specjalnie skonstruowany i wykonany na potrzeby tego projektu wdrożeniowego uchwyt, który umożliwi precyzyjne przemieszczanie wiązki pirometru wzdłuż trzech osi podłoża umieszczonych co  $60^\circ$ , przy czym odległość soczewki pirometru do podłoża wynosi  $503 \text{ mm}$ .

Schemat układu pomiaru temperatury podłoża Si pirometrem, oraz fotografię pirometru zamontowanego w systemie, a także jego układ detekcji sygnału IMPAC IS 12-Si firmy Advanced Energy (USA), pokazano na Rys. 4.23.

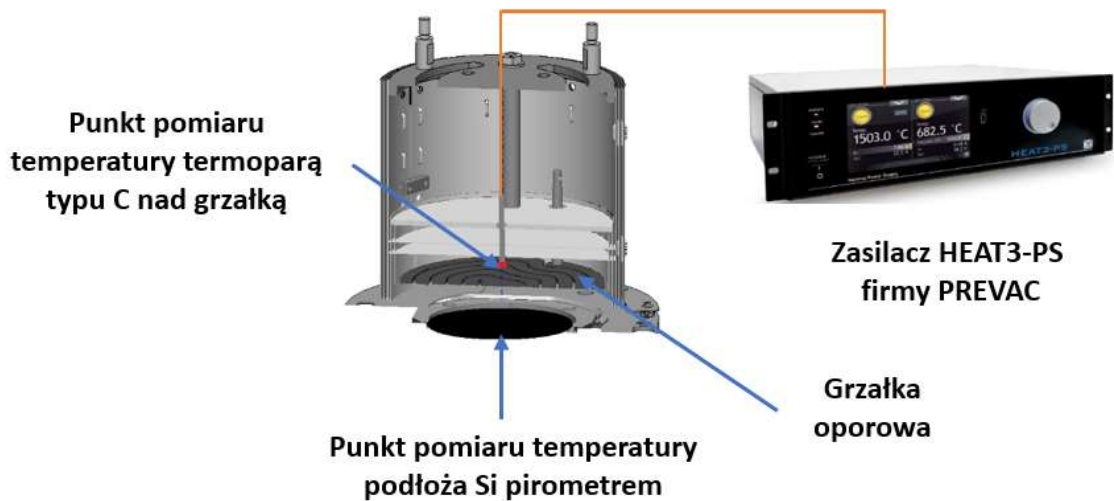


Rys. 4.23. Schemat układu pomiaru temperatury podłoża Si pirometrem na kołnierzu nośnym komory, jego lokalizacja w komorze próżniowej, oraz widok oprzyrządowania (detektora) pirometr IMPAC IS12-Si firmy Advanced Energy (USA).

Układ ten jest z jednej strony przystosowany do pomiaru temperatury podłoża Si w celu precyzyjnej kalibracji termopary znajdującej się nad grzałką, a z drugiej - do niezależnego sprawdzenia równomierności temperatury wygrzewania podłoża Si zarówno przy użyciu grzałki odporowej jak i szerokiej wiązki laserowej

Z kolei w przypadku grzania podłoża Si za pomocą modułu grzałki odporowej pomiar temperatury jest możliwy zarówno za pomocą pirometru, jak to opisano powyżej, ale również przy pomocy termopary typu C, której sygnał napięciowy odczytywany jest za pomocą zasilacza HEAT3-PS firmy PREVAC sp z o.o. umieszczonego w szafie sterowniczej opisanego w dalszej części rozprawy. Parametry temperatury mogą być również odczytywane w oprogramowaniu Syntesium.

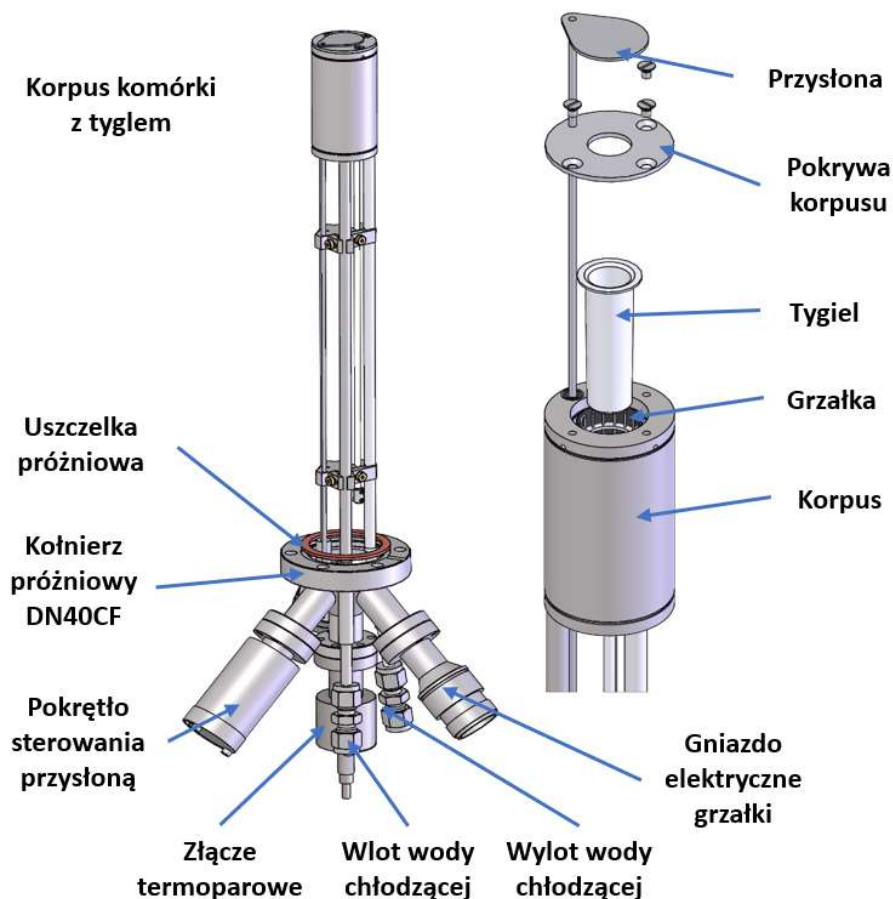
Jak to widać na schemacie pokazanym na Rys. 4.24. termopara w module grzejnym jest umieszczona nad grzałką oporową w takiej samej odległości jak podłoże pod grzałką, które może być podgrzewane z wykorzystaniem opisanego w dalszej części rozprawy zasilacza HEAT3-PS firmy PREVAC. Założono, że temperatura nad grzałką jest zbliżona do temperatury pod grzałką, gdzie umieszczone jest samo podłoże.



Rys. 4.24. Schemat pomiaru temperatury podłoża Si termoparą, wraz z zasilaczem HEAT-PS do wygrzewania tego podłoża.

#### 4.2.7 Niskotemperaturowa komórka efuzyjna - model EF40LT1

W ramach realizacji niniejszego projektu wdrożeniowego dotyczącego opracowania oraz wykonania modułowego systemu do osadzania warstw półprzewodnikowych, po dogłębnej analizie dostępnej literatury dotyczącej budowy typowych komórek efuzyjnych, zwłaszcza pracy przeglądowej [23], [22] bazując na doświadczeniach własnych firmy PREVAC w tym zakresie, zaprojektowano i wykonano prototyp niskotemperaturowej komórki efuzyjnej jako źródła par dla materiałów o wysokiej prężności par już przy niskiej temperaturze topnienia, np. As, In, Sb, Ba i Bi. Jej konstrukcję, z głównymi elementami składowymi, pokazano Rys. 4.25.

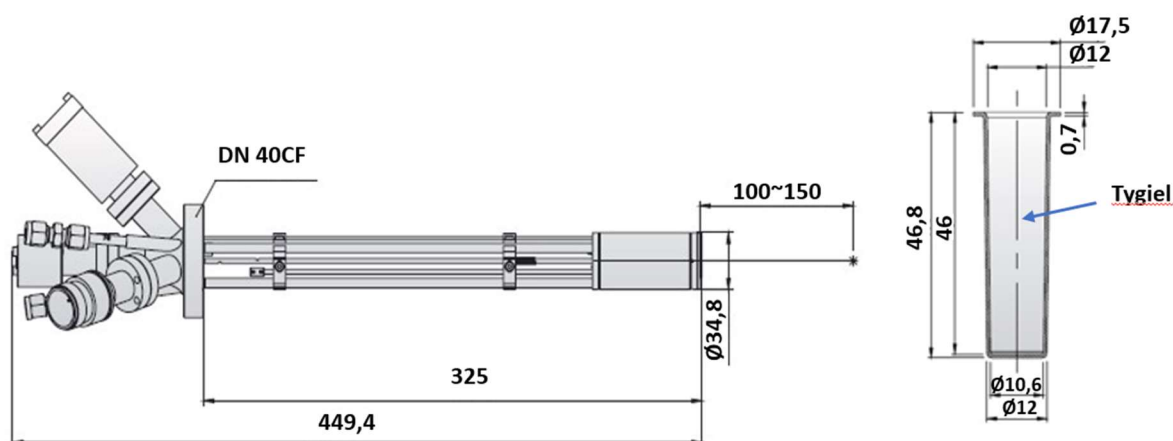


Rys. 4.25. Widok prototypu niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF40LT1, wraz z jej głównymi elementami składowymi.

Jak to widać na Rys. 4.25 niskotemperaturowa komórka efuzyjna EF 40LT1 jest osadzona na kołnierzu DN 40CF. W swojej części próżniowej (wewnętrznej) ma średnicę zewnętrzną na poziomie 35 mm i jest wyposażona w standardzie w tygiel, najczęściej z pirolitycznego azotku boru PBN, ale może być on również wykonany z trójtlenku glinu  $Al_2O_3$  lub z kwarcu  $SiO_2$ , w zależności od rodzaju parowanego materiału. Jego objętość wewnętrzna na wypełnienie osadzonym materiałem wynosi  $5\text{ cm}^3$ .

Do podgrzewania samego tygla do określonej temperatury w zakresie temperatury  $100 \div 1000$  °C (przy jej stabilności na poziomie  $\pm 0,1$  °C), niezbędnej do uzyskania efektu efuzji materiału służy grzałka oporowa z drutu wolframowego (W). Ponadto, sam tygiel z grzałką otulony jest płaszczem wodnym wykonanym ze stali nierdzewnej zapewniającym dobre chłodzenie, szczególnie w zakresie niskich temperatur powyżej 100 °C, co jest kluczowe dla stabilizacji temperatury pracy. Co ważne, od spodu tygla zamocowana jest termopara typu K do pomiaru temperatury samego tygla w procesie efuzji.

Widok w/w niskotemperaturowej komórki efuzyjnej oraz jej konstrukcję wraz z wymiarami głównych elementów pokazano Rys. 4.26.



Rys. 4.26. . Widok niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF 40LT1, wraz z wymiarami jej głównych elementów.

Niskotemperaturowa komórka efuzyjna EF 40LT1 zastosowana w komorze procesowej modułowego systemu do osadzania warstw półprzewodnikowych współpracuje bezpośrednio z zasilaczem HEAT3-PS firmy PREVAC, który służy do podgrzewania rezystancyjnego grzałki oporowej komórki efuzyjnej. Jego widok pokazano Rys. 4.27.



Rys. 4.27. Widok zasilacza HEAT3-PS firmy PREVAC.

Zasilacz HEAT3-PS jest wyposażony m.in. w regulator temperatury PID, co pozwala na precyzyjne sterowanie i kontrolę temperatury próbki, na podstawie ustawionego punktu odniesienia, co może zapobiec przegrzaniu próbki poprzez ustawienie ograniczeń napięcia i prądu, i tym samym może zapobiec jej uszkodzeniu. Ponadto, jednostka jest wyposażona w funkcję automatycznego zapisywania, która umożliwia zapamiętywanie ustawionych parametrów oraz ich automatyczne stosowanie po ponownym uruchomieniu urządzenia.

Do głównych funkcji użytkowych zasilacza HEAT3-PS należą:

- podwójny tryb ogrzewania: rezystancyjny lub bombardowaniem wiązką elektronów,
- szeroki zakres pomiaru temperatury ( $1,4 \div 247$  K),
- kontrola manualna lub sterowanie temperaturą przy użyciu PID (poprzez punkt odniesienia i rampę), w celu optymalizacji parametrów samego procesu PID,
- różne rodzaje czujników temperatury: termopary K/C/E/N lub diody Pt,
- wielokrotne wejścia/wyjścia (10 cyfrowych/4 analogowych) - indywidualnie programowalne,
- wysoka rozdzielczość (16-bitowe wejścia/wyjścia analogowe, precyzja 0,1 K),
- jeden kanał próżniowy dla aktywnych czujników pomiaru próżni,
- funkcja sterowania przesłonami do dwóch przesłon (np. źródła lub manipulatora),
- dla wersji z podwójnym modułem DC jest jedna przesłona na kanał,
- moduł wykreślania wykresów 2D w czasie rzeczywistym,
- mobilne rozwiązania umożliwiające zdalny dostęp i sterowanie,
- opcje menu dostosowane do indywidualnych potrzeb (dla większej efektywności).

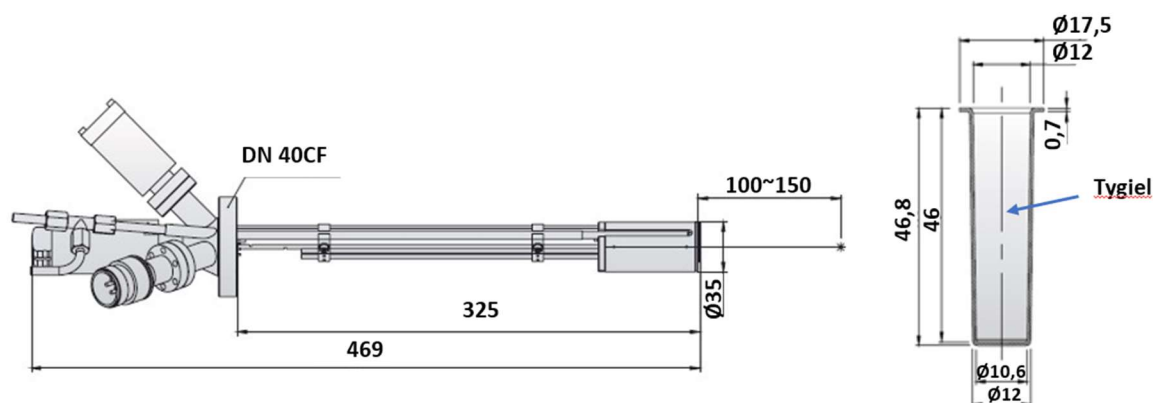
Co kluczowe, przy użyciu w/w niskotemperaturowej komórki efuzyjnej pracującej w komorze procesowej prototypowego modułowego systemu do osadzania warstw półprzewodników, przeprowadzono procesy osadzania metodą RGVO pierwszych warstw trójtlenku indu  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości odpowiednio 15 nm oraz 20 nm na wcześniej przygotowanym podłożu Si. Metodologię tego procesu dokładnie opisano w Rozdziale 5.

#### 4.2.8 Dwustrefowa komórka efuzyjna - model EF40DF1

W ramach realizacji niniejszego projektu wdrożeniowego, po dogłębnej analizie dostępnej literatury dotyczącej budowy typowych komórek efuzyjnych, oraz bazując na doświadczeniach firmy PREVAC w tym zakresie, zaprojektowano i wykonano również prototyp dwustrefowej komórki efuzyjna EF40DF1 jako źródła par dla materiałów o niskiej prężności par przy wysokiej temperaturze topnienia takich jak m.in.: Ga, Al, Si, Be, Cu, Ad, Au itp.

Co kluczowe, dwustrefowa komórka efuzyjna EF40DF1 jest wyposażona w dwie niezależne grzałki wykonane z wolframu (W), dzięki temu może ona pracować w tzw. trybie „hot lip” czyli ma możliwości zwiększenia temperatury przy wylocie z samego tygla, zapobiegając w ten sposób nadmiernemu gromadzeniu się materiału parowanego w tym miejscu. Co również ważne, może ona pracować w zakresie temperatur  $250 \div 1400$  °C (przy stabilności temperaturowej na poziomie  $\pm 0,1$  °C). Tygiel o pojemności  $5 \text{ cm}^3$  jest w standardzie wykonany z pirolitycznego azotku boru PBN, ale może być on również wykonany z tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub z kwarcu  $\text{SiO}_2$ , w zależności od rodzaju parowanego materiału.

Sama dwustrefowa komórka efuzyjna EF 40LT1 jest osadzona na kołnierzu DN 40CF. Średnica zewnętrzna jej części próżniowej wynosi 35 mm, w której znajduje się w/w tygiel z grzałką oddzielony od chłodzonego wodą korpusu miedzianego kilkoma warstwami ekranu wykonanego z tantalu. Temperatura tygla mierzona jest w dwóch miejscach, tzn. w jego dolnej i górnej części, za pomocą termopary typu C. Obraz dwustrefowej komórki efuzyjnej wraz z wymiarami jej głównych elementów pokazano na Rys. 4.28.



Rys. 4.28. Widok dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1, wraz z wymiarami jej głównych elementów.

Podobnie jak w przypadku niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF 40LT1 również dwustrefowa komórka efuzyjna EF40DF1 współpracuje z opisanym wcześniej zasilaczem - model **HEAT3-PS**, ale z użyciem funkcji „dual heat”, dzięki której możliwe jest zasilanie i pomiar temperatury dwóch stref grzejnych oddzielnie.

#### 4.2.9 Mikrowaga kwarcowa do pomiaru grubości (szybkości) osadzanych warstw

Do pomiaru grubości osadzanych warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych na wcześniej przygotowanym podłożu Si wykorzystywana jest tzw. mikrowaga kwarcowa (QMC-ang. Quartz Mass Controller). Jej idea polega na tym, że kryształ (okrągła płytką) kwarcu o określonej orientacji z naniesionymi złotymi elektrodami, jak to ilustruje obraz na Rys. 4.29, jest wprawiany w ścinające drgania mechaniczne przez zewnętrzny oscylator do swojej bazowej (pierwotnej) częstotliwości własnej.



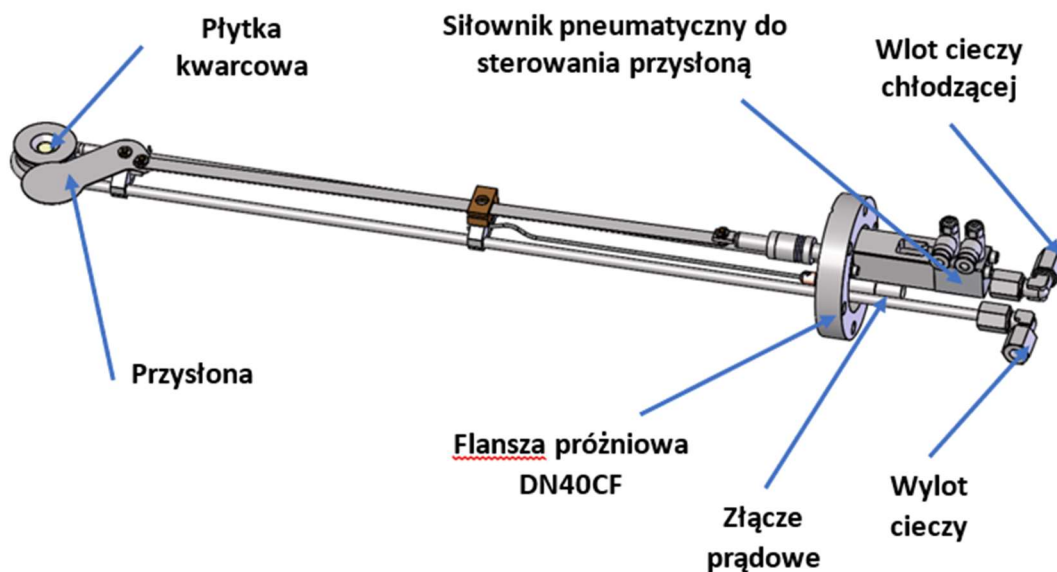
Rys. 4.29. Okrągła płytką kwarcowa z naniesionymi złotymi elektrodami.

Po osadzeniu się warstwy materiału na powierzchni kwarcu (wagi kwarcowej) zachodzi naturalna zmiana (obniżenie się) częstotliwości jego drgań własnych, która jest proporcjonalna do grubości naniesionego materiału. Takie wagi kwarcowe są produkowane w firmie PREVAC.

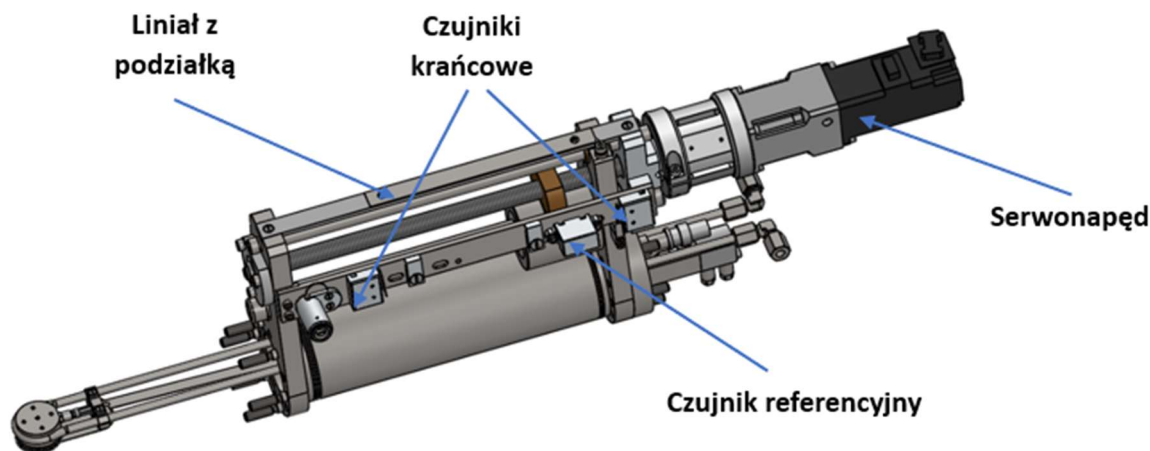
Każda waga kwarcowa jest wyposażona w przystosowaną, sterownik pneumatyczny do jej sterowania (przemieszczania), przepusty elektryczne (prądowe) oraz cylindryczne rurki cieczy chłodzącej, jest osadzona na flanszy próżniowej DN 40CF, jak to pokazano na Rys.4.30.

Co kluczowe, w próżniowej komorze procesowej, opracowanego w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego, systemu do nanoszenia warstw materiałów półprzewodnikowych, istnieje możliwość zainstalowania 8 mikrowag kwarcowych. Pierwszą z nich jest tzw. mikrowaga referencyjna (odniesienia), która jest osadzona bezpośrednio na przesuwie ze sterowanym serwonapędem, jak to pokazano na Rys. 4.31 , co umożliwia jej wprowadzenie do środka komory procesowej w miejsce uprzednim wycofanego podłoża.



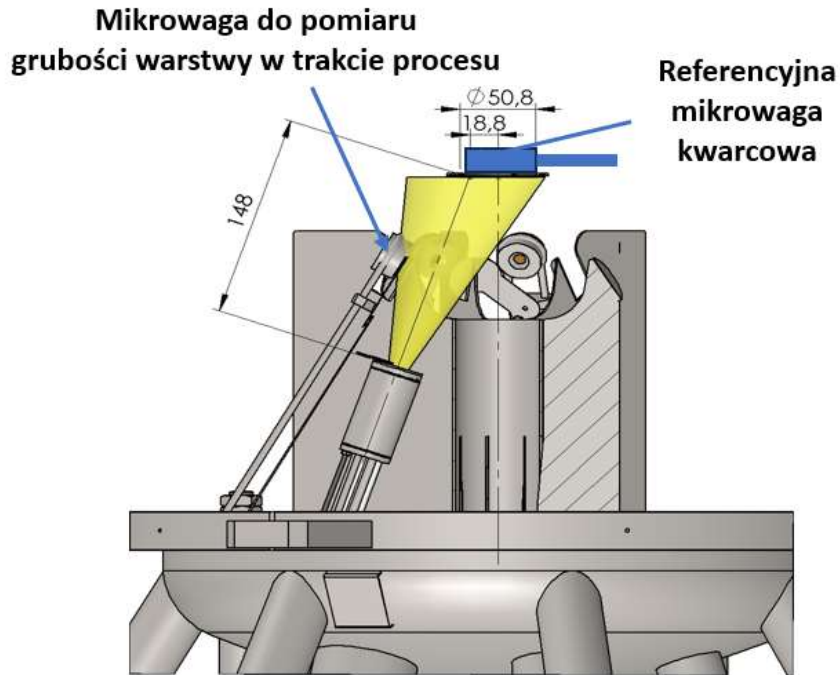


Rys. 4.30. Podstawowe elementy składowe mikrowagi kwarcowej.



Rys. 4.31. Referencyjna mikrowaga kwarcowa z przesuwem sterowanym serwonapędem.

Pozostałe mikrowagi kwarcowe zostały zainstalowane nad każdym ze źródeł parowania (komórek efuzyjnych) zamontowanych w komorze procesowej, dzięki czemu jest możliwa kontrola narostu grubości warstwy osadzanej na podłożu dla każdego źródła osobno i tym samym szybkości ich osadzania już w trakcie tego procesu, ale po ich wcześniejszej kalibracji, z wykorzystaniem w/w wagi referencyjnej, co ilustruje schemat pokazany na Rys. 4.32.



Rys. 4.32. Rozmieszczenie mikrowag kwarcowych w komorze procesowej dla każdego źródła par - komórek efuzyjnych.

Sam proces pomiaru grubości osadzanych warstw (szybkości ich osadzania) jest kontrolowany tzw. monitorem (kontrolerem) grubości - TMC 13 firmy PREVAC, którego widok pokazano na Rys. 4.33.



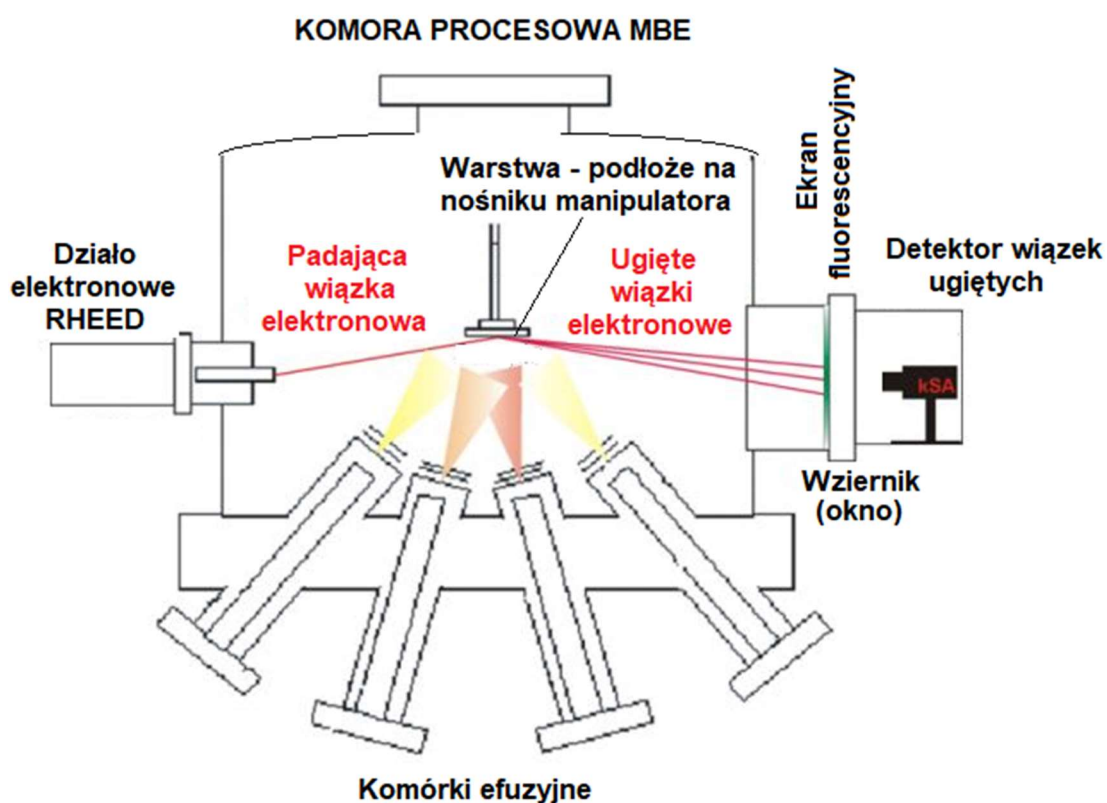
Rys. 4.33. Widok kontrolera grubości (szybkości) osadzania warstw TMC 13 firmy PREVAC.

Kontroler grubości TMC13 jest wyposażony w sześć wejść (gniazd) do podłączenia do sześciu mikrowag kwarcowych (mierników grubości warstw), dla sześciu różnych materiałów, z indywidualnie konfigurowalnymi parametrami osadzania, oraz dwa dodatkowe gniazda do podłączenie odpowiednich głowic wybranych mierników próżni. Urządzenie to jest wyposażone w 7-calowy wyświetlacz TFT, który umożliwia łatwą obsługę urządzenia.

Co kluczowe, szybki i precyzyjny proces kontroli procesu osadzania warstw jest sterowany procesorem DSP, co zapewnia z jednej strony wysoką dokładność i stabilność pomiarów a z drugiej - umożliwia łatwą i zaawansowaną konfigurację samego urządzenia.

#### 4.2.10 Dyfraktometr elektronów odbitych wysokiej energii (RHEED)

Jest urządzeniem wykorzystywanym w metodzie dyfrakcji odbiciowej wysokiej energii RHEED. Sama metoda RHEED polega na tym, że wiązka elektronów wysokiej energii padając na powierzchnię kryształu pod niewielkim kątem (zwykle  $< 3^\circ$ , aby uniknąć niekorzystnego jej wnikania w głąb kryształu) ulega ugięciu (dyfrakcji) na atomach powierzchni kryształu (sieci krystalicznej), (podobnie jak na siatce dyfrakcyjnej), tworząc na ekranie fluorescencyjnym obraz dyfrakcyjny, który można dodatkowo zarejestrować na detektorze, np. w kamerze CCD. Ideę metody do obserwacji procesu osadzania warstw na wybranym podłożu np. w komorze procesowej MBE ilustruje uproszczony schemat pokazany na Rys. 4.34 .



Rys. 4.34. Idea metody RHEED w komorze procesowej MBE do kontroli (obserwacji) procesu osadzania warstw półprzewodnikowych.

Co kluczowe, metoda RHEED, na podstawie analizy otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego pozwala na weryfikację struktury krystalicznej (atomowej) powierzchni materiałów, w tym zarówno podłoża jak i osadzonej na nim warstwy.

Szczegóły metody detekcji obrazów dyfrakcyjnych oraz analizy uzyskanych informacji opisano dokładniej w kolejnym rozdziale niniejszej rozprawy.

Do sterowania procesem pomiarowym w metodzie RHEED bezpośrednio do kontroli procesu osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) na wcześniej przygotowanym podłożu realizowanego w ramach niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego jest wykorzystywany zasilacz (sterownik) – model (RHEED POWER SUPPLY) firmy Stain Instruments (USA).

Zasilacz RHEED POWER SUPPLY zapewnia przede wszystkim kontrolę pracy działu elektronowego wysokiej energii, wraz z możliwością wyświetlania na odpowiednich wyświetlaczach cyfrowych ustawień natężenia prądu katody (żarnika) oraz odpowiednio natężenia prądu i energii padającej wiązki elektronowej. Jego widok pokazano na Rys. 4.35.



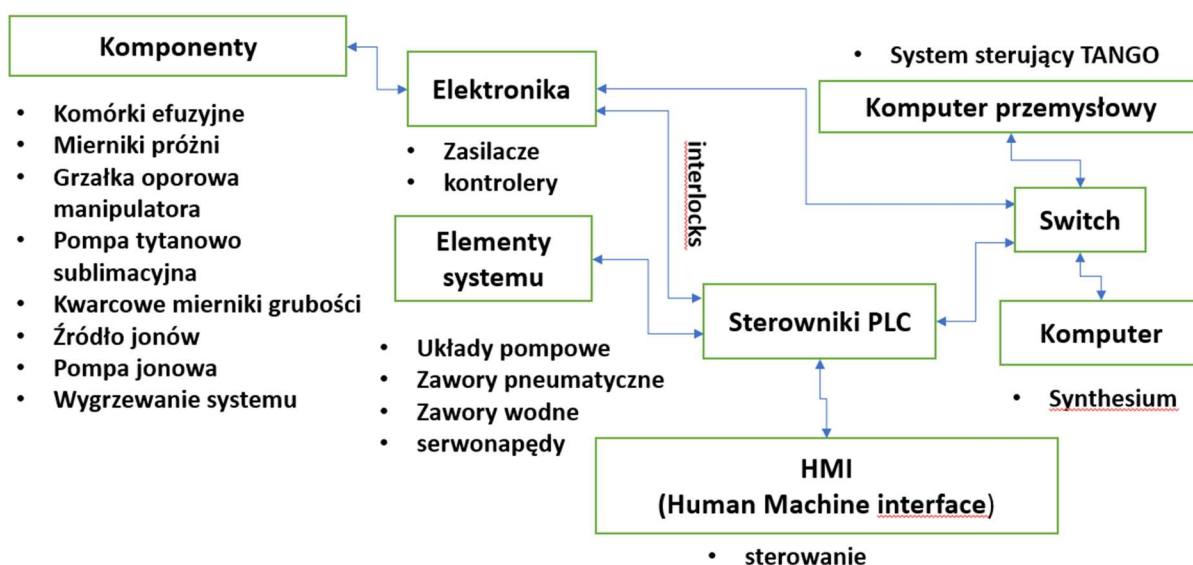
Rys. 4.35. Widok zasilacza (sterownika) dyfraktometru RHEED - model RHEED POWER SUPPLY firmy Stain Instruments (USA).

## 4.3 Dodatkowe elementy wyposażenia systemu (instalacji)

### 4.3.1 Układy sterowania pracą wybranych elementów systemu

Opracowany i wykonany w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego modułowy system do nanoszenia warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych jest systemem w pełni zautomatyzowanym, z wykorzystaniem sterowników PLC, panelu HMI oraz odpowiednio dedykowanego oprogramowania. Służy on również do zbierania i akwizycji otrzymanych danych doświadczalnych.

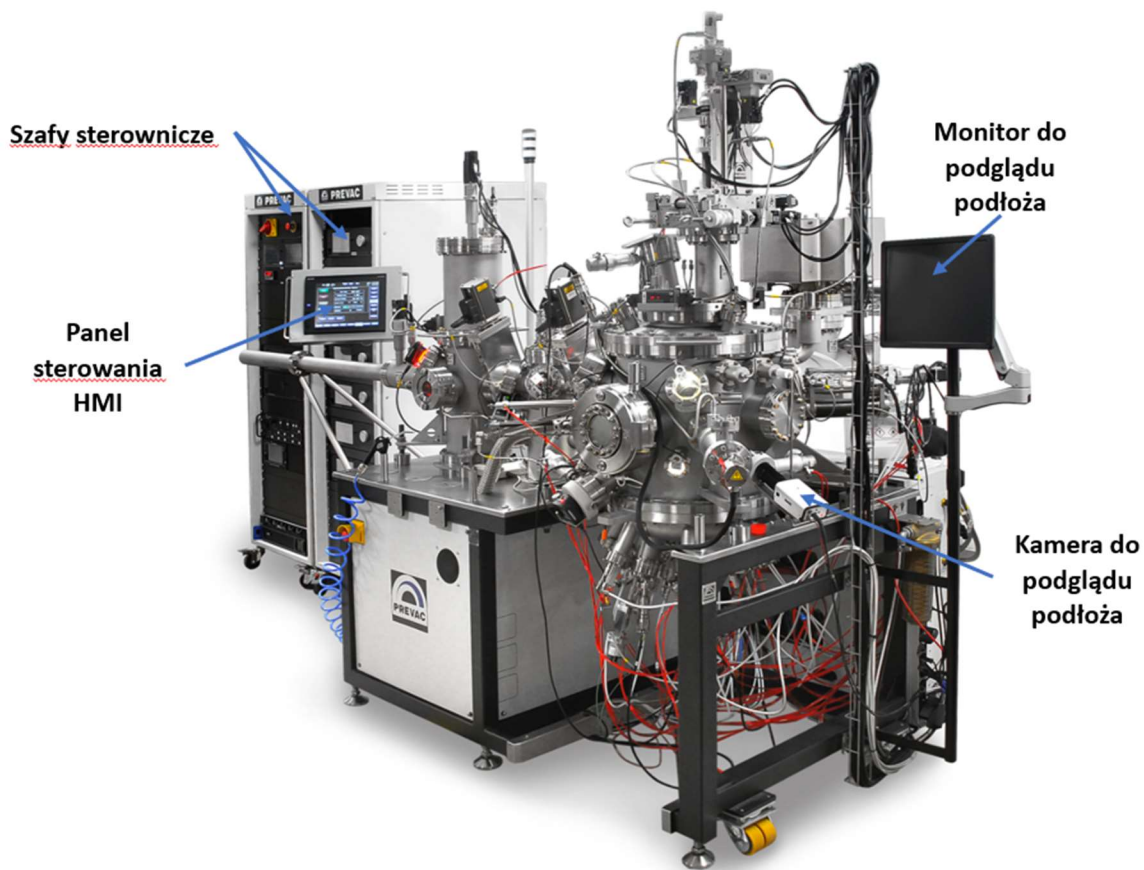
Schemat ideowy układów sterowania pracą elementów systemu przedstawiono na Rys.4.36.



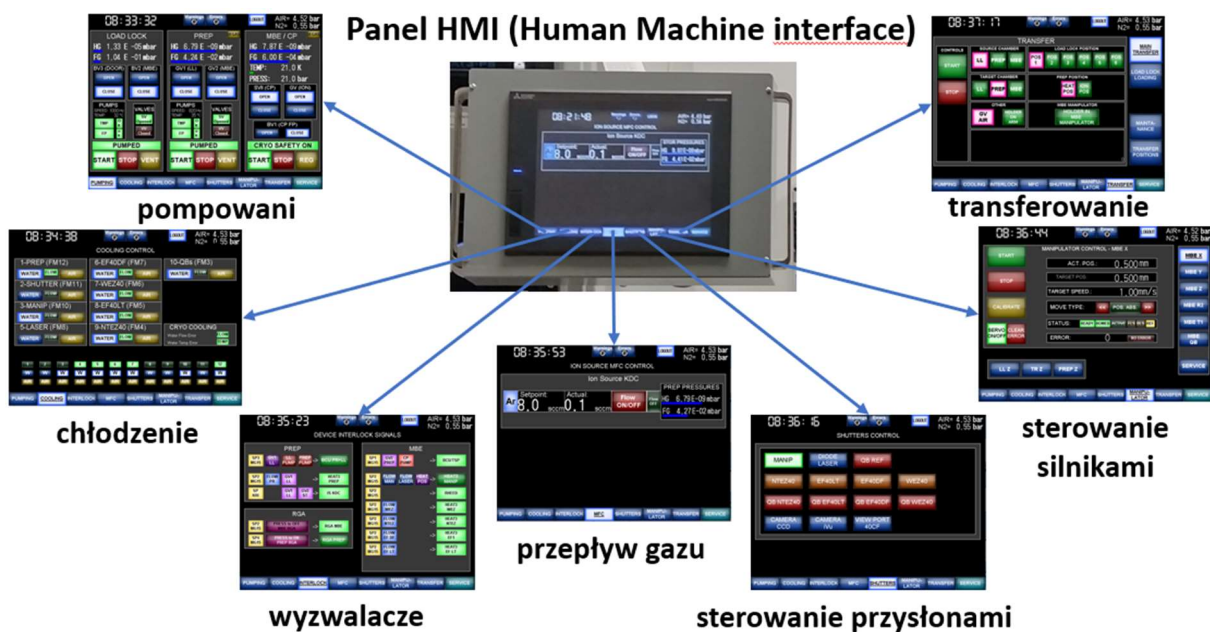
Rys. 4.36. Schemat ideowy sterowania systemem - instalacji do osadzania cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych.

Jak to widać na schemacie ideowym pokazanym na

Rys. 4.36 jednym z jego podstawowych elementów jest panel sterowania HMI, który jest wykorzystywany do kontroli aktualnego stanu pracy poszczególnych elementów modułowego systemu do osadzania warstw półprzewodnikowych oraz do ich sterowania. Jest on przytwierdzony do szafy sterowniczej umieszczonej bezpośrednio przy systemie poprzez ruchome ramię, jak to widać na Rys. 4.37. Z kolei sam Panel HMI z menu użytkownika pokazano na Rys. 4.38 .



Rys. 4.37. Widok ogólny kompletnego modułowego systemu do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych wraz z szafami sterowania oraz panelem sterowania HMI.



Rys. 4.38. Elementy składowe panelu sterowania HMI z menu użytkownika.

Co kluczowe, za pomocą panelu HMI możliwe jest:

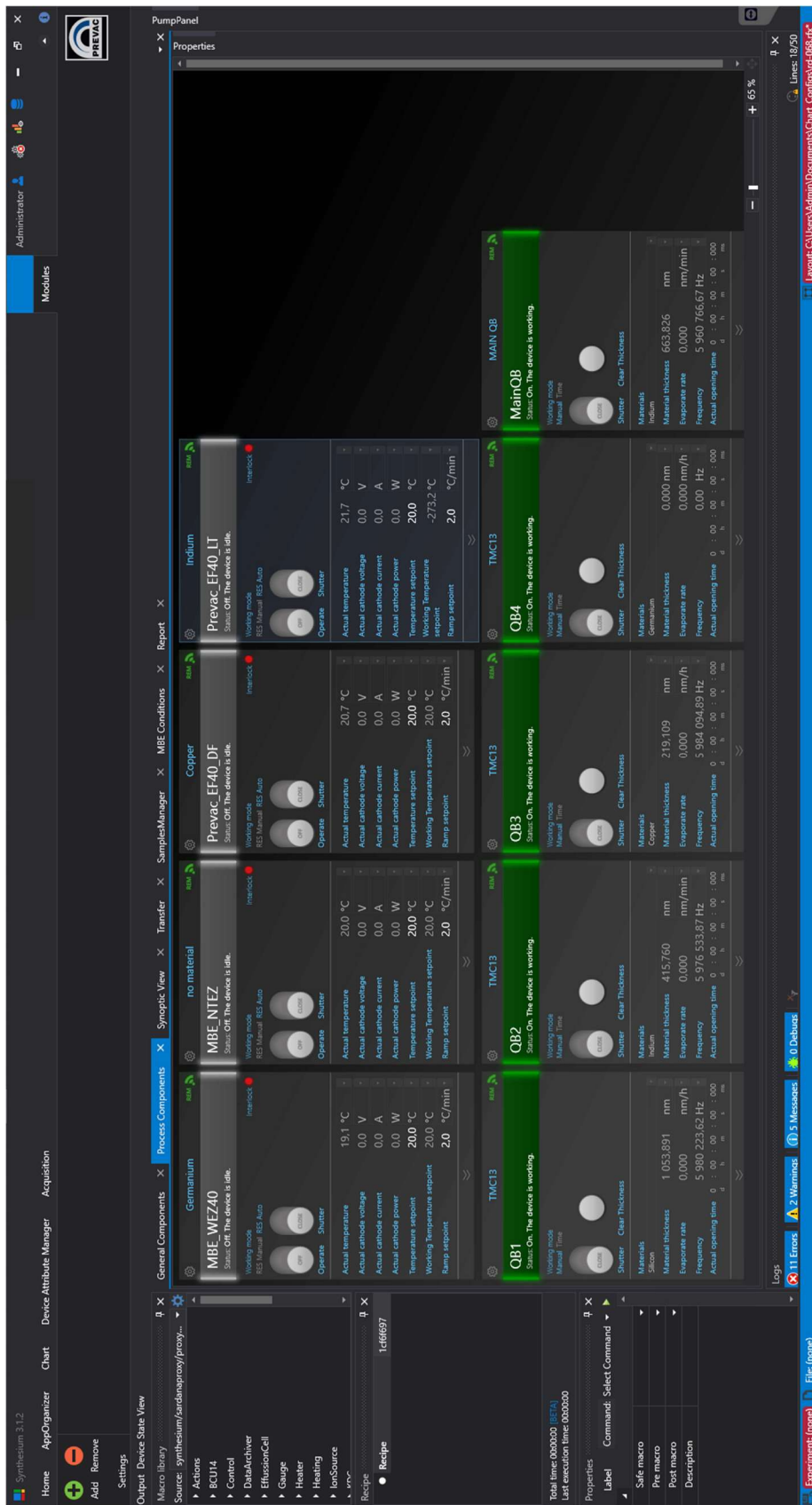
- otwieranie i zamykanie zaworów,
- włączanie i wyłączenie pomp próżniowych z zachowaniem odpowiedniej logiki działania oraz zapowietrzanie komór,
- włączanie i wyłączenie chłodzenia wodą oraz przedmuch wody chłodzącej z komponentów takich jak:
  - komora przygotowawcza
  - chłodzona przysłona podłoża
  - manipulator podłoża komory procesowej
  - laser diodowy
  - komórki efuzyjne
  - mikrowagi kwarcowe.
- włączanie i wyłączenie przepływu gazu do źródła jonów umieszczonego w komorze przygotowawczej oraz ustawianie wartości przepływu gazu,
- otwieranie i zamykanie przesłon sterowanych pneumatycznie,
- sterowanie serwonapędami manipulatorów,
- transferowania nośnika z podłożem.

Ponadto panel HMI zapewnia możliwość odczytu informacji dotyczących:

- aktualnego poziomu próżni w komorach oraz statusu poszczególnych pomp próżniowych oraz zaworów,
- aktualnego stanu chłodzenia poszczególnych komponentów,
- aktualnego stanu wyzwalaczy (INTERLOCK),
- poziomu próżni i wartości przepływu gazu podczas pracy źródła jonów w komorze przygotowania podłoża,
- aktualnego statusu przesłon,
- aktualnego statusu serwonapędów.

Istotnym elementem wyposażenia systemu (instalacji) jest również układ sterujący procesem osadzania cienkich warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych w próżniowej komorze procesowej MBE, z wykorzystaniem programu **Synthesium** firmy PREVAC.

Główny ekran oprogramowania pokazano na Rys. 4.39.



Rys. 4.39. Główny ekran oprogramowania Synthesium do sterowania procesem osadzania warstw.



Co istotnie ważne, oprogramowania Synthesium zapewnia przede wszystkim możliwość:

- zdalnego sterowania systemem,
- archiwizacji oraz akwizycja danych,
- obserwacji aktualnego statusu pracy systemu,
- tworzenia wykresów w czasie rzeczywistym,
- personalizacji ustawień roboczych.

#### **4.3.2 Układ sterowania pneumatycznego wybranych elementów instalacji**

W celu zapewnienia automatycznej pracy wybranych elementów modułowego systemu do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych została opracowana i wykonana specjalna instalacja, która zapewnia możliwość sterowania następującymi komponentami:

- przystony na okna próżniowe sterowane pneumatycznie,
- przystony komórek efuzyjnych,
- przystony kwarcowych mierników grubości warstwy,
- przystony manipulatorów.

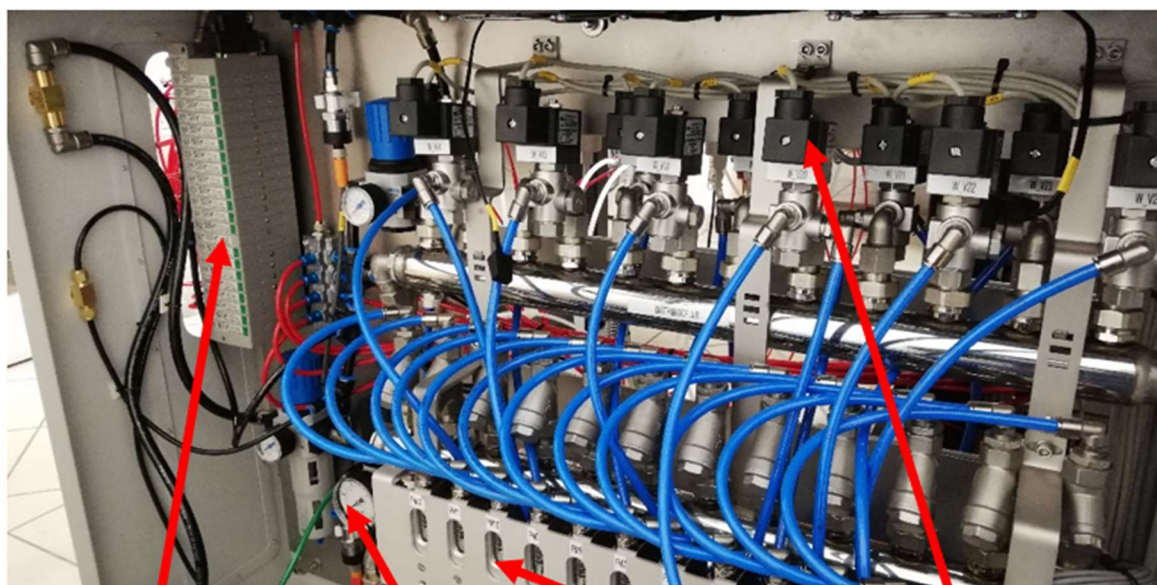
#### **4.3.3 Układ chłodzenia wodnego wybranych elementów instalacji**

Z kolei, w celu zapewnienia odpowiedniego chłodzenia wybranych elementów modułowego systemu do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych, została opracowana i wykonana specjalna instalacja, która zapewnia możliwość chłodzenia następujących jej komponentów:

- komory przygotowawczej,
- kwarcowych mierników grubości warstwy w komorze procesowej,
- komórek efuzyjnych w komorze procesowej,
- stacji przechwytyjącej manipulatora podłoża.

Co ważne, układ chłodzenia wodnego ma ponadto wbudowany system przedmuchu wody chłodzącej, który służy do usunięcia wody z komponentów w celu zapobieżenia zagotowania się wody podczas wygrzewania systemu lub w celu serwisowania komponentów.

Ponadto układ chłodzenia jest wyposażony również w układ zaworów dławiących wraz z przepływomierzami do precyzyjnego ustawienia wartości przepływu wody przez określone komponenty. Przepływomierze wody są wyposażone w czujniki Halla, dzięki którym jest możliwa kontrola przepływu z poziomu komputera, oraz dodatkowo zaimplementowanie koniecznych zabezpieczeń. Opracowane układy, których widok pokazano na Rys. 4.40, zostały umieszczone z tyłu systemu w specjalnej metalowej skrzyni, w której znajduje się szereg zaworów elektromagnetycznych do wody, przepływomierzy, kolektorów wodnych, wysp zaworowych do pneumatyki oraz reduktorów powietrza. Wszystkie te elementy są ze sobą logicznie połączone według specjalnie opracowanych do tego celu schematów, które załączono w końcowej części niniejszej rozprawy.

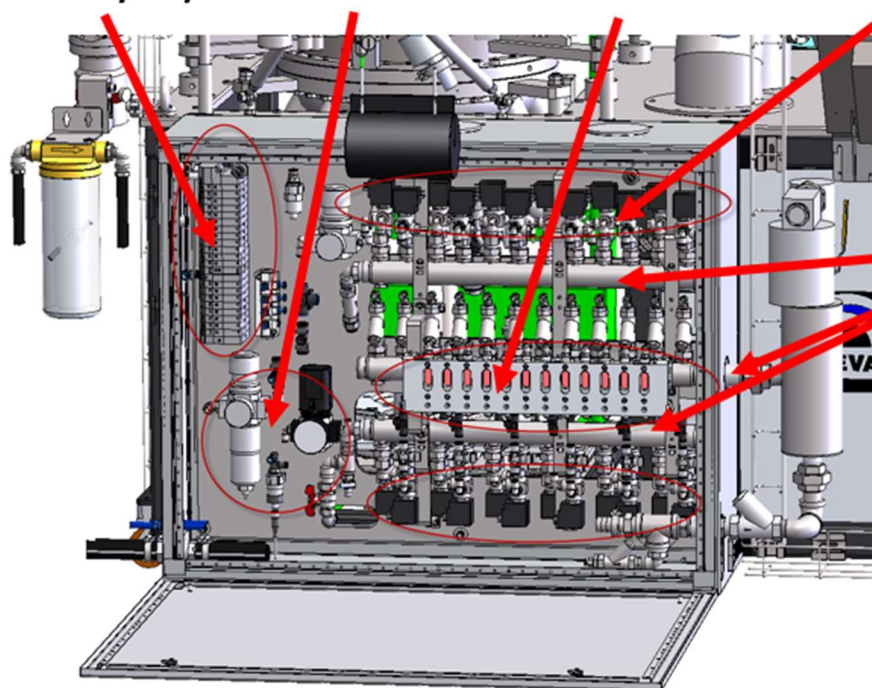


Wyspa zaworów  
pneumatycznych

Reduktory  
ciśnienia

Przepływomierze

Elektrozawory

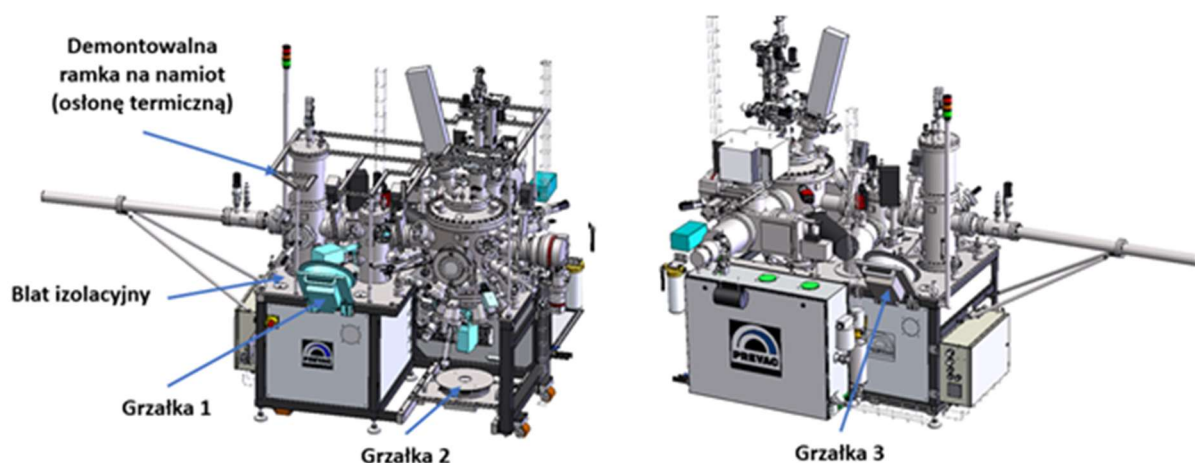


Kolektory  
wodne

Rys. 4.40. Widok układów sterowania pneumatycznego oraz chłodzenia wodnego.

#### 4.3.4 Układ wygrzewania elementów części próżniowej systemu (instalacji)

Poza opisanymi wcześniej w tym podrozdziale wybranymi elementami wyposażenia systemu (instalacji) osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych, w tym układami ich sterowania, został on też wyposażony w innowacyjny system wygrzewania zewnętrznego wybranych elementów części próżniowej instalacji, w tym zwłaszcza komór próżniowych. Jego głównym celem jest zapewnienie możliwości usunięcia z wewnętrznych ścian komór próżniowych oraz osadzonych w ich wnętrzu elementów ich wyposażenia, zanieczyszczeń głównie gazów reszkowych, będących wynikiem wcześniejszego kontaktu tych komór próżniowych z atmosferą. Mogą one być niekorzystnie uwalniane z ich ścianek pod wpływem podwyższonej temperatury, jaka może się pojawić w ich wnętrzu np. w trakcie np. zachodzących procesów technologicznych. Co kluczowe, ich wcześniejsze usunięcie przyczynia się zwykle do istotnej poprawy poziomu próżni końcowej w tych komorach. Co ważne, opracowany system wygrzewania zapewnia możliwość wygrzewania całego modułowego systemu osadzania. Składa się on z trzech niezależnych, łatwo demontowalnych grzałek spiralnych o mocy 400 W każda, przeznaczonych do wygrzewania kolejnych komór próżniowych osadzonych na wspólnym stelażu, co pokazano na Rys.4.41.



Rys. 4.41. Widok ogólny instalacji do osadzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych z trzema grzałkami spiralnymi do niezależnego wygrzewania kolejnych komór próżniowych.

Co istotne, wszystkie grzałki są zasilane z wykorzystaniem jednostki sterującej BCU14 firmy PREVAC, którą pokazano na Rys. 4.42.



Rys. 4.42. Widok jednostki sterującej BCU14 do wygrzewania (odgazowania) komór próżniowych.

Jednostka sterująca BCU14 zapewnia możliwość mikroprocesorowej, niezależnej kontroli temperatury:

- dwóch stref grzewczych komór próżniowych,
- pojedynczej strefy grzewczej w systemie,
- pojedynczej strefy grzewczej podgrzewacza próbki,

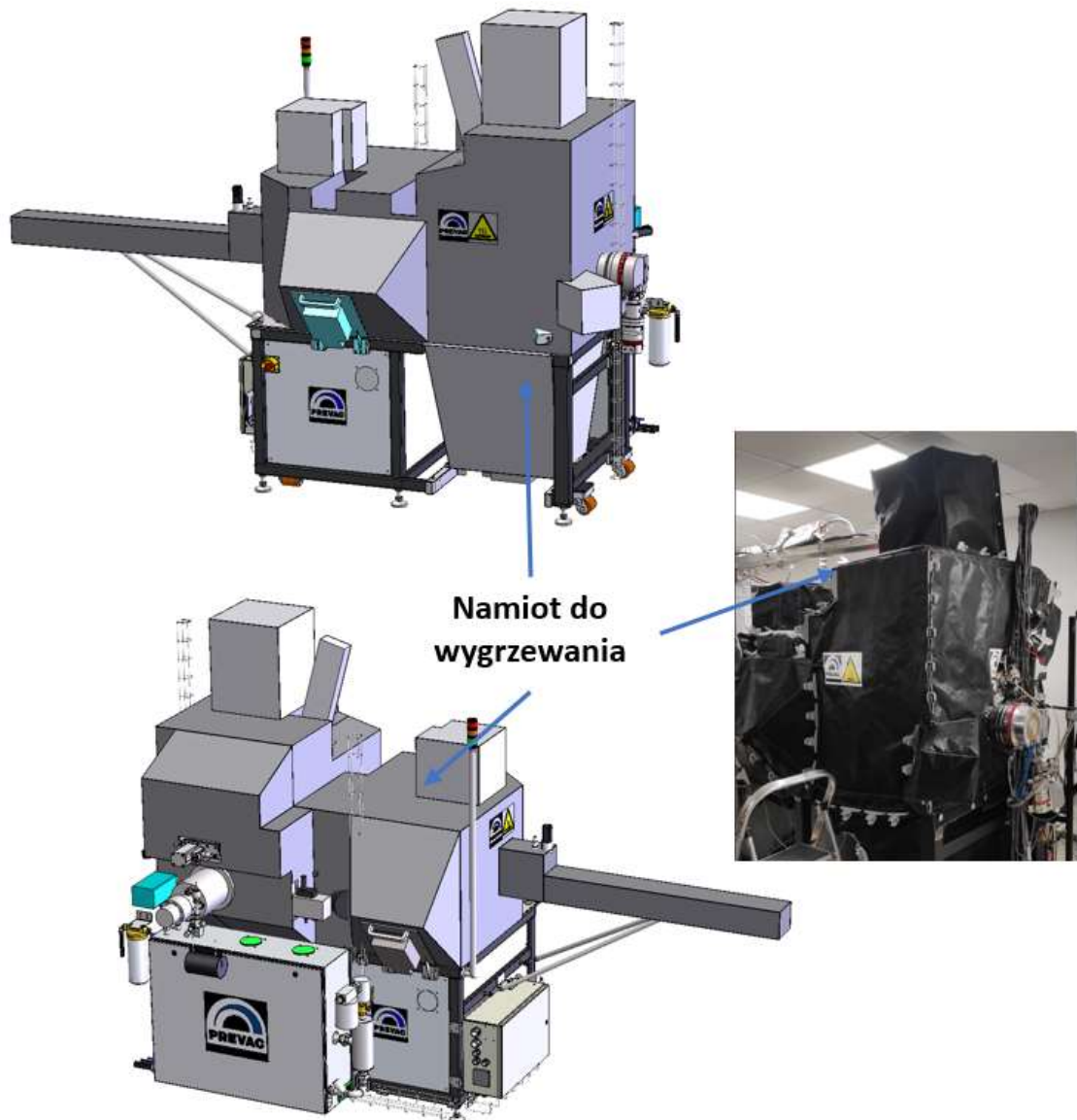
przy czym poszczególne tryby wygrzewania są fabrycznie ustawione. Ponadto urządzenie to jest wyposażone w:

- możliwość zdalnego sterowania poprzez interfejsy RS232/485 lub Ethernet,
- konfigurowalny interfejs użytkownika, w tym konfigurowalne blokady,
- niezależny system sterowania wentylatorami,
- zabezpieczenie przed uszkodzeniem, zwłaszcza w przypadku awarii zasilania,
- niezależne sygnały wyjściowe do sterowania urządzeniami zewnętrznymi,
- możliwość łatwej aktualizacji oprogramowania sprzętowego przez USB,
- instrukcję - film wideo na wyświetlaczu TFT.

Ponadto urządzenie jest wyposażone w funkcję auto-zapisu, która zapisuje parametry i stosuje je automatycznie po ponownym uruchomieniu.

Co ważne, wygrzewanie (odgazowanie) komór próżniowych, w tym zwłaszcza próżniowej komory procesowej, modułowego systemu do osadzania warstw półprzewodnikowych, jest zawsze niezbędne po każdorazowym jej zapowietrzeniu, a zwłaszcza gdy jej wnętrze pozostaje otwarte przez dłuższy czas, na przykład w celach konserwacyjnych. Procedura ta polega w skrócie na podgrzewaniu w/w komór próżniowych systemu do temperatury ok. 150 °C przez okres co najmniej 48 godzin, a następnie na powolnym jego schłodzeniu go do temperatury pokojowej.

Aby zapewnić maksymalną efektywność procesu wygrzewania oraz ochronić niewygrzewane elementy systemu przed negatywnymi skutkami podwyższonej temperatury, zaprojektowano specjalny namiot wykonany z elastycznego materiału izolacyjnego. Namiot izolacyjny podczas procesu wygrzewania jest zakładany na demontowalną ramę, jak to pokazano na Rys. 4.43, co zapewnia jego łatwe montowanie i demontowanie.

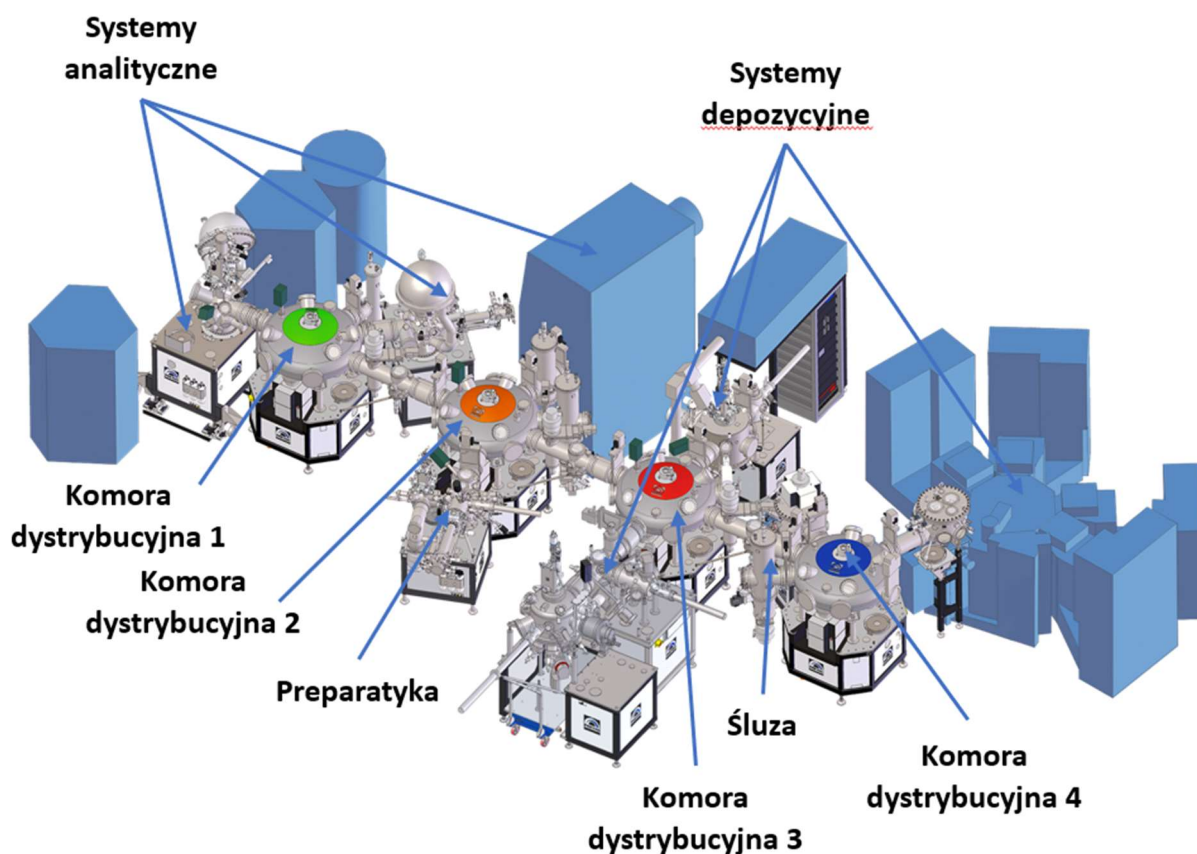


Rys. 4.43. Widok ogólny komór próżniowych systemu wraz z namiotem do ich wygrzewania (odgazowania).

Co kluczowe, opracowany namiot uwzględnia konieczność pozostawienia na zewnątrz elementów wyposażenia systemu, które nie mogą być ani zdemonstrowane, ani też poddawane samemu procesowi wygrzewania, np. turbomolekularne pompy próżniowe czy siłowniki zaworów próżniowych.

W podsumowaniu opisu modułowego systemu do osadzania cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych, opracowanego w ramach realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego, należy podkreślić, że ma on możliwość zintegrowania poprzez komorę dystrybucyjną produkowaną przez firmę PREVAC z innymi systemami (komorami) próżniowymi, dzięki czemu zarówno podłoża jak i osadzone na nich warstwy wybranych materiałów mogą być transferowane (przemieszczane) w warunkach bardzo wysokiej próżni, bez kontaktu z otoczeniem atmosferycznym, do innych analitycznych komór próżniowych, co zapewni możliwość przeprowadzenia charakteryzacji w/w obiektów z wykorzystaniem różnych technik badawczych.

Przykład typowych połączonych modułowych systemów komór próżniowych dostępnych w firmie PREVAC pokazano na Rys. 4.44.



Rys. 4.44. Widok przykładowych połączonych modułowych systemów komór próżniowych dostępnych w firmie PREVAC i zapewniających możliwość z jednej strony technologii wytwarzania wybranych obiektów, np. warstw, a z drugiej – charakteryzacji ich wybranych właściwości.

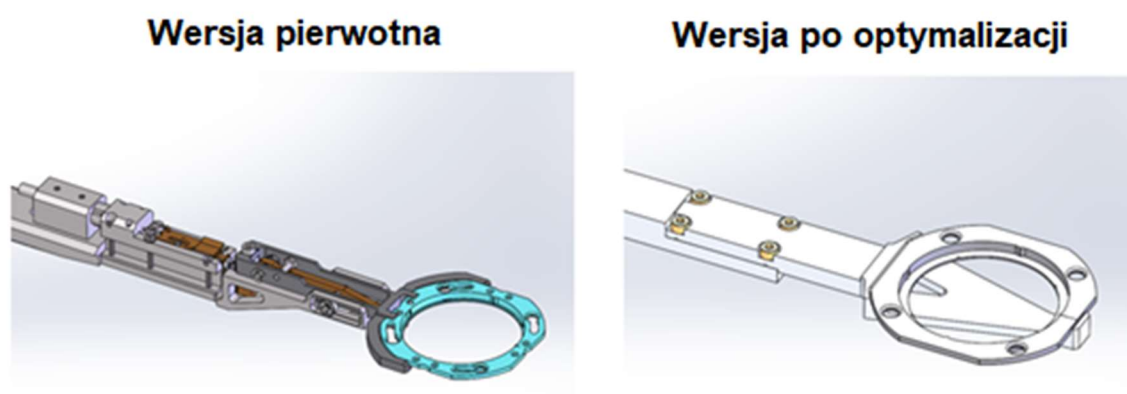
#### **4.4 Optymalizacja warunków pracy wybranych elementów wyposażenia systemu do osadzania warstw na podstawie ich badań testowych**

Zgodnie z celem i zakresem niniejszego doktoratu wdrożeniowego, które zostały opisane w Rozdziale 3 tej rozprawy, w ramach jego realizacji podjęto się opracowania modułowego systemu (instalacji) do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych na wcześniej przygotowanym podłożu. Co ważne, już na wstępnym etapie prac własnych, na podstawie systematycznych badań testowych, podjęto się również optymalizacji warunków pracy kilku wybranych elementów wyposażenia tego systemu (instalacji) próżniowej pod kątem możliwości osadzania w/w warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych o jak najlepszych właściwościach w aspekcie ich potencjalnych zastosowań, co opisano szczegółowo w następujących fragmentach tego podrozdziału.

##### **4.4.1 Optymalizacja sposobu przechwytywania nośnika podłoża przez ramię transferu liniowego**

Celem tych prac było uzyskanie bardziej niezawodnego i jednocześnie prostszego systemu przechwytywania nośnika przez ramię opisanego wcześniej automatycznego transferu liniowego w komorze ładowania próbki. Ich efektem było rozwiązanie pokazane schematycznie na Rys. 4.45.

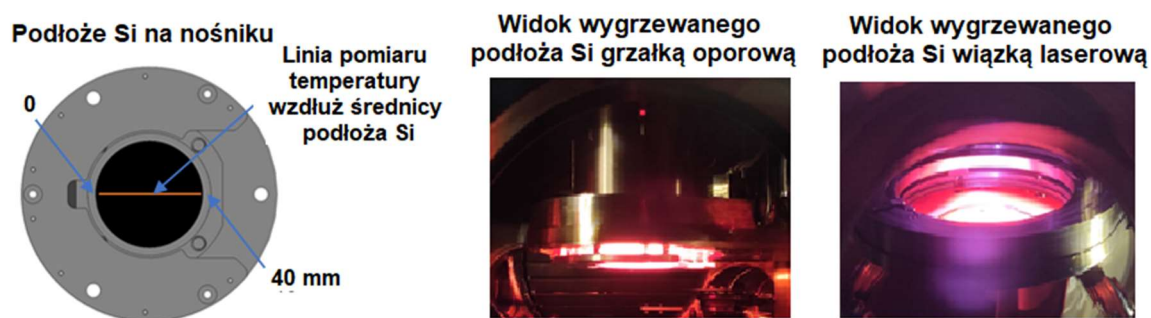
Pierwotnie układ przechwyty nośnika skonstruowano na zasadzie mechanizmu, który w momencie napotkania oporu zwalniał nośnik. Tego typu mechanizm sprawdza się w komorach dystrybucyjnych w przypadku mniejszych nośników tzw. PTS. Niestety w przypadku nośników na podłoża dwucalowe mechanizm w pewnych szczególnych przypadkach zawodził, co spowodowało, że zdecydowano się zmienić uchwyt na prostszy, bardziej niezawodny. Idea przechwyty nośnika w przypadku nowego rozwiązania polega na podjechaniu automatycznym transferem liniowym nad stację przechwytyującą manipulatora i ruchem pionowym manipulatora w górę przechwyceniu nośnika.



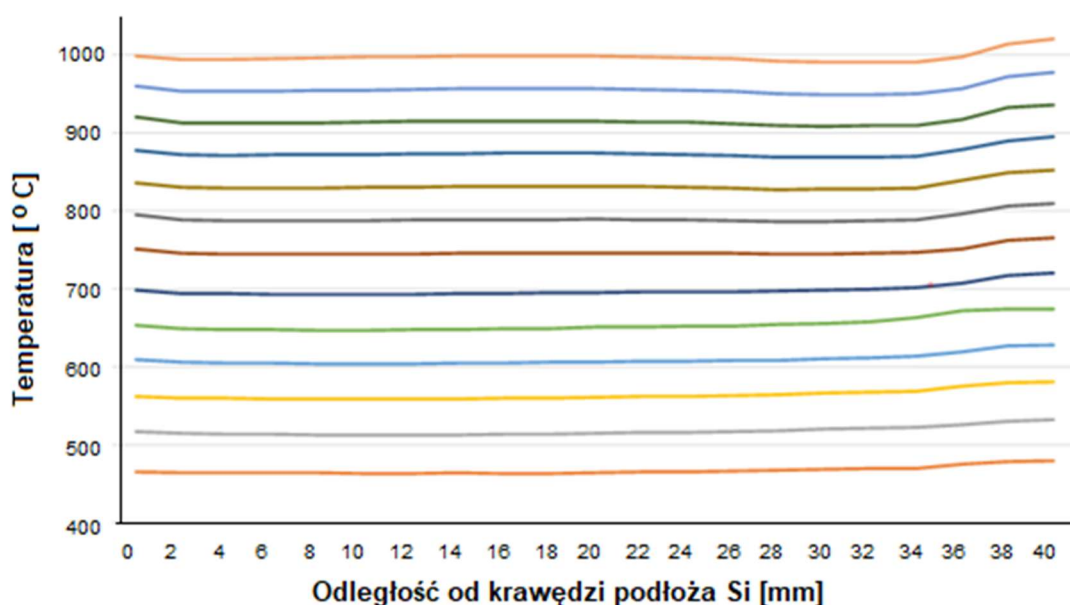
Rys. 4.45. Obraz systemu (sposobu) przechwytywania nośnika podłoża przez ramię transferu liniowego przed i po jego optymalizacji.

#### 4.4.2 Optymalizacja sposobu pomiaru temperatury podłoża Si na podstawie badań rozkładu temperatury w trakcie jego wygrzewania

Celem tych prac było zapewnienie jak najbardziej dokładnego pomiaru temperatury podłoża Si osadzonego na nośniku i zamontowanego na osi opisanego wcześniej, opracowanego w ramach realizacji tego projektu doktoratu wdrożeniowego, oryginalnego prototypowego manipulatora próbki w próżniowej komorze procesowej do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych. Podłoże Si musi być podgrzewane (wygrzewane) w bardzo wysokiej próżni, z jednej strony metodą grzania oporowego (rezystancyjnego), a z drugiej – z wykorzystaniem szerokiej wiązki laserowej. Systematyczne testy pierwotnego rozwiązania wykazały, że jednorodność temperatury grzania podłoża Si osadzonego na nośniku na manipulatorze wzdłuż średnicy tego podłoża, jak to pokazano na Rys. 4.46, jest nie do końca zadowalająca, zwłaszcza w pobliżu krawędzi podłoża, co ilustrują zależności rozkładu temperatury na wygrzewanym podłożu Si zestawione na Rys. 4.47.



Rys. 4.46. Schemat pomiaru temperatury wzdłuż średnicy podłoża Si osadzonego na nośniku manipulatora, oraz jego widok w trakcie wygrzewania oporowego, oraz wiązką laserową.



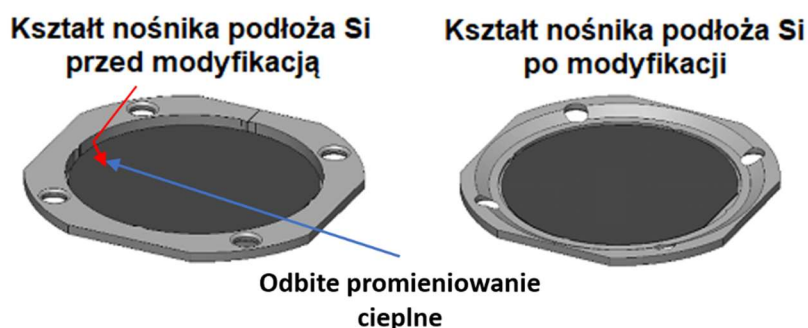
Rys. 4.47. Rozkład temperatury podłoża Si wzdłuż jego średnicy dla pierwotnego rozwiązania.



Dlatego, aby uzyskać bardziej równomierny rozkład temperatury na całym podłożu Si podczas jego wygrzewania grzałki oporową, ale również z wykorzystaniem szerokiej wiązki z diody laserowej, w ramach dodatkowych prac własnych przeprowadzono 3 modyfikacje wybranych elementów systemu (modułu) wygrzewania podłoża Si na jego nośniku opisane poniżej.

Po pierwsze, przeprowadzono modyfikacje (optymalizacje) kształtu samego nośnika podłoża Si w celu zminimalizowania odbić promieniowania cieplnego na krawędzi nośnika, co mogło być przyczyną nadmiernego nagrzewanie się krawędzi podłoża Si, co potwierdzają zależności rozkładu temperatury na podłożu Si zestawione na

Rys. 4.47. Modyfikacja polegała na zmniejszeniu wysokości krawędzi nośnika dzięki czemu odbite promieniowanie przestało ogrzewać krawędź podłoża. Zmianę kształtu nośnika z podłożem Si pokazano poniżej na Rys. 4.48.

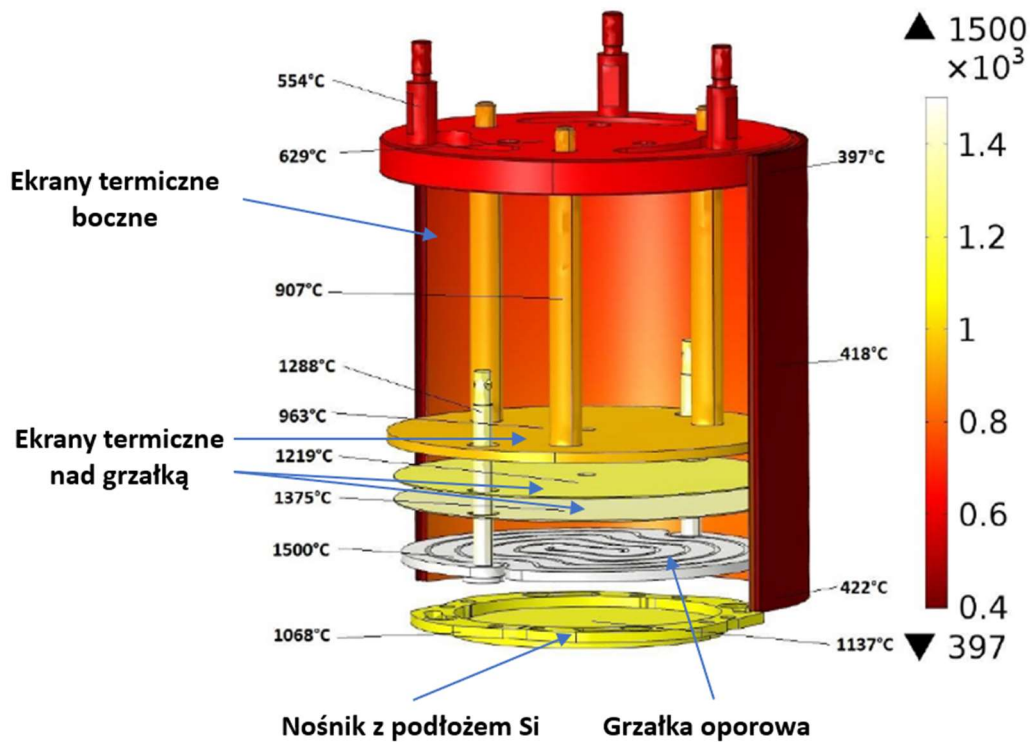


Rys. 4.48. Kształt nośnika podłoża przed i po jego modyfikacji.

Po drugie, przeprowadzono modyfikacje sposobu mocowania samego nośnika podłoża Si na końcówce manipulatora, w celu wyeliminowania niekorzystnych tzw. mostków termicznych, które wprowadzały nierównomierność wygrzewania podłoża. Modyfikacja polegała na zrezygnowaniu z blaszek zabezpieczających nośnik. Blaszki po dwóch stronach nośnika przytrzymywały nośnik po wprowadzeniu go przez ramię automatycznego transferu liniowego, co powodowało, że w miejscu styku ciepło było szybciej odprowadzane z nośnika. Po modyfikacji uchwytu na nośniki na końcu automatycznego transferu liniowego opisanego powyżej można było zrezygnować z blaszek zabezpieczających, co poprawiło równomierność grzania podłoża.

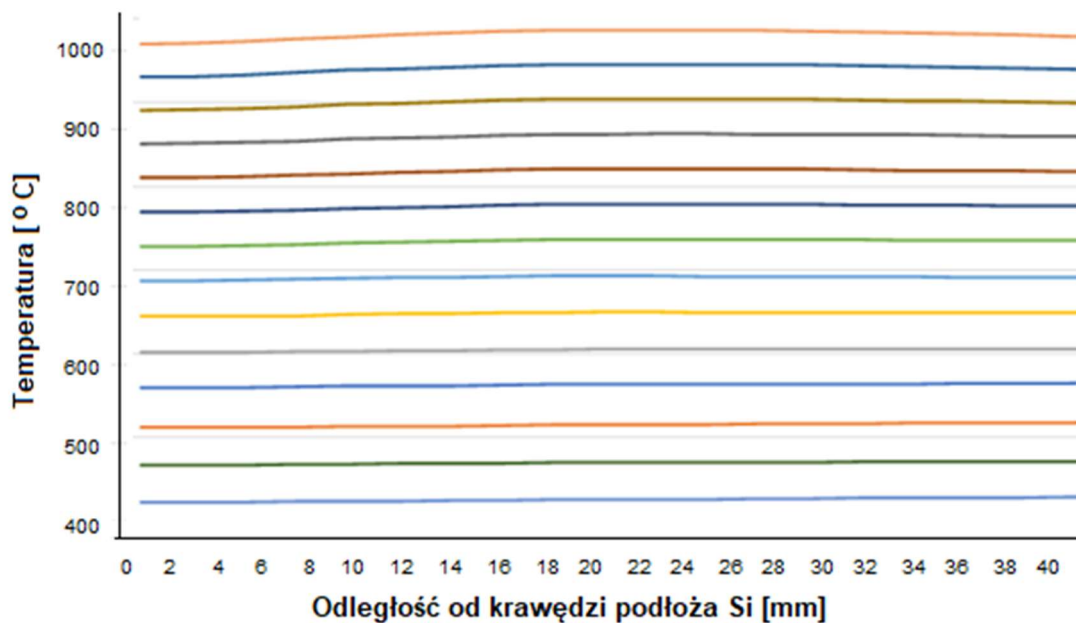
Po trzecie, na bazie przeprowadzonej symulacji własnej rozkładu temperatury modułu grzejnego z grzałką oporową, wraz z nośnikiem i z osadzonym na nim podłożem Si, z wykorzystaniem komercyjnego oprogramowania KOMSOL, której wyniki pokazano na

Rys. 4.49, przeprowadzono modyfikację tego modułu grzejnego w celu zminimalizowania odległości grzałki oporowa - podłoża Si.



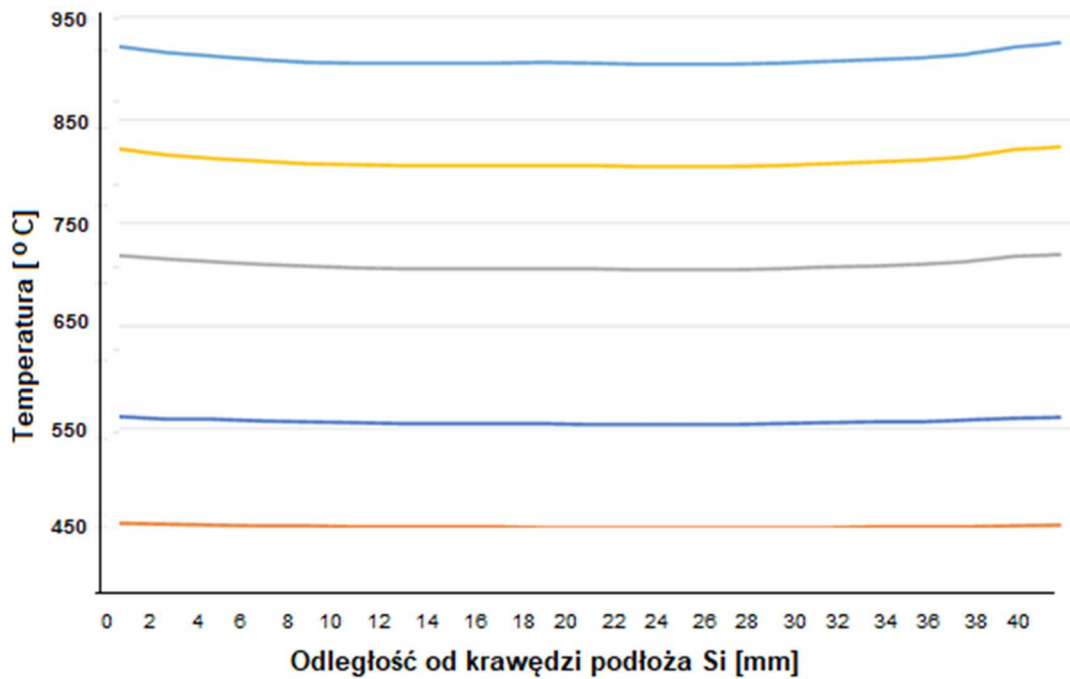
Rys. 4.49. Obraz symulacji rozkładu temperatury na wybranych elementach wewnętrznych modułu grzejnego podłoża Si na nośniku.

Poniżej na Rys. 4.50 zestawiono wyniki pomiarów jednorodności temperatury podłoża Si po wprowadzeniu opisanych wyżej zmian konstrukcyjnych.



Rys. 4.50. Rozkład temperatury podłoża Si wygrzewanego grzałką oporową wzdłuż jego średnicy po istotnej modyfikacji pierwotnego rozwiązania.

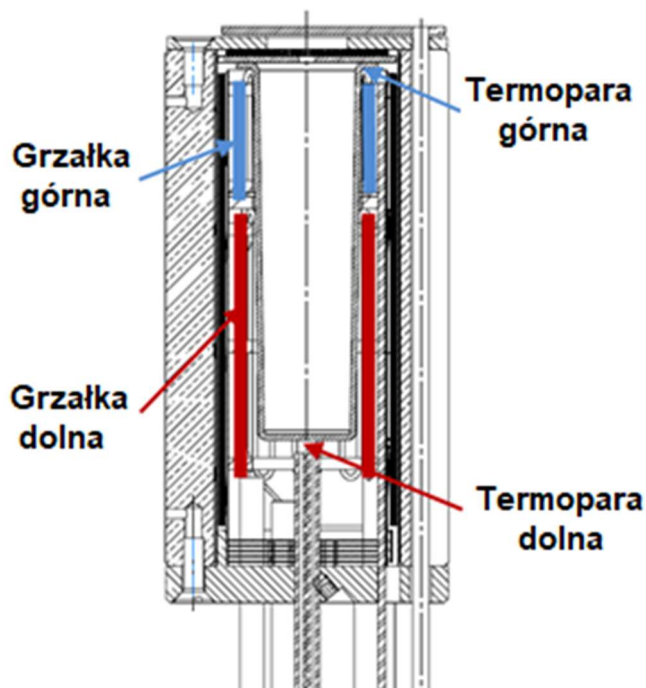
W nawiązaniu do informacji powyżej, w przypadku wygrzewania podłoża Si wiązką laserową dopiero dla najwyższych temperatur powyżej obserwujemy nieznaczne większe nagrzewanie się krawędzi podłoża Si, co ilustrują przebiegi (zależności) zestawione na Rys. 4.51.



Rys. 4.51. Rozkład temperatury podłoża Si wygrzewanego wiązką laserową wzdłuż jego średnicy po istotnej modyfikacji pierwotnego rozwiązania.

#### 4.4.3 Weryfikacja warunków pracy dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1

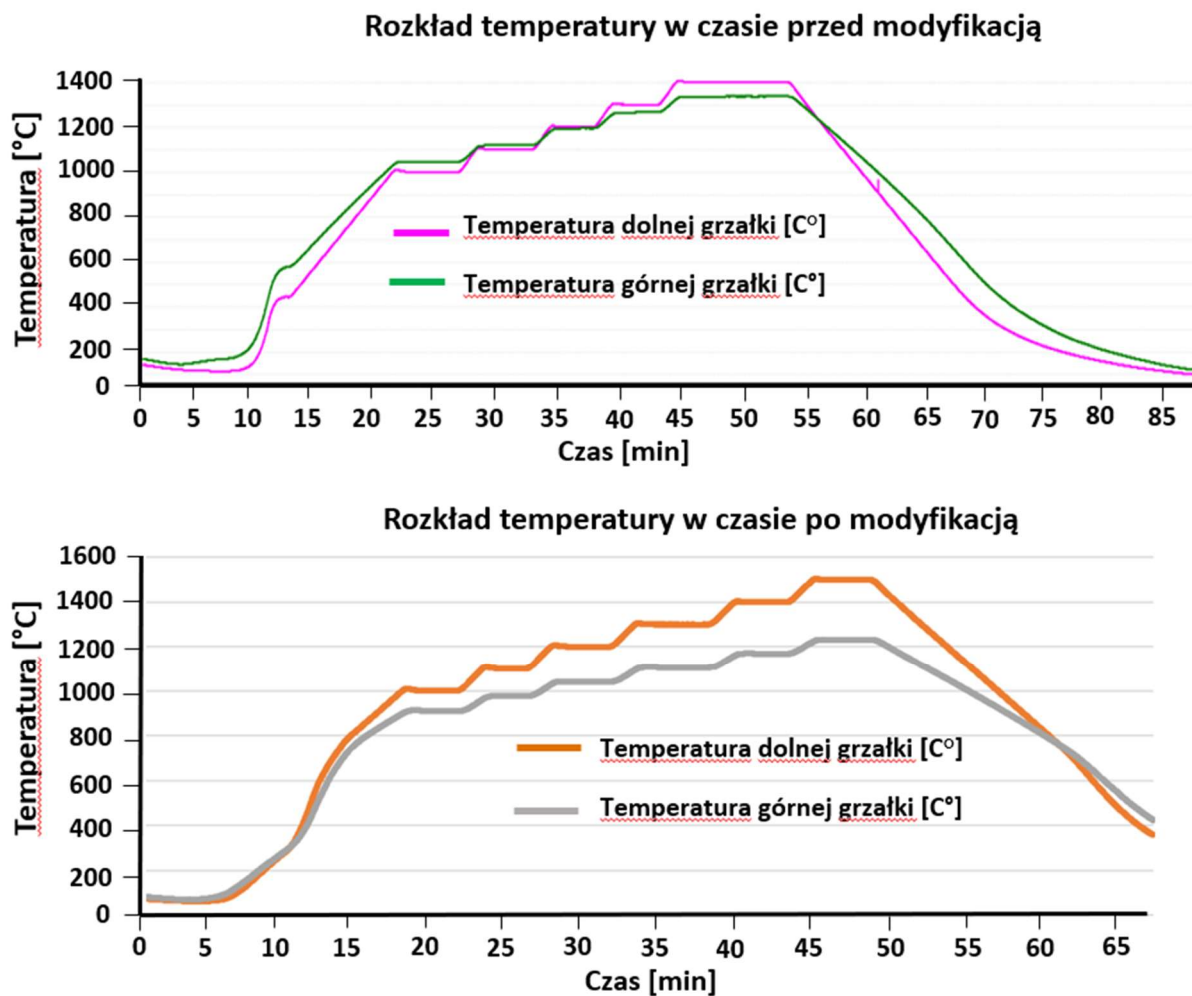
Już pierwsze testy pracy dwu-strefowej komórki efuzyjnej EF40DF1 w próżniowej komorze procesowej, której uproszczony schemat (przekrój) pokazano na Rys.4.51., wykazały zbyt wolną odpowiedź termopary dolnej na zmieniającą się temperaturę tygla, czego efektem były wyższe wskazania temperatury dla grzałki górnej przy grzaniu tygla grzałką dolną. Ten niekorzystny stan obserwowano aż do temperatury tygla na poziomie 800 °C.



Rys.4.51. Przekrój dwustrefowej komórki efuzyjnej z rozmieszczeniem grzałek i termopar.

W celu zapewnienia jak najkrótszego czasu reakcji dolnej termopary na zmiany temperatury tygla, dodano dodatkowy element w postaci wysokiej na 5mm „koszyka” z materiału trudnotopliwego zamocowanego wokół dolnej części tygla, do którego zamocowano termoparę .

Po wyżej opisanych modyfikacjach sposobu pomiaru temperatury dolnej tygla przeprowadzone dodatkowe testy pracy w/w dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1 wykazały, że udało się znacznie poprawić czas reakcji termopary dolnej, co pokazują zależności zestawione na Rys. 4.52.



Rys. 4.52. Czasowa zależność temperatury grzałki dolnej dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1 przed oraz po modyfikacji układu pomiaru temperatury.

## 5 METODYKA WYTWARZANIA STRUKTUR WARSTWOWYCH WYBRANYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Zgodnie z celem i zakresem niniejszego doktoratu wdrożeniowego, które opisano w Rozdziale 3 tej rozprawy, po opracowaniu modułowego systemu (instalacji) do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych na wcześniej przygotowanym podłożu przeprowadzono systematyczne prace własne nad technologią osadzania warstw trójtlenku indowego  $\text{In}_2\text{O}_3$  na wcześniej odpowiednio przygotowanym (oczyszczonym) podłożu Si, z wykorzystaniem oryginalnej, opracowanej w Politechnice Śląskiej w Gliwicach, technologii ich reotaksjalnego wzrostu z utlenianiem próżniowym (RGVO) w ściśle określonych i kontrolowanych warunkach bardzo wysokiej próżni.

W tym Rozdziale poniżej opisano szczegółowo opracowaną i zastosowaną metodykę tych prac, ze szczególnym uwzględnieniem kolejnych etapów jej realizacji.

### 5.1 Dobór materiałów wyjściowych do osadzania warstw $\text{In}_2\text{O}_3$ na podłożu Si

Jako materiały wyjściowe do osadzania warstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  metodą RGVO na podłożu Si wykorzystano:

- Pelety indu (In) o czystości 99,99% komercyjnie dostępne w firmie Kurt J. Lesker,
- Podłoża Si o orientacji (111) komercyjnie dostępne w firmie EL-CAT Inc.,
- Butle z czystym tlenem komercyjnie dostępne w firmie Linde Gaz Polska.

Podstawowe informacje dotyczące właściwości In jako źródła do osadzania warstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  zamieszczono w Tabeli 5.1.

**Tabela 5.1**

Podstawowe właściwości indu (In) w aspekcie jego zastosowania w projekcie.

Temperatura parowania [°C] przy określonej wartości próżni [mbar]			Temperatura topnienia	Temperatura wrzenia	Gęstość
$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	[°C]	[°C]	$\text{g/cm}^3$
487	597	742	157	2072	7,3

Z kolei, jako podłoża do osadzania warstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  wykorzystano cienkie płytki (krążki) Si o orientacji (111), grubości ok. 300 nm, oraz średnicy 2".

Ponadto, do dodatkowego utleniania warstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  w trakcie ich osadzania na podłożu Si(111) wykorzystano butle z czystym tlenem komercyjnie dostępne w firmie Linde Gaz Polska o objętości  $10 \text{ dcm}^3$ .

## **5.2 Wprowadzenie podłoża do komory załadowniczej i jego transport do próżniowej komory jego przygotowania**

Pierwszym etapem procedury osadzania warstw trójtlenku indowego  $\text{In}_2\text{O}_3$  na podłożu Si jest zamontowanie płytki Si(111) na opisanym wcześniej nośniku podłoża. Następnie tak przygotowane podłoże Si na nośniku za pomocą specjalnego uchwytu do wkładania lub wyciągania podłoża z komory widocznego na

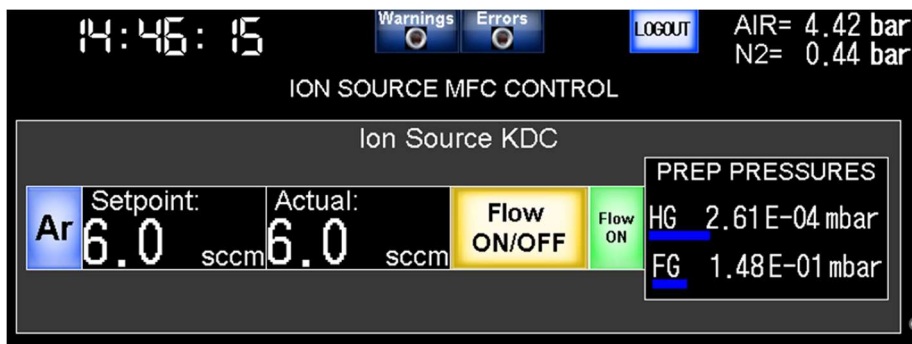
Rys. 4.2 ręcznie umieszcza się przez drzwi próżniowe na jednej z sześciu dostępnych pozycji uchwytów nośnika w komorze załadowniczej. Po jej odpompowaniu do próżni na poziomie ok.  $1 \cdot 10^{-8}$  mbara, z wykorzystaniem systemu sterowania w panelu HMI, nośnik z podłożem Si jest następnie transferowany, z wykorzystaniem ramienia transferu liniowego, przez suwakowy zawór odcinający do odpompowanej wcześniej do próżni na poziomie ok.  $1 \cdot 10^{-9}$  mbara komory przygotowania podłoża (też z wykorzystaniem systemu sterowania w panelu HMI), na uchwyt nośnika podłoża umieszczonego w niej manipulatora próbki.

## **5.3 Przygotowanie (oczyszczanie) podłoża Si z wykorzystaniem wybranych metod technologicznych**

Jak to opisano wcześniej w Rozdziale 4 niniejszej rozprawy, do oczyszczania podłoża w komorze przygotowania podłoża stosowana jest metoda bombardowania (rozpylania) zanieczyszczeń powierzchniowych wiązką jonów Ar, z wykorzystaniem komercyjnego działu jonowego KDC40 firmy Kaufman (USA), współpracującego z panelem sterowania pokazanym już wcześniej na Rys. 4.11.

Co ważne, podstawowe parametry pracy działu jonowego KDC40 do trawienia (bombardowania) jonowego podłoża Si, zestawiono już wcześniej w Tabeli 4.1.

Co kluczowe, wiązka jonowa Ar o odpowiedniej kolimacji zostaje wygenerowana w dziale jonowym po wpuszczeniu do komory przygotowania strumienia Ar przez zawór dozujący (model - MFC VCR 1/4" 20sccm Ar (MKS MF1) Modbus TCP, RJ45, firma - MKS Instruments Deutschland GmbH) przy przepływie Ar na poziomie 6 sccm do jego ciśnienia cząstkowego na poziomie  $10^{-4}$  mbara. Kontrola przepływu Ar odbywała się przy pomocy układu sterowania pokazanego na Rys. 5.1 również umieszczonego w panelu sterowniczym HMI.

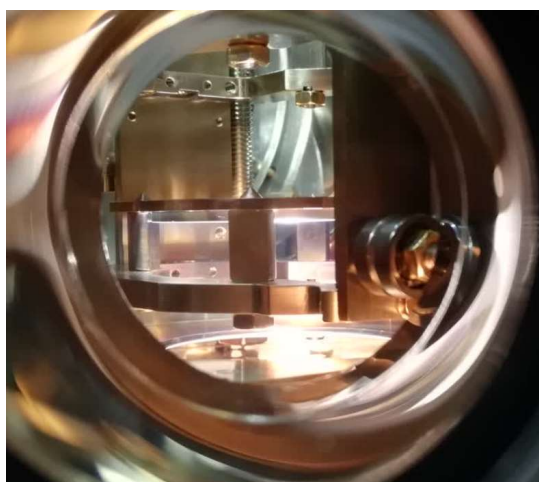


Rys. 5.1. Widok panelu kontroli wprowadzania Ar dla komercyjnego działa jonowego KDC40.

Jak to zestawiono w Tabeli 4.1 Tabela 4.1 zakres napięcia pracy działa jonowego KCD jest co prawda bardzo szeroki, ale zgodnie z informacjami dostępnymi w literaturze w przypadku bombardowania (czyszczenia) jonowego powierzchni podłoża Si optymalna energia wiązki jonowej wynosi 300 eV.

W przypadku wykonywanego eksperymentu ustawiono energię 320 eV, co dało natężenie prądu wiązki dochodzącej do podłoża 20mA. Czas trawienia jonowego wynosił 10 min

Co ważne, proces bombardowania (czyszczenia) jonowego powierzchni podłoża Si w komorze przygotowania można bezpośrednio obserwować przez odpowiedni wziernik, co ilustruje obraz na Rys. 5.2.



Rys. 5.2. Obraz (widok) procesu bombardowania (oczyszczania) jonowego podłoża Si działem jonowym KDC40.

Jak to wspomniano wcześniej w Rozdziale 4, po procesie bombardowania (trawienia) jonowego podłoża Si działem jonowym KDC40, w celu poprawy morfologii powierzchni podłoża Si (jego ewentualnej potencjalnej rekrytalizacji) zwykle stosuje się dodatkowo jego wygrzewanie w warunkach bardzo wysokiej próżni, przy zastosowaniu parametrów zestawionych poniżej w Tabeli 5.2



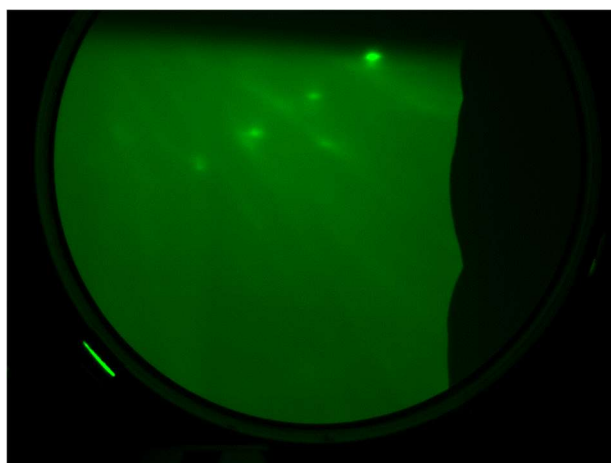
**Tabela 5.2**

Podstawowe parametry procedury wygrzewania próżniowego podłoża Si po bombardowaniu (trawieniu) jonowym.

Parametr	Wartość [jednostka]
Prędkość rozgrzewania grzałki	50 [°C/min]
Temperatura końcowa wygrzewania	800 [°C]
Czas potrzebny do osiągnięcia w/w temperatury	16 [min]
Czas wygrzewania	15 [min]
Prędkość chłodzenia	5 [°C/min]
Temperatura końcowa schłodzenia	200 [°C]

Co kluczowe, efektywność bombardowania jonowego połączonego z wygrzewaniem próżniowym do oczyszczania podłoża Si można stosunkowo łatwo i szybko sprawdzić po jego przeniesieniu nośnika z oczyszczonym podłożem Si z komory przygotowania na manipulator w próżniowej komorze procesowej opracowanej instalacji przy pomocy wspomnianego wcześniej automatycznego transferu liniowego sterowanego z panelu HMI, a następnie wykorzystaniu metody dyfrakcji odbiciowej wysokiej energii (RHEED). Przy wykorzystaniu energii pierwotnej wiązki elektronowej 15 keV otrzymano wyraźny obraz dyfrakcyjny RHEED pokazany na Rys. 5.3.

Co ważne, wyraźny rozkład plamek dyfrakcyjnych jednoznacznie potwierdza, że podłoże Si po zastosowaniu w/w procedury jego oczyszczania jest oczyszczone oraz wykazuje poprawną jakość strukturalną i może być wykorzystane do osadzania na nim warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych.



Rys. 5.3. Przykładowy obraz dyfrakcyjny RHEED oczyszczonego podłoża Si.

#### 5.4 Osadzanie nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$ na podłożu Si metodą RGVO

Zgodnie z celem i zakresem niniejszej rozprawy doktorskiej, w ramach realizacji niniejszego projektu wdrożeniowego, zaproponowano osadzanie nanowarstw wybranego materiału półprzewodnikowego, tzn. trójtlenku indowego  $\text{In}_2\text{O}_3$ , z wykorzystaniem opracowanej w naszym ośrodku technologii RGVO.

#### **5.4.1 Idea metody RGVO osadzania nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$**

Technologia RGVO polega na reotaksjalnym osadzaniu warstw In w warunkach bardzo wysokiej próżni, z wykorzystaniem np. komórki efuzyjnej jako źródła In, na wcześniej przygotowanym (oczyszczonym) podłożu Si, a następnie na dodatkowym (lub jednoczesnym) utlenianiu osadzonych nanowarstw In do trójtlenku  $\text{In}_2\text{O}_3$  w warunkach próżniowych, przy ściśle określonym (kontrolowanym) ciśnieniu parcjnym czystego, suchego cząsteczkowego tlenu medycznego  $\text{O}_2$ . Szczegóły tej technologii zostały opisane w dwóch wcześniejszych publikacjach naukowych ośrodka [16], [17] zestawione w końcowej części Rozdziału.

Ponadto, należy wyraźnie podkreślić, że w ośrodku prowadzone były, bezpośrednio pod kierunkiem Promotorki niniejszej rozprawy, systematyczne badania nad osadzaniem metodą RGVO nanowarstw  $\text{SnO}_2$ . Szczegóły tej technologii zostały opisane w dwóch innych wcześniejszych publikacjach naukowych ośrodka [18], [19] zestawione również w końcowej części Rozdziału.

#### **5.4.2 Procedura osadzania nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$ na podłożu Si metodą RGVO**

Jako materiał wyjściowy osadzania warstw In na podłożu Si wykorzystano pelety In o czystości 99,99% komercyjnie dostępne w firmie Kurt J.Lesker.

Pelety In umieszczano w tyglu niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF40LT1, którą wprowadzano następnie do jednego z kołnierzy nośnych na flanszy źródeł parowania próżniowej komory procesowej MBE.

Po uzyskaniu bardzo wysokiej próżni w komorze procesowej na poziomie  $2 \cdot 10^{-9}$  mbara (po jej dodatkowym wygrzewaniu (odgazowaniu) w temperaturze  $150\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny, a następnie jej schłodzeniu do temperatury pokojowej), przeprowadzono również dodatkowo odgazowanie samego materiału (In) w niskotemperaturowej komórce efuzyjnej EF40LT1 w temperaturze  $100\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny.

Przed przystąpieniem do właściwego procesu osadzania nanowarstw In, zgodnie z informacjami opisanymi w Rozdziale 4, przeprowadzono kalibrację pomocniczego miernika grubości (mikrowagi kwarcowej), też opisanego szczegółowo w poprzednim rozdziale. W tym celu w miejscu podłoża Si na nośniku manipulatora próbki wprowadzono referencyjny miernik grubości warstwy (mikrowagę kwarcową w celu wyznaczenia tzw. prędkości osadzania, współpracujący z monitorem – kontrolerem grubości (szybkości) osadzania warstw TMC13 firmy PREVAC, który dokładnie opisano w rozdziale 4, a którego widok pokazano na Rys. 4.33.



Rys.4.56. Widok panelu TMC13 sterowania pomocniczym kwarcowym miernikiem grubości (szybkości) osadzania warstw.

Jednak aby poprawnie określić grubość (szybkość) osadzania warstw przy pomocy kontrolera TMC13 należało do niego wprowadzić wartości odpowiednich wartości impedancji akustycznej oraz gęstości parowanego Indu (In), odpowiednio:  $10,5 \cdot 10^5 \text{ g/cm}^2\text{s}$ , oraz  $7,3 \text{ g/cm}^3$ .

W następnym etapie otwarto przystłą niskotemperaturowej komórki efuzyjną EF40LT1, referencyjnego miernika grubości warstw, oraz pomocniczego miernika grubości warstw i ustawiono na panelu TMC wartość parametru tzw. Tooling factor na 175%, aby zapewnić możliwość ustawienia identycznych wskazań na kwarcowej mikrowadze pomocniczej co na kwarcowej mikrowadze referencyjnej usytuowanej w miejscu samego podłoża Si. Następnie zwiększano stopniowo temperaturę tygla z odparowywanym In aż do uzyskania prędkości parowania 1 nm/min, co kontrolowano na w/w panelu TMC z wykorzystaniem oprogramowania Syntesium.

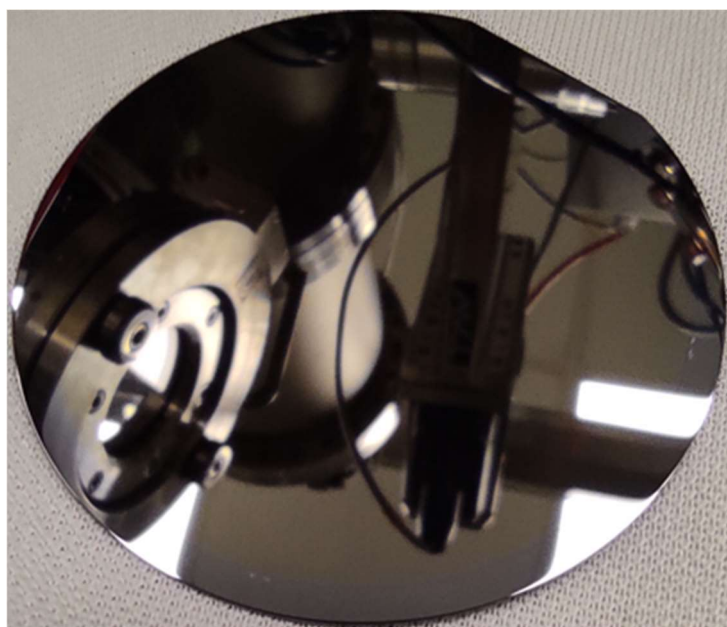
Na podstawie przeprowadzonych prac opisanych skrótowo powyżej określono, że dla uzyskania ustalonej prędkości parowania In na poziomie 1 nm/min, sam tygiel z In we wnętrzu niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF40LT1 należało rozgrzać do 703 °C, przy próżni panującej w samej komorze procesowej na poziomie  $3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mbara}$ .

Następnie zamknięto przysłony komórki efuzyjnej oraz referencyjnego miernika grubości warstw i przeprowadzono następujące czynności przygotowawcze do procesu parowania In w komórce efuzyjnej i jego osadzania na wcześniej przygotowanym (oczyszczonym) podłożu Si, tzn. po usunięciu referencyjnego miernika grubości warstwy umieszczono w tym położeniu nośnik z podłożem Si, który wprowadzono w ruch obrotowy z szybkością obrotu  $30^\circ/\text{s}$ , otwarto przysłony źródła par In. W przypadku realizacji procedury osadzania warstw In na podłożu Si z jednoczesnym ich utlenianiem w warunkach próżniowych otwarty jest zawsze dozownik tlenu dostarczonego przez firmę Linde o czystości 99.99% aby zapewnić jego określone ciśnienie parcjalne w próżniowej komorze procesowej w trakcie nanoszenia warstw In na podłoże Si.

Co absolutnie kluczowe, dopiero po ustabilizowaniu się warunków pracy komórki efuzyjnej EF40LT1 (prędkości parowania) przeprowadzono jednocześnie wyzerowanie wskazania samej grubości warstwy oraz otwarto przysłonę nad podłożem na manipulatorze, aby zapewnić stabilne osadzanie kolejnych monowarstw In na podłożu Si. W celu zapewnienia jak najlepszej adhezji osadzanych warstw In na podłożu Si było one cały czas utrzymywane w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ .

W tak dobranych, opisanych wyżej warunkach technologicznych, udało się osadzić warstwę In o grubości 20 nm w atmosferze tlenu przy ciśnieniu parcjalnym  $2 \cdot 10^{-6}$  mbara.

Na Rys. 5.4 pokazano podłoże Si z osadzoną warstwą In o grubości ok. 20 nm.



Rys. 5.4. Widok podłoża Si z osadzoną warstwą  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości ok. 20 nm na nośniku podłoża manipulatora próbki w próżniowej komorze procesowej MBE.

Po osadzeniu warstwy In o grubości 15 nm zakończono ten proces poprzez zamknięcie niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF40LT1 w/w przesłoną, następnie zamknięto też zawór dozujący tlen, oraz zatrzymano obrót podłoża Si na nośniku manipulatora, po czym rozpoczęto schładzanie podłoża Si z osadzoną warstwą In do temperatury pokojowej. Po tym procesie ciśnienie w próżniowej komorze procesowej powróciło do wartości bazowej na poziomie próżni ok.  $10^{-9}$  mbar.

Następnie podłoże Si z osadzoną warstwą In poprzez komorę przygotowania przeniesiono do komory załadowniczej, którą wcześniej wypełniono syntetycznym azotem  $N_2$ , i po jego wyciągnięciu z tej ostatniej komory umieszczono go w specjalnym pojemniku, który zafoliowano z celu zabezpieczenie obiektu przed niepożądanymi zanieczyszczeniami.

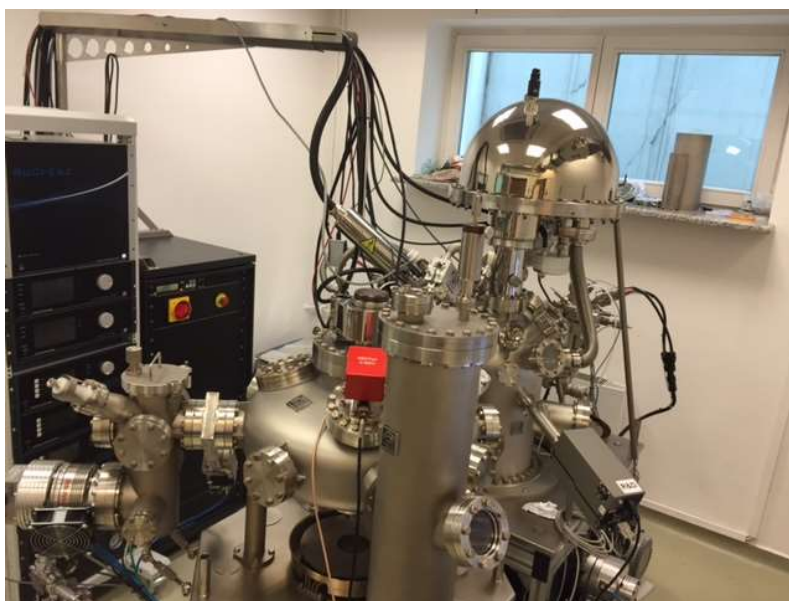
Powyższy proces został powtórzony dla osadzenia warstwy o grubości 20 nm.

## 6 CHARAKTERYZACJA POWIERZCHNIOWYCH WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNYCH OSADZONYCH STRUKTUR WARSTWOWYCH RGVO $\text{In}_2\text{O}_3$

W nawiązaniu do informacji przedstawionych w Rozdziale 3 oraz w Rozdziale 5, w tym rozdziale opisano wyniki badań przeprowadzonych metodą rentgenowskiej spektroskopii elektronowej (XPS), podstawowych powierzchniowych właściwości chemicznych dwóch struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  grubościami odpowiednio 15 nm oraz 20 nm. Jak to opisano wcześniej były one osadzone metodą RGVO na wstępnie oczyszczonym wiązką jonową podłożu Si, utrzymywanym w temperaturze 200 °C z wykorzystaniem komórki efuzyjnej EF40LT1 o temperaturze tygła 703 °C dodatkowo utlenianych w atmosferze tlenu przy ciśnieniu parcjnym  $2 \cdot 10^{-6}$  mbara. Ich celem było sprawdzenie czy właściwości te zależą od grubości tych nanowarstw, w sytuacji gdy głębokość pochodzenia informacji w metodzie XPS dla tego materiału jest na poziomie ok. 3 nm [6].

### 6.1 Procedura analityczna rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS)

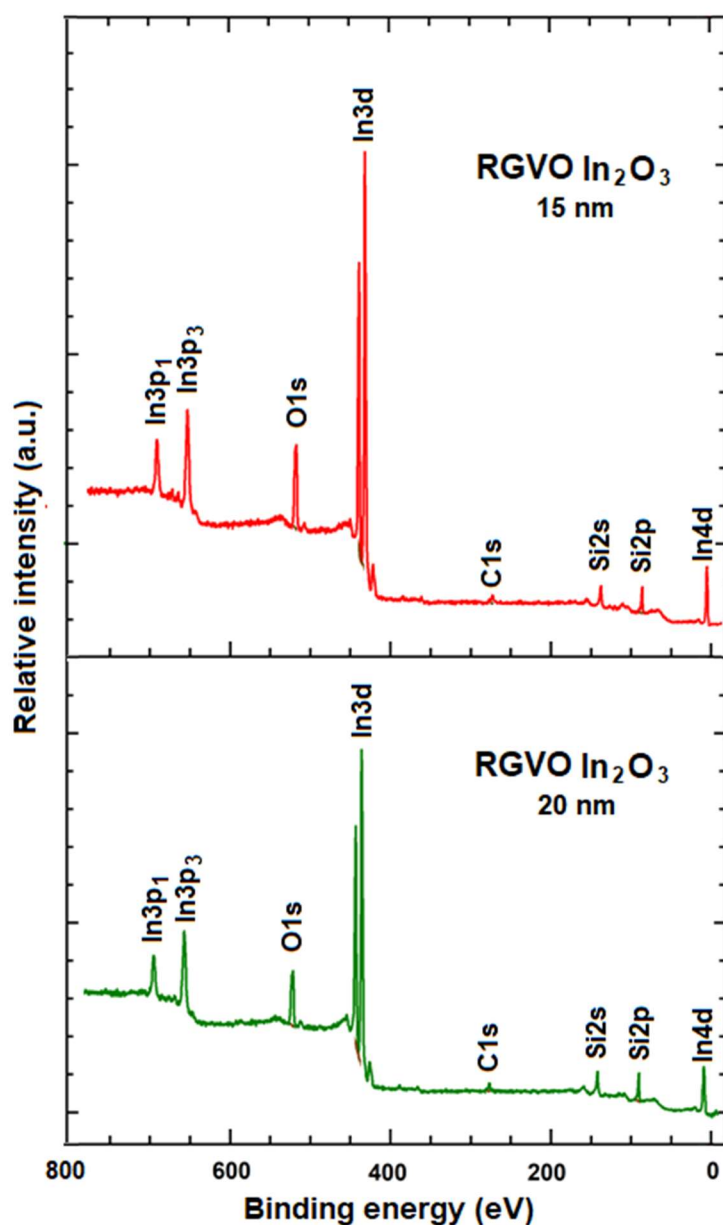
Badania podstawowych powierzchniowych właściwości chemicznych wspomnianych dwóch nanowarstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  metodą XPS przeprowadzono w Instytucie Katalizy i Chemii Powierzchni, Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, z wykorzystaniem spektrometru XPS/UPS firmy PREVAC. Spektrometr ten jest wyposażony m.in. w niemonochromatyczne dwu-anodowe źródło promieniowania X - model RS40B1 (anoda Al) firmy PREVAC o energii fotonów 1487 eV, oraz hemisferyczny analizator energii elektronów - model EA15 firmy PREVAC. Widma XPS rejestrowano przy tzw. energii przejścia 200 eV (widma przeglądowe XPS), oraz 100 eV (dla linii widmowych XPS). Bazowa próżnia (ciśnienie gazów resztkowych) w komorze analitycznej wykorzystywanego spektrometru XPS w trakcie prowadzonych badań była na poziomie  $4 \cdot 10^{-10}$  mbar. Widok spektrometru XPS/UPS firmy PREVAC pokazano na Rys.6.1.



Rys. 6.1. Widok ogólny spektrometru XPS/UPS firmy PREVAC w IKFP PAN w Krakowie

## 6.2 Wyniki badań XPS struktur warstwowych $\text{In}_2\text{O}_3$

W ramach przeprowadzonych badań XPS powierzchni badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  na wstępie zarejestrowano ich tzw. widma przeglądowe, ale jedynie w zakresie energii wiązania (Binding energy)  $600 \div 0$  eV, w którym pojawiają się wszystkie ważne linie widmowe XPS od głównych atomów na ich powierzchni. Widma przeglądowe tych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, w celu ich szybkiego bezpośredniego porównania, zestawiono wspólnie na Rys. 6.2.



Rys. 6.2 Widma przeglądowe XPS nanowarstw  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch grubościach.

Na widmach tych oznaczono wszystkie linie widmowe XPS bazowych atomów występujących na powierzchni tych struktur warstwowych RGVO  $\text{In}_2\text{O}_3$ , w tym główne linie tlenu (O1s) oraz indu ( $\text{In}3d$ ) także podłoża Si ( $\text{Si}2p$ ).

Pozostałe widoczne linie widmowe XPS in ( $\text{In}3p_1$ ,  $\text{In}3p_3$  i  $\text{In}4d$ ) oraz Si ( $\text{Si}2s$ ) zostały również oznaczone, ale ze względu na ich mniejsze względne intensywności, nie zostały wykorzystane do potencjalnego określania składu chemicznego powierzchni tych badanych obiektów.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że na obu w/w widmach przeglądowych XPS oznaczono również linię widmową XPS C1s, ale jej intensywność jest na poziomie tła, co oznacza, że przyjmując jako powszechną regułę, że stosunek sygnału do szumu (S/N) w widmach XPS powinien być  $> 3$ , na powierzchni badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  mogą być raczej śladowe ilości niepożądanych zanieczyszczeń węglowych. Informacja ta potwierdza, że zastosowana w pracach własnych procedura umieszczania osadzonych struktur warstwowych po ich wyjęciu z komory technologicznej MBE w zafoliowanym pojemniku wypełnionym azotem, prawie w pełni zabezpiecza je przed pokryciem ich niepożądanymi zanieczyszczeniami węglowymi z otaczającej atmosfery. Niezależnie jednak dodatkową i bardziej szczegółową analizę linii widmowej XPS C1s dla obu struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach przedstawiono w końcowej części tego Rozdziału.

Na podstawie analizy względnej intensywności linii widmowych XPS głównych składników (atomów) badanych próbek pokazanych na

Rys. 6.2 określono względne koncentracje atomów głównych pierwiastków obecnych na ich powierzchni, z uwzględnieniem potencjalnych zanieczyszczeń węglowych, których wartości zestawiono w Tabeli 6.1.

**Tabela 6.1.**

Koncentracje atomów pierwiastków obecnych na powierzchni struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach.

Grubość nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$ [nm]	Koncentracja atomów powierzchniowych [%]			
	In	O	C	Si
15	27	36	14	23
20	26	30	13	31

Jak to widać z Tabeli 6.1 koncentracja pierwszego głównego składnika dla obu badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  czyli atomów In jest zbliżona (ok. 27 %). Nieco różni się natomiast koncentracja dla drugiego głównego składnika dla obu badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$ , czyli atomów O ponieważ dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o mniejszej grubości (15 nm) była nieco większa niż dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o większej grubości (20 nm), co może być powiązane z tym, że dla tych drugich bardziej był widoczny wkład powierzchniowych atomów podłoża Si.



Co istotne dla obu badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  zbliżona była też względna niewielka koncentracja na ich powierzchni zanieczyszczeń węglowych, ale jak wspomiano wcześniej, intensywność obu linii widmowych XPS C1s była na poziomie tła.

Na podstawie informacji zestawionych powyżej widać wyraźnie, że przy zastosowanej procedurze technologicznej RGVO osadzania struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  nie są one do końca stechiometryczne.

Na podstawie analizy względnej koncentracji atomów na powierzchni obu struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, można bowiem dosyć łatwo stwierdzić, że dla struktury warstwowej  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości 15 nm względny stosunek koncentracji atomów O do In jest na poziomie ok. 1.38 co oznacza, że struktura jest bardziej stechiometryczna, w odniesieniu do pełnej stechiometrii na poziomie 1.5, w stosunku do struktury warstwowej  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości 20 nm, ponieważ dla tej ostatniej stosunek koncentracji atomów [O]/[In] jest na poziomie ok. 1.1. Przypuszczalne powody tej sytuacji zostaną opisane bardziej szczegółowo w kolejnej części tego Rozdziału.

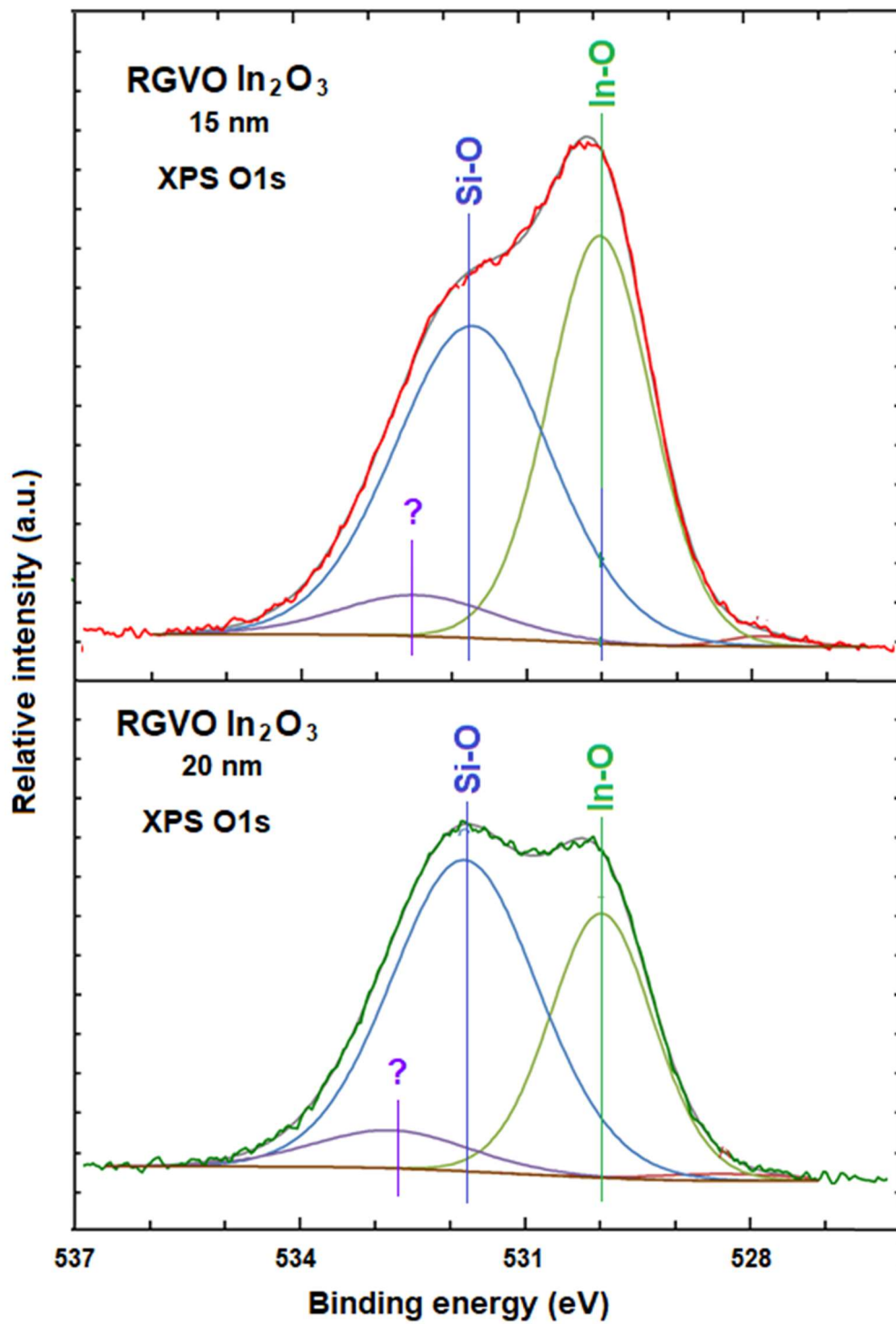
W kolejnym etapie przeprowadzonych badań XPS powierzchni badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  zarejestrowano kolejno główne linie widmowe XPS dla 4 najważniejszych składników (atomów) na ich powierzchni.

Na Rys. 6.3 zestawiono wspólnie linie widmowe XPS O1s, w celu ich szybkiego bezpośredniego porównania. Dla dwóch struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, już po ich dekonwolucji na główne linie składowe.

Na bazie dostępnych informacji literaturowych [21] składową dla energii wiązania 529.8 eV można przypisać wiązaniami powierzchniowym głównego składnika materiału czyli In z O, natomiast składową dla energii wiązania 531.8 eV można przypisać wiązaniami powierzchniowym O z atomami podłoża Si.

Co ważne, na liniach widmowych XPS O1s na Rys. 6.3 widoczne są jeszcze dwie dodatkowe składowe, tzn. dla energii wiązania ok. 528 eV, ale jest on na poziomie szumów, oraz dla energii wiązania ok. 532.5 eV, ale nieznanego pochodzenia, dlatego pominięto je w opisie poniżej.

W Tabeli 6.2 zestawiono podstawowe parametry analityczne zastosowane w procedurze dekonwolucji linii widmowych XPS O1s na składowe, oraz wynikająca z tej procedury dekonwolucji względna wartość pola powierzchni poszczególnych składowych dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o różnych grubościach.



Rys. 6.3. Linie widmowe XPS O1s po ich dekonwolucji dla dwóch struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dwóch różnych grubościach.

o

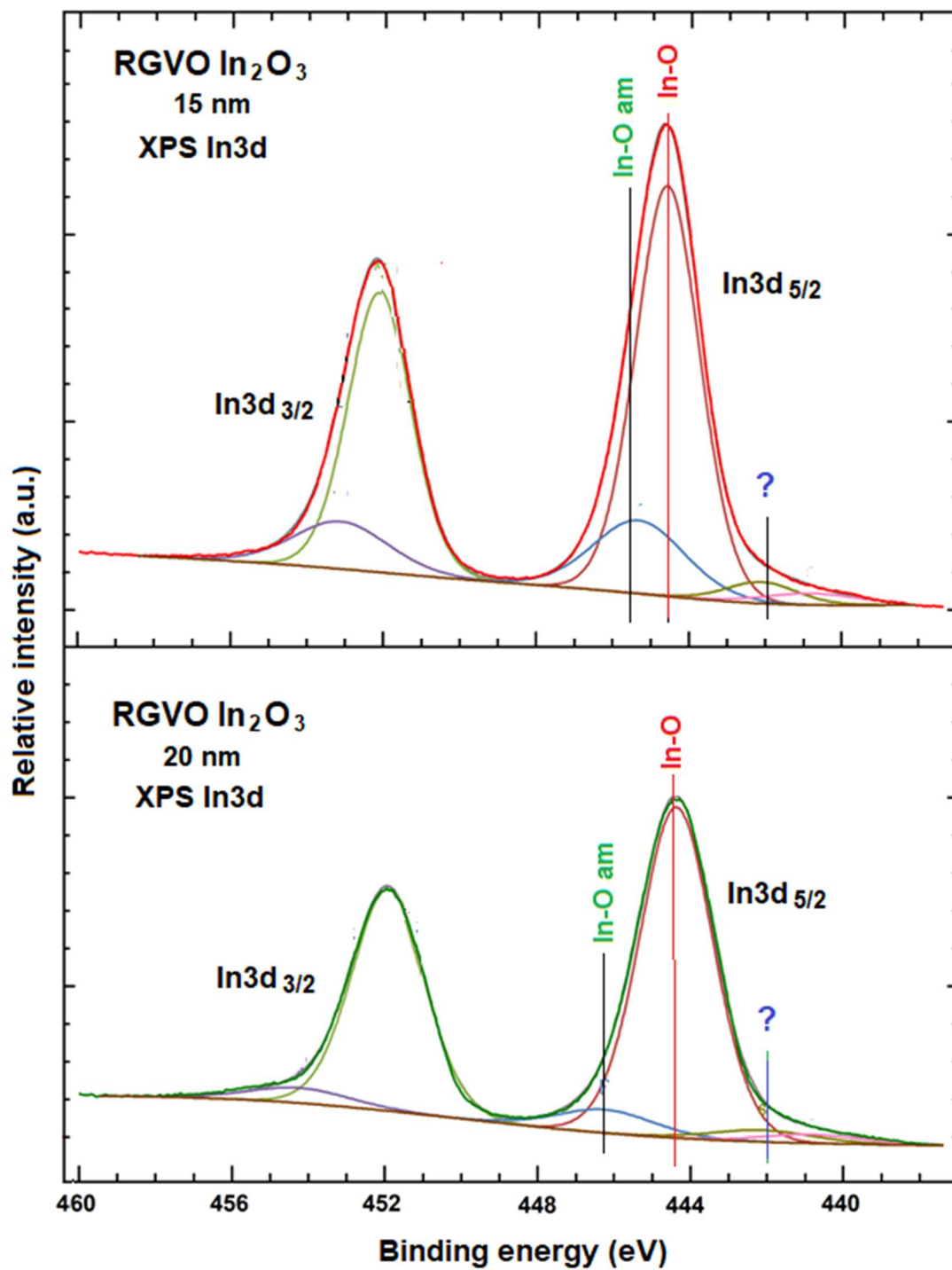
**Tabela 6.2.**

Podstawowe parametry analityczne zastosowane w procedurze dekonwolucji linii widmowych XPS O1s dla struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach, oraz pola powierzchni dwóch rozpoznanych składowych.

Grubość nanowarstw In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [nm]	Parametry analityczne procedury dekonwolucji oraz pola powierzchni i składowych linii widmowej XPS O1s			
	Składowe linii	Energia wiązania składowych (eV)	Szerokość połówkowa (FWHM) składowych (eV)	Pole powierzchni składowych (%)
15	In-O	529.8	1.60	42.9
	Si-O	531.8	2.40	49.7
20	In-O	529.8	1.60	34.2
	Si-O	531.8	2.30	57.2

Na podstawie analizy pól powierzchni poszczególnych składowych linii widmowej XPS O1s dla obu struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach, oraz w nawiązaniu do informacji wynikających z analizy widm przeglądowych opisanej wcześniej można dodatkowo potwierdzić, że są one nie do końca stechiometryczne gdyż względna koncentracja [O]/[In] jest nieznacznie powyżej wartości 1.0, w odniesieniu do pełnej stechiometrii na poziomie 1.5.

Z kolei na Rys. 6.4 zestawiono wspólnie, w celu ich szybkiego bezpośredniego porównania, linie widmowe XPS In3d dla dwóch struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach, także już po ich dekonwolucji na linie składowe odpowiadające kilku rozpoznany wiązaniom powierzchniowym atomów In, które oznaczono tylko dla większej składowej In3d<sub>5/2</sub>.



Rys. 6.4 Linie widmowe XPS In 3d po ich dekonwolucji dla dwóch struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach.

Na podstawie dekonwolucji linii widmowych XPS In3d dla obu badanych struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na bazie dostępnych informacji literaturowych [5], rozpoznano ich główne składowe, tzn. składową dla energii wiązania 444.4 eV można przypisać wiązaniom powierzchniowym głównych składników badanego materiału czyli In z O, natomiast składową dla energii wiązania ok. 447 eV można przypisać podobnym wiązaniom powierzchniowym O z atomami In, ale w formie struktury amorficznej (nieuporządkowanej). Na liniach tych rozpoznano jeszcze niewielką składową dla energii wiązania ok. 442 eV, którą można przypisać wiązaniom powierzchniowym atomów reszkowych czystego In<sup>o</sup>.

W Tabeli 6.3 zestawiono podstawowe parametry analityczne zastosowane w procedurze dekonwolucji linii widmowych XPS In3d na składowe, oraz wynikająca z tej procedury dekonwolucji względna wartość pola powierzchni poszczególnych składowych dla struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o różnych grubościach.

**Tabela 6.3.**

Podstawowe parametry analityczne zastosowane w procedurze dekonwolucji linii widmowych XPS In3d dla struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach, oraz pola powierzchni dwóch głównych rozpoznanych składowych.

Grubość nanowarstw In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [nm]	Parametry analityczne procedury dekonwolucji oraz pola powierzchni i składowych linii widmowej XPS In3d			
	Składowe linii	Energia wiązania składowych (eV)	Szerokość połówkowa (FWHM) składowych (eV)	Pole powierzchni składowych (%)
15	In-O	444.5	2.00	79.6
	In-O am	~ 447	2.80	20.4
20	In-O	444.5	2.30	91.5
	In-O am	~ 447	3.00	8.5

W nawiązaniu do informacji przekazanej w tym Rozdziale wcześniej, dotyczącej widm przeglądowych XPS dla obu struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach, na Rys. 6.5 zestawiono wspólnie, w celu ich szybkiego bezpośredniego porównania linie widmowe XPS C1s dla dwóch struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach, już po ich dekonwolucji na linie składowe odpowiadające rozpoznany wiązaniom powierzchniowym atomów C. Warto to było przeprowadzić ponieważ, jak to widać na zarejestrowanych liniach widmowych XPS C1s, w przeciwieństwie do widm przeglądowych, stosunek sygnału do szumu (S/N) jest dla nich wyraźnie > 3.

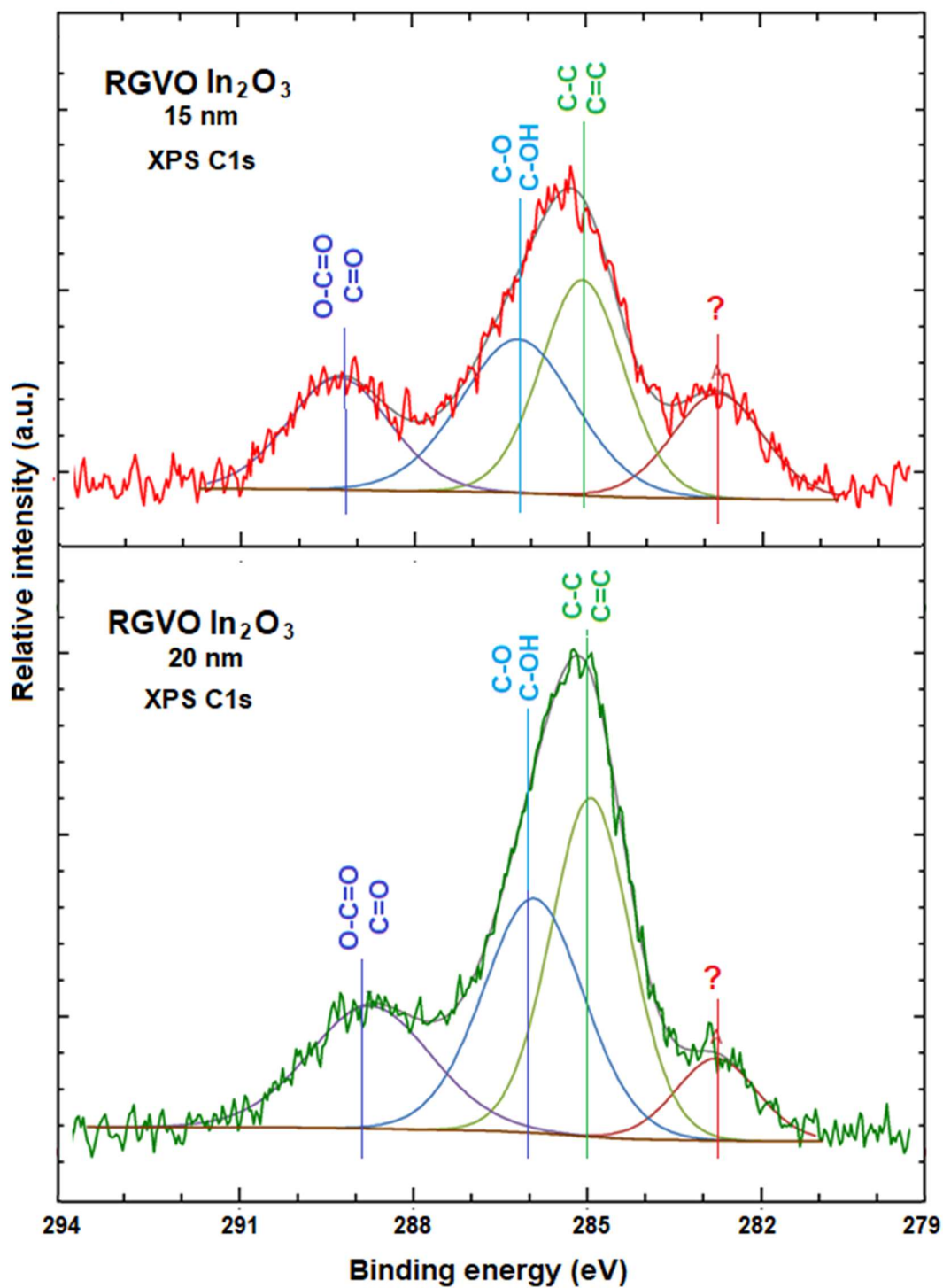
Na podstawie dekonwolucji linii widmowych XPS C1s dla obu badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$ , na bazie dostępnych informacji literaturowych [2], rozpoznano ich główne składowe, tzn.:

- składową dla wartości energii wiązania ok. 285 eV, którą można przypisać wiązaniom powierzchniowym wyłącznie samych atomów węgla w formie grup funkcyjnych, tzn. z pojedynczym wiązaniem C-C oraz z podwójnym wiązaniem C=C,
- składową dla wartości energii wiązania ok. 286 eV, którą można przypisać wiązaniom powierzchniowym węgla w formie dwóch grup funkcyjnych, tzn. pojedynczego wiązania węgla z tlenem C-O oraz wiązania węgla z grupą hydroksylową OH,
- składową dla wartości energii wiązania ok. 289 eV, którą można przypisać podwójnym wiązaniom powierzchniowym węgla z tlenem w formie dwóch grup funkcyjnych, tzn. podwójnego wiązania typu C=O oraz funkcyjnej grupy karbonylowej O-C=O.

Przy okazji należy wspomnieć, że po dekonwolucji linii widmowych XPS C1s dla obu struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, obserwowano także dodatkową składową dla wartości energii wiązania ok. 283 eV, której pochodzenia, na podstawie dostępnych informacji literaturowych, nie rozpoznano.

Następnie na Rys. 6.4 zestawiono wspólnie, w celu ich szybkiego bezpośredniego porównania, linie widmowe XPS C1s dla dwóch struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, także już po ich dekonwolucji na linie składowe odpowiadające kilku rozpoznanym wiązaniom powierzchniowym atomów C.

Podobnie jak dla wcześniej analizowanych linii widmowych XPS dla obu struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, w Tabeli 6.4 zestawiono podstawowe parametry analityczne zastosowane w procedurze dekonwolucji linii widmowych XPS C1s na składowe, oraz wynikająca z tej procedury dekonwolucji względną wartość pola powierzchni poszczególnych składowych dla obu struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o różnych grubościach.



Rys. 6.5. Linie widmowe XPS C1s po ich dekonwolucji dla dwóch struktur warstwowych In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dwóch różnych grubościach.

**Tabela 6.4.**

Podstawowe parametry analityczne zastosowane w procedurze dekonwolucji linii widmowych XPS C1s dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o dwóch różnych grubościach, oraz pola powierzchni dwóch głównych rozpoznanych składowych.

Grubość nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$ [nm]	Parametry analityczne procedury dekonwolucji oraz pola powierzchni i składowych linii widmowej XPS O1s			
	Wiązanie (grupa funkcyjna)	Energia wiązania składowych (eV)	Szerokość połówkowa (FWHM) składowych (eV)	Pole powierzchni składowych (%)
15	C-C, C=O	285	1.70	31.7
	C-O, C-OH	286	2.30	31.0
	C=O, C-C=O	289	2.10	20.3
20	C-C, C=O	285	1.60	37.3
	C-O, C-OH	286	2.00	32.6
	C=O, C-C=O	289	2.50	20.8

Na podstawie analizy informacji zestawionych w Tabeli 6.4 można stwierdzić, że dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości 15 nm na ich powierzchni dominują (powyżej 31% wkładu) powierzchniowe wiązania węgla w formie grup funkcyjnych C-C oraz C=C, oraz pojedynczego wiązania atomów węgla z tlenem C-O oraz wiązania atomów węgla z grupą hydroksylową OH, natomiast trochę mniejszy jest wkład grup funkcyjnych C=O, C-C=O (na poziomie ok. 20%).

Z kolei dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości 20 nm na ich powierzchni dominują przede wszystkim (ok. 37% wkładu) powierzchniowe wiązania węgla w formie grup funkcyjnych C-C oraz C=C. Nieco mniejszy jest natomiast wkład (na poziomie ok. 33 %) powierzchniowych wiązań atomów węgla z tlenem C-O oraz atomów węgla z grupą hydroksylową OH. Wyraźnie mniejszy jest natomiast (ok. 21%) wkład powierzchniowych wiązań węgla w formie grup funkcyjnych C=O, C-C=O, ale jest porównywalny do wartości otrzymanych dla struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  o grubości 15 nm.



W tym miejscu, w nawiązaniu do informacji przedstawionych wcześniej warto jeszcze raz dodatkowo podkreślić, że na powierzchni badanych struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  ilość i koncentracja niepożądanych zanieczyszczeń węglowych są raczej śladowe w stosunku do ich głównych składników, co potwierdza, że zostały one dobrze zabezpieczone przed kontaktem z gazami resztkowymi otaczającej atmosfery gazowej po ich wyjęciu z komory reakcyjnej.

Na bazie wszystkich informacji otrzymanych z widm XPS zamieszczonych i opisanych szczegółowo w tym Rozdziale można stwierdzić, że przeprowadzone metodą XPS badania wykazały, że otrzymane struktury warstwowe  $\text{In}_2\text{O}_3$  charakteryzują się dobrym poziomem stechiometrii powierzchniowej, oraz stosunkowo wysoką czystością.

Wyniki te zatem jednoznacznie potwierdzają, że zaprojektowany i wykonany w ramach realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego modułowy system (instalacja) bardzo wysokiej próżni do osadzania materiałów półprzewodnikowych spełnia oczekiwania i może być rozważany jako urządzenie, które może być potencjalnie produkowane i tym samym oferowane dla potencjalnych odbiorców, nie tylko z obszaru nauki ale i nowoczesnego przemysłu elektronicznego.

## 7 PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE

W nawiązaniu do informacji przedstawionych w Rozdziale 3 głównym celem prac własnych, w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego, było z jednej strony zaprojektowanie i wykonanie modułowego systemu (instalacji) bardzo wysokiej próżni do osadzania materiałów półprzewodnikowych, wraz z elementami jego wyposażenia, a z drugiej - opracowanie i wdrożenie metodologii osadzania niskowymiarowych struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych, w połączeniu z charakteryzacją ich podstawowych właściwości fizykochemicznych, w aspekcie ich potencjalnych aplikacji.

W ramach realizacji wstępnej części projektu niniejszego doktoratu wdrożeniowego, w ramach symulacji komputerowych:

- sprawdzono m.in. wytrzymałości mechanicznej zaprojektowanej próżniowej komory procesowej oraz elementów mechanicznych jej mocowania,
- zoptymalizowano rozkład geometryczny elementów wyposażenie w/w komory procesowej w celu uzyskania (zapewnienia) maksymalnej jednorodności osadzonej warstwy,
- opracowano schemat układu pompowego dla systemu, układu sterowania pneumatycznego, oraz układu jego chłodzenia,
- określono optymalny rozkład temperatury w komórkach efuzyjnych w celu zapewnienia optymalnych warunków odparowania osadzanego materiału półprzewodnikowego,
- określono rozkład temperatury podłoża przy jego oczyszczaniu wiązką laserową.

Z kolei w głównej części prac własnych zaprojektowano i wykonano system próżniowy składający się z komór próżniowych wraz z układem stelaży i podpór do ich osadzenia, wybranych elementów komory i śluzy automatycznym transferem liniowym, takich jak manipulator transferu liniowego oraz manipulator komory śluzy, a następnie wybranych elementów wyposażenia komory przygotowawczej, oraz wybranych elementów wyposażenia komory procesowej.

Ponadto w ramach realizacji niniejszego projektu doktoratu wdrożeniowego opracowano pełną dokumentację rysunkową (3D i 2D) przy użyciu systemu CAD, dokumentację z przeprowadzonych symulacji, oraz schematów układów pompowych wraz z dozowaniem gazu, układów pneumatycznych i chłodzenia.

W kolejnej części realizacji projektu niniejszego doktoratu wdrożeniowego zaadoptowano te elementy wyposażenia do systemu, oraz wykonano i zaadoptowano oprzyrządowanie elektroniczne do sterowania w/w modułowym systemem do osadzania nanowarstw wybranego materiału półprzewodnikowego – trójtlenku indowego  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

W końcowej części realizacji tego projektu doktoratu wdrożeniowego przeprowadzono systematyczne prace na osadzaniem struktur warstwowych  $\text{In}_2\text{O}_3$  z wykorzystaniem metody wzrostu reotaksjalnego z wygrzewaniem próżniowym (RGVO), a następnie przeprowadzono systematyczne prace nad określeniem ich wybranych powierzchniowych właściwości chemicznych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS).

Przeprowadzone badania wykazały, że otrzymane struktury warstwowe  $\text{In}_2\text{O}_3$  charakteryzują się dobrym poziomem stechiometrii powierzchniowej, oraz wysoką czystością, co jednoznacznie potwierdza, że zaprojektowany i wykonany w ramach realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowy modułowy system (instalacja) bardzo wysokiej próżni do osadzania materiałów półprzewodnikowych spełnia oczekiwania i może być rozważany jako urządzenie, które może być potencjalnie produkowane i tym samym oferowane dla potencjalnych odbiorców nie tylko z obszaru nauki ale i nowoczesnego przemysłu elektronicznego.

Co istotne, przeprowadzone prace oraz uzyskane wyniki zostały rozpowszechnione w postaci:

- wstąpienia (komunikatu/komunikatów) ustnych  
Mariusz Florek, Łukasz Walczak, Monika Kwoka  
*Modułowy system próżniowy do niskotemperaturowego osadzania wybranych nanomateriałów*  
na X Krajowej Konferencji Nanotechnologii -KK Nano 2022 w Krakowie (3-8 lipca 2022)
- plakatu  
**Autorzy (uzupełnić)**  
*Innovative vacuum manipulator of substrates for deposition of selected nanomaterials of controlled surface properties*  
na międzynarodowej prestiżowej konferencji naukowej - 36<sup>th</sup> European Conference on Surface Science - ECOSS 2023 w Łodzi (28.08-01.09.2023)
- publikacji naukowej.

## LITERATURA

- [1] M.T. Bernius and E.P. Woo, *Semi-conducting polymer field effect*.
- [2] Y. Bourlier, M. Bouttemy, O. Patard, P. Gamarra, S. Piotrowicz, J. Vigneron, R. Aubry, S. Delage, and A. Etcheberry, *Investigation of InAlN Layers Surface Reactivity after Thermal Annealings: A Complete XPS Study for HEMT*, ECS J. Solid State Sci. Technol. 7 (2018), 329–P338.
- [3] W. Brütting (ed.), *Physics of Organic Semiconductors*, 1st edn. Wiley, 2005.
- [4] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, *Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers*, Nature 347 (1990) 539–541.
- [5] D.T. Clark, T. Fok, G.G. Roberts, and R.W. Sykes, *An investigation by electron spectroscopy for chemical analysis of chemical treatments of the (100) surface of n-type InP epitaxial layers for Langmuir film deposition*, Thin Solid Films 70 (1980) 261–283.
- [6] G. Eranna, *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*, Series in Sensors, 1st edn. CRC Press, 2016.
- [7] G. Faglia, B. Allieri, E. Comini, L.E. Depero, L. Sangaletti, and G. Sberveglieri, *Electrical and structural properties of RGTO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensors for ozone detection*, Sensors and Actuators B: Chemical 57 (1999) 188–191.
- [8] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D.C. Paine, *Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics*, MRS Bull. 32 (2007) 242–247.
- [9] G. Kiriakidis, Hassan Ouacha, and Nikolaos Katsarakis, *InOx Nanostructured Thin Films: Electrical and Sensing Characterization*, InOx Nanostructured Thin Films: Electrical and Sensing Characterization 4 (2003) 32–40.
- [10] D.S. Ginley and J.D. Perkins, *Transparent Conductors*, in: *Handbook of Transparent Conductors*, D.S. Ginley, ed. Springer US; Imprint; Springer, Boston, MA, 2011, pp. 1–25.
- [11] G.Kumar Dalapati, H. Sharma, A.Guchhait, N.Chakrabarty, P.Bamola, Q.Liu, G.Saianand, A.Mounika, S.Krishna, S.Mukhopadhyay, A.Dey, T.Kin, S.Wong, S.Zhuk, S.Ghosh, S.Chakraborty, Ch.Mahata, S.Biring, A.Kumar, C.Silva Ribeiro, S.Ramakrishna, A.K. Chakraborty, S.Krishnamurthy, P.Sonar, M.Sharma, *Tin Oxide for Optoelectronic, Photovoltaic and Energy Storage Devices: A Review*, J.Mater.Chem. A 9 (2021) 16621,
- [12] C.G. Granqvist, *Transparent conductive electrodes for electrochromic devices: A review*, Appl. Phys. A 57 (1993) 19–24.
- [13] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Molecular Photovoltaics*, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 269–277.
- [14] J.I. Jeong, J.H. Moon, J.H. Hong, J.-S. Kang, Y. Fukuda, and Y.P. Lee, *Characterization of low-resistivity indium oxide films by Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and x-ray diffraction and correlation between their properties, composition, and texture*, Journal of Vacuum Science & Technology A 14 (1996)293-298
- [15] S. Kasiviswanathan and G. Rangarajan, *Direct current magnetron sputtered In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as tunnel barriers*, Journal of Applied Physics 75 (1994) 2572–2577.
- [16] P. Kościelniak, A. Grzeszczak, and J. Szuber, *XPS and AFM studies of surface chemistry and morphology of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrathin films deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation after air exposure*, Crystal Research and Technology 50 (2015) 884–890.
- [17] P. Kościelniak, M. Sitarz, E. Maciak, and J. Szuber, *The effect of Si substrate preparation on surface morphology and surface composition of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrathin films deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation*, Applied Surface Science 258 (2012) 8419–8424.
- [18] M. Kwoka and M. Krzywiecki, *Rheotaxial growth and vacuum oxidation—Novel technique of tin*

- oxide deposition—In situ monitoring of oxidation process*, Materials Letters 154 (2015) 1–4.
- [19] M. Kwoka and M. Krzywiecki, *Impact of air exposure and annealing on the chemical and electronic properties of the surface of SnO<sub>2</sub> nanolayers deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation*, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 514–521.
- [20] J.H. Kwon, S. Yoo, R. Lampande, and S. Kim, *Vacuum Deposition*, in: *Handbook of Organic Light-Emitting Diodes*, C. Adachi, R. Hattori, H. Kaji, and T. Tsujimura, eds. Springer Japan; Imprint: Springer, Tokyo, 2020, 1–24.
- [21] E.H. Morales, Y. He, M. Vinnichenko, B. Delley, and U. Diebold, *Surface structure of Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) thin films by STM*, New J. Phys. 10 (2008) 125030.
- [22] L.M.N.B.F. Santos, A.I.M.C.L. Ferreira, V. Štejfa, A.S.M.C. Rodrigues, M.A.A. Rocha, M.C. Torres, F.M.S. Tavares, and F.S. Carpinteiro, *Development of the Knudsen effusion methodology for vapour pressure measurements of low volatile liquids and solids based on a quartz crystal microbalance*, Journal of Chemical Thermodynamics 126 (2018) 171–186.
- [23] L.M.N.B.F. Santos, Lima, Luís M. Spencer S., C.F.R.A.C. Lima, F.D. Magalhães, M.C. Torres, B. Schröder, and Ribeiro da Silva, Manuel A.V., *New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection*, Journal of Chemical Thermodynamics 43 (2011) 834–843.
- [24] A. Świst and J. Sołoducho, *Organiczne półprzewodniki-materiały przyszłości?* Chemik 4 (2012) 289–296
- [25] J.-Z. Wang, S.-L. Chou, H. Liu, G.X. Wang, C. Zhong, S. Yen Chew, and H. Kun Liu, *Highly flexible and bendable free-standing thin film polymer for battery application*, Materials Letters 63 (2009) 2352–2354.
- [26] Y. Yasukawa, T. Seki, and J.-i. Muramatsu, *Film-Type in 2O<sub>3</sub> Gas Sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 14 (1993) 613–614.

## WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. 2.1. Schemat struktury Si jako półprzewodnika samoistnego .....	9
Rys. 2.2. Schemat struktury Si po domieszkowaniu As jako półprzewodnika typu n .....	10
Rys. 2.3. Schemat struktury Si po domieszkowaniu In jako półprzewodnika typu p. ....	11
Rys. 2.4 Struktura atomowa i elektronowa GaAs - głównego związku półprzewodnikowego grupy III-V .....	17
Rys. 2.5 Przykłady głównych zastosowań półprzewodników grupy III-V .....	20
Rys. 2.6 Przykłady głównych zastosowań półprzewodników grupy II-VI .....	22
Rys. 2.7 Zestawienie procesów zachodzących w trakcie osadzania wybranych materiałów półprzewodnikowych na odpowiednio przygotowanym wcześniej podłożu. ....	26
Rys. 2.8. Idea metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). ....	27
Rys. 2.9. Schemat blokowy głównych elementów wyposażenia instalacji osadzania materiałów półprzewodnikowych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). ....	28
Rys. 2.10. Idea metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V metodą osadzania warstw atomowych (ALD). ....	29
Rys. 2.11. Schemat operacyjny metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy III-V metodą osadzania warstw atomowych (ALD). ....	30
Rys. 2.12. Idea osadzania materiałów półprzewodnikowych TCO metodą rozpylania jonowego (IS)..	32
Rys. 2.13. Schemat osadzania materiałów półprzewodnikowych metodą rozpylania jonowego (IS). .	33
Rys. 2.14 Idea osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy TCO metodami CVD i ALD. ....	35
Rys. 2.15. Idea metody osadzania materiałów półprzewodnikowych grupy TCO metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). ....	36
Rys. 2.16. Typowa konfiguracja laboratoryjnego układu próżniowego odparowania termicznego, z wykorzystaniem niskotemperaturowego źródła parowania, w którym tygiel otoczony oporową cewką grzejną jest umieszczony wewnątrz metalowej wykładziny. [20]. ....	38
Rys. 4.1. Modułowy system (instalacja) bardzo wysokiej próżni do osadzania warstw materiałów półprzewodnikowych. ....	44
Rys. 4.2. Cylindryczna komora załadownicza z elementami wyposażenia wraz z podłączonym do niej automatycznym transferem liniowym z nośnikami podłoża bezpośrednio współpracującym z wewnętrznym manipulatorem próbki. ....	45
Rys. 4.3. Sterownik PLC firmy MITSUBISHI ELECTRIC .....	45
Rys. 4.4. Końcowe ramię automatycznego transferu liniowego wraz z podłożem o średnicy 2" osadzonym na specjalistycznym nośniku. ....	46
Rys. 4.5. Uchwyt na końcu ramienia automatycznego transferu liniowego .....	46

Rys. 4.6. Obraz podłoża 2", nośnika oraz podłoża osadzonego na nośniku.....	47
Rys. 4.7. Przykłady nośników dla podłoży o średnicach odpowiednio 10mmx10mm, 1", 0.25 2" .....	47
Rys. 4.8. Obraz trzech rozdzielnych cylindrycznych części komory załadowniczej wraz z przekrojem manipulatora osadzonego na górnej flanszy nośnej komory, wraz z z uchwytami nośników z podłożami.....	48
Rys. 4.9. Widok ogólny komory przygotowania podłoża oraz przekrój manipulatora osadzonego na górnej flanszy nośnej tej komory, wraz z uchwytami nośników z podłożami.....	50
Rys. 4.10. Widok wielokanałowego kontrolera próżni MG15.....	51
Rys. 4.11. Widok kontrolera pracy działu jonowego KDC40. ....	52
Rys. 4.12. Widok ogólny komory przygotowania podłoża z wybranymi elementami jej wyposażenia (dwa ujęcia), oraz jej fotografia.....	53
Rys. 4.13 . Widok ogólny oraz zespół elementów składowych próżniowej komory procesowej .....	54
Rys. 4.14. Widok zasilacza pompy jonowej DIGITEL QPC firmy GAMMA VACUUM. ....	56
Rys. 4.15. Widok zasilacza pompy tytanowo sublimacyjnej TSP03-PS firmy PREVAC. ....	57
Rys. 4.16. Monitor temperatury kriogenicznej SCM10 firmy Scientific Instruments Inc.....	57
Rys. 4.17. Próżniowa komora procesowa wraz z głównymi elementami jej wyposażenia.....	58
Rys. 4.18. Stacja przechwytyjąca manipulatora z nośnikiem i podłożem.....	59
Rys. 4.19. Dwie możliwości wygrzewania podłoża na nośniku manipulatora. ....	60
Rys. 4.20. Widok szczegółowy manipulatora z nośnikami podłoża. ....	61
Rys. 4.21. Widok lasera diodowego - Vertical Homogenizer Water-Cooled Diode Laser Stack firmy DILAS The diode laser company .....	62
Rys. 4.22. Schemat działania układu grzania podłoża zastosowanym laserem diodowym.....	63
Rys. 4.23. Schemat układu pomiaru temperatury podłoża Si pirometrem na kołnierzu nośnym komory, jego lokacja w komorze próżniowej, oraz widok oprzyrządowania (detektora) pirometr IMPAC IS12-Si firmy Advaced Energy (USA). ....	64
Rys. 4.24. Schemat pomiaru temperatury podłoża Si termoparą, wraz z zasilaczem HEAT-PS do wygrzewania tego podłoża.....	65
Rys. 4.25. Widok prototypu niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF40LT1, wraz z jej głównymi elementami składowymi. ....	66
Rys. 4.26. . Widok niskotemperaturowej komórki efuzyjnej EF 40LT1, wraz z wymiarami jej głównych elementów.....	67
Rys. 4.27. Widok zasilacza HEAT3-PS firmy PREVAC. ....	67
Rys. 4.28. Widok dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1, wraz z wymiarami jej głównych elementów.....	69
Rys. 4.29. Okrągła płytka kwarcowa z naniesionymi złotymi elektrodami. ....	70

Rys. 4.30. Podstawowe elementy składowe mikrowagi kwarcowej. ....	71
Rys. 4.31. Referencyjna mikrowaga kwarcowa z przesuwem sterowanym serwonapędem.....	71
Rys. 4.32. Rozmieszczenie mikrowag kwarcowych w komorze procesowej dla każdego źródła par - komórek efuzyjnych.....	72
Rys. 4.33. Widok kontrolera grubości (szybkości) osadzania warstw TMC 13 firmy PREVAC.....	72
Rys. 4.34. Idea metody RHEED w komorze procesowej MBE do kontroli (obserwacji) procesu osadzania warstw półprzewodnikowych.....	73
Rys. 4.35. Widok zasilacza (sterownika) dyfraktometru RHEED - model RHEED POWER SUPPLY firmy Stain Instruments (USA).....	74
Rys. 4.36. Schemat ideowy sterowania systemu - instalacji do osadzania cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych.....	75
Rys. 4.37. Widok ogólny kompletnego modułowego systemu do osadzania warstw wybranych materiałów półprzewodnikowych wraz z szafami sterowania oraz panelem sterowania HMI. ..	76
Rys. 4.38. Elementy składowe panelu sterowania HMI z menu użytkownika. ....	76
Rys. 4.39. Główny ekran oprogramowania Synthesium do sterowania procesem osadzania warstw.	78
Rys. 4.40. Widok układów sterowania pneumatycznego oraz chłodzenia wodnego.....	80
Rys. 4.41. Widok ogólny instalacji do osadzania struktur warstwowych wybranych materiałów półprzewodnikowych z trzema grzałkami spiralnymi do niezależnego wygrzewania kolejnych komór próżniowych. ....	81
Rys. 4.42. Widok jednostki sterującej BCU14 do wygrzewania (odgazowania) komór próżniowych...	82
Rys. 4.43. Widok ogólny komór próżniowych systemu wraz z namiotem do ich wygrzewania (odgazowania).....	83
Rys. 4.44. Widok przykładowych połączonych modułowych systemów komór próżniowych dostępnych w firmie PREVAC i zapewniających możliwość z jednej strony technologii wytwarzania wybranych obiektów, np. warstw, a z drugiej – charakteryzacji ich wybranych właściwości. ....	84
Rys. 4.45. Obraz systemu (sposobu) przechwytywania nośnika podłoża przez ramię transferu liniowego przed i po jego optymalizacji.....	85
Rys. 4.46. Schemat pomiaru temperatury wzdłuż średnicy podłoża Si osadzonego na nośniku manipulatora, oraz jego widok w trakcie wygrzewania oporowego, oraz wiązką laserową.....	86
Rys. 4.47. Rozkład temperatury podłoża Si wzdłuż jego średnicy dla pierwotnego rozwiązania .....	86
Rys. 4.48. Kształt nośnika podłoża przed i po jego modyfikacji. ....	87
Rys. 4.49. Obraz symulacji rozkładu temperatury na wybranych elementach wewnętrznych modułu grzejnego podłoża Si na nośniku.....	88
Rys. 4.50. Rozkład temperatury podłoża Si wygrzewanego grzałką oporową wzdłuż jego średnicy po istotnej modyfikacji pierwotnego rozwiązania.....	88



Rys. 4.51. Rozkład temperatury podłoża Si wygrzewanego wiązką laserową wzdłuż jego średnicy po istotnej modyfikacji pierwotnego rozwiązania.....	89
Rys. 4.52. Czasowa zależność temperatury grzałki dolnej dwustrefowej komórki efuzyjnej EF40DF1 przed oraz po modyfikacji układu pomiaru temperatury.....	91
Rys. 5.1 Widok panelu kontroli wprowadzania Ar dla komercyjnego działu jonowego KDC40.....	94
Rys. 5.2. Obraz (widok) procesu bombardowania (oczyszczania) jonowego podłoża Si działem jonowym KDC40. ....	94
Rys. 5.3. Przykładowy obraz dyfrakcyjny RHEED oczyszczonego podłoża Si.....	95
Rys. 5.4. Widok podłoża Si z osadzoną warstwą $\text{In}_2\text{O}_3$ o grubości ok. 20 nm na nośniku podłoża manipulatora próbki w próżniowej komorze procesowej MBE. ....	98
Rys. 6.1 Widok ogólny spektrometru XPS/UPS firmy PREVAC w IKFP PAN w Krakowie.....	100
Rys. 6.2 Widma przeglądowe nanowarstw $\text{In}_2\text{O}_3$ o dwóch grubościach.....	101
Rys. 6.3 Linie widmowe XPS O1s po ich dekonwolucji dla dwóch struktur warstwowych $\text{In}_2\text{O}_3$ o dwóch różnych grubościach.....	104
Rys. 6.4 Linie widmowe XPS In 3d po ich dekonwolucji dla dwóch struktur warstwowych $\text{In}_2\text{O}_3$ o dwóch różnych grubościach. ....	106
Rys. 6.5 Linie widmowe XPS C1s po ich dekonwolucji dla dwóch struktur warstwowych $\text{In}_2\text{O}_3$ o dwóch różnych grubościach.....	109