

УДК 621.362:621.383

К. т. н. С. Н. ДРАНЧУК¹, к. т. н. В. А. ЗАВАДСКИЙ¹, д. т. н. В. А. МОКРИЦКИЙ²

Украина, ¹Одесская национальная морская академия,
²Одесский национальный политехнический университет

E-mail: vaaz@ukr.net, mokrickiy@mail.ru

МАССОПЕРЕНОС ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ДВУХСЛОЙНЫХ СИСТЕМ

Разработана диффузионная модель жидкофазной эпитаксии двухслойной системы в условиях изменения скорости охлаждения раствора-расплава. Обнаружено, что после прекращения охлаждения переходный процесс продолжается, за счет чего продолжается и рост слоя. Этот эффект связан с предполагаемой инерционностью процесса диффузии. Показано практическое применение обнаруженного явления.

Ключевые слова: эпитаксия, массоперенос, диффузия, раствор-расплав, подложка, режим, слои, температура.

С развитием твердотельной электроники совершенствуются технологические процессы жидкостной эпитаксии. Широкое применение получили способы эпитаксии слоев в условиях изменения скорости охлаждения раствора-расплава, улучшающие качества слоев. При этом уменьшается плотность дислокаций [1], увеличивается квантовый выход приборов [2], увеличивается толщина слоев [3].

Для управления процессами роста многослойных систем в этих способах необходимо учитывать особенности массопереноса в жидкой фазе при резком изменении скорости охлаждения раствора-расплава. Изучению этих особенностей посвящена настоящая работа.

Методика эпитаксии

Для получения качественных слоев из жидкой фазы был выбран метод эпитаксии при резком изменении скорости охлаждения раствора-расплава из узкого промежутка между двумя горизонтально расположенными подложками (рис. 1, а). Рассмотрим разработанную диффузионную модель эпитаксии слоя в данном методе.

Для времени роста слоя t_p выполняется условие

$$t_p > \tau_2 = \delta^2 / (4D), \quad (1)$$

где τ_2 – характеристическое время;
 δ – величина промежутка между подложками;
 D – коэффициент диффузии растворенного вещества в растворе-расплаве.

Из (1) следует, что возмущения в распределении концентрации вещества в жидкой фазе, связанные с кристаллизацией на подложках, за время роста успевают распространиться по всему конечному объему жидкой фазы, что является критерием понятия «узкий промежуток» [4].

В начальный момент времени происходит контакт подложки с раствором, предварительно насыщенным до концентрации C_1 , которая является равновесной при начальной температуре эпитаксии T_1 (рис. 1, б). После этого раствор принудительно охлаждают до температуры T_2 со скоростью a_1 в течение времени от 0 до t_1 . За это время происходит рост первой части слоя, и концентрация изменяется до значения C_2 . При $t=t_1$ резко изменяется скорость охлаждения с a_1 на a_2 , и в течение времени от t_1 до t_2 раствор охлаждается со скоростью a_2 до конечной тем-

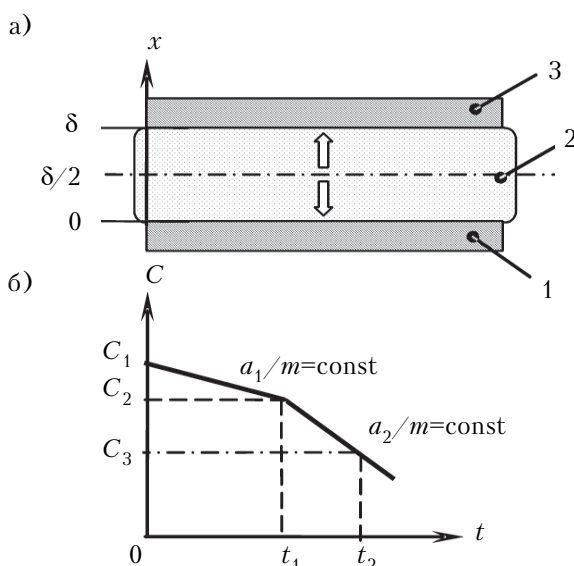


Рис. 1. Схема проведения эпитаксии в узком промежутке между подложками (а) и изменение во времени концентрации растворенного вещества в жидкой фазе (б):

1, 3 – подложки; 2 – раствор-расплав; стрелками обозначен поток растворенного вещества, обусловленный диффузией

пературы эпитаксии T_3 . За этот период происходит рост второй части эпитаксиального слоя, а концентрация изменяется до значения C_3 , равновесного при температуре T_3 . Примем, что снижение температуры при росте как первой, так и второй части слоя происходит по линии ликвидуса соответствующей диаграммы состояния:

$$a_1/m = \text{const}, \quad a_2/m = \text{const},$$

где $1/m = dC/(dT)$ — тангенс угла наклона линии ликвидуса диаграммы состояния.

Модель массопереноса

Принимаем, что массоперенос в жидкой фазе осуществляется только диффузией (свободная конвекция в объеме раствора отсутствует), а поверхность подложек — поглощающая, т. е. кинетические ограничения на ней отсутствуют [4]. Учтем, что протяженность поверхности подложек существенно больше расстояния между ними. Пренебрегаем расстоянием, на которое продвигается фронт кристаллизации и которое мало по сравнению с расстоянием между подложками. Тогда для роста обеих частей эпитаксиального слоя справедливо одномерное уравнение Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{2}$$

t — время диффузии; x — глубина диффузии.

Начальное и граничные условия при росте первой части слоя имеют вид

$$C_{|t=0} = C_1, \tag{3}$$

$$C_{|x=0} = C_{|x=\delta} = C_1 - \frac{a_1}{m} t \quad \text{при } 0 \leq t \leq t_1 \tag{4}$$

Тогда процесс роста первой части слоя будет описываться выражением [4]

$$C(x, t) = C_1 - \frac{a_1}{m} t + \frac{a_1(\delta - x)x}{2mD} - \frac{2a_1\delta^2}{\pi^3 mD} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp[B_n t] \sin\left(\frac{n\pi}{\delta} x\right), \tag{5}$$

где $t_1 = \frac{C_1 - C_2}{(a_1/m)}$;

$$A_n = [1 - (-1)^n] / n^3; \quad B_n = -D(n\pi/\delta)^2.$$

Это уравнение при $t=t_1$ будет начальным условием для уравнения роста второй части слоя, а граничные условия примут вид

$$C_{|x=0} = C_{|x=\delta} = C_1 - \frac{a_1}{m} t_1 - \frac{a_2}{m} (t - t_1) \quad \text{при } t_1 \leq t \leq t_2. \tag{6}$$

Решение уравнения Фика (2) с начальным условием (5) при $t=t_1$ и граничными условиями (6), описывающее процесс роста второй части слоя, можно получить разделением переменных [5]:

$$C(x, t) = C_1 - \frac{a_1}{m} t_1 - \frac{a_2}{m} (t - t_1) + \frac{a_2(\delta - x)x}{2mD} - \frac{2a_2\delta^2}{\pi^3 mD} \left[\sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp[B_n (t - t_1)] \sin\left(\frac{n\pi}{\delta} x\right) - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \{ \exp[B_n (t - t_1)] - \exp[B_n t] \} \times \sin(n\pi x/\delta) \right], \tag{7}$$

где $t_1 \leq t \leq t_2$; $t_2 = t_1 + (C_2 - C_3)/(a_2/m)$.

Скорость роста первой части слоя V_1 можно определить из условия баланса масс:

$$VC_S = D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta},$$

где C_S — концентрация растворенного вещества в твердой фазе, $C_S = \gamma_S N_A / M_S$;

γ_S, M_S — плотность и молекулярный вес твердой фазы;

N_A — число Авогадро.

Тогда

$$V_1 = \frac{D}{C_S} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{D}{C_S} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = \frac{a_1\delta}{2mC_S} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n n \exp[B_n t] \right\}. \tag{8}$$

Толщину первой части слоя h_1 определим путем интегрирования скорости V_1 :

$$h_1 = \int_0^t V_1 d\tau = \frac{a_1\delta}{2mC_S} \times \left\{ t - \frac{4\delta^2}{D\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} A_n / n \cdot \{ 1 - \exp[B_n t] \} \right\}, \tag{9}$$

где $0 \leq t \leq t_1$.

Аналогично можно определить скорость роста V_2 и толщину h_2 второй части слоя:

$$V_2 = \frac{D}{C_S} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{D}{C_S} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = \frac{a_1\delta}{2mC_S} \times \left\{ \frac{a_2}{a_1} - \frac{4}{\pi^2} \left[\frac{a_2}{a_1} - 1 \right] \sum_{n=1}^{\infty} A_n n \exp[B_n (t - t_1)] - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n n \exp[B_n t] \right\}; \tag{10}$$

$$h_2 = \int_0^t V_2 d\tau = \frac{a_1\delta}{2mC_S} \left\{ \frac{a_2}{a_1} (t - t_1) - \frac{4\delta^2}{D\pi^4} \left[\frac{a_2}{a_1} - 1 \right] \sum_{n=1}^{\infty} A_n / n \cdot \{ 1 - \exp[B_n (t - t_1)] \} - \frac{4\delta^2}{D\pi^4} \left[\frac{a_2}{a_1} - 1 \right] \sum_{n=1}^{\infty} A_n / n \cdot \{ \exp[B_n t_1] - \exp[B_n t] \} \right\},$$

где $t_1 \leq t \leq t_2$. (11)

Применение модели

На основании выражений (8) и (10) получены графики зависимости относительной скорости роста слоя $V_{отн}$ от относительного времени $t_{отн}$, представленные на **рис. 2**. Здесь

$$V_{отн} = V/[a_1\delta/(2mC_s)], t_{отн} = \delta^2/D.$$

Если рост первой части слоя происходит за время

$$t > \tau_1 = \frac{3}{\pi^2} \frac{\delta^2}{D} \approx 0,3 \frac{\delta^2}{D}, \quad (12)$$

то в выражениях (8), (10) члены $\exp[B_n t_1]$ и $\exp[B_n(t-t_1)]$ стремятся к нулю, скорость роста слоя достигает своего постоянного значения (с точностью до 5%) и не будет зависеть от времени наращивания (рис. 2, а). В этом случае, если при $t=t_1$ скорость охлаждения не меняется (т. е. $a_2=a_1$), то скорость роста слоя остается прежней. Если же $a_2 \neq a_1$, то скорость роста изменяется в a_2/a_1 раз. При $a_2=0$ (раствор перестает охлаждаться) рост слоя прекращается через некоторое переходное время, которое можно оценить по выражению (12). При $a_2 < 0$ (нагрев раствора) вместо роста второй части слоя будет происходить растворение его первой части.

Если время наращивания первой части слоя меньше $0,3\delta^2/D$, то скорость его роста не достигает своего постоянного значения до момента времени t_1 (рис. 2, б). В этом случае, если не меняется скорость охлаждения, постоянное значение скорости достигается в период роста второй части слоя.

Время установления стационарного значения скорости роста второй части слоя зависит только от величины промежутка между подложками и

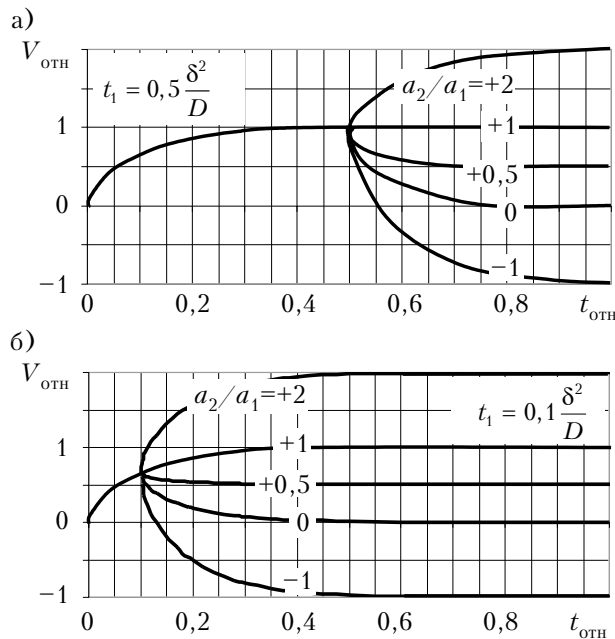


Рис. 2. Зависимость относительной скорости роста слоя от относительного времени роста при различных значениях отношения a_2/a_1

от коэффициента диффузии и не зависит от отношения a_2/a_1 . Длительность переходных процессов в растворе, вызванных изменением скорости его охлаждения, не превышает $2D/(\pi\delta)^2$ с точностью 5%.

Зависимость относительной толщины эпитаксиального слоя $h_{отн} = h/[a_1\delta^3/(2mDC_s)]$ от относительного времени его роста $t_{отн}$ приведена на **рис. 3**. Если при росте первой части слоя выполняется условие (12), то экспоненциальным членом в выражении (9) можно пренебречь, и оно упрощается к виду

$$h_1 = \frac{a_1\delta}{2mC_s} \left[t - \frac{\delta^2}{12D} \right]. \quad (13)$$

При выполнении условия $t_1 > 2\delta^2/D$ в выражении (13) можно пренебречь вторым слагаемым в скобках. Таким образом, после достижения скоростью роста стационарного значения при росте первой части эпитаксиального слоя, его толщина будет линейно зависеть от времени наращивания (рис. 3, а).

В этом случае при изменении скорости охлаждения от a_1 до a_2 в выражении (11) можно пренебречь последними двумя экспонентами. Анализ упрощенного выражения показывает, что темп роста толщины второй части слоя будет также линейно зависеть от времени наращивания, причем темп изменения h_2 будет в a_2/a_1 раз отличаться от темпа роста h_1 (при $a_2 \neq a_1$). В случае $a_2=a_1$ такого изменения не наблюдается, и вторая часть слоя продолжает расти аналогично его первой части.

С помощью предложенной модели массопереноса обнаружено новое явление при эпитак-

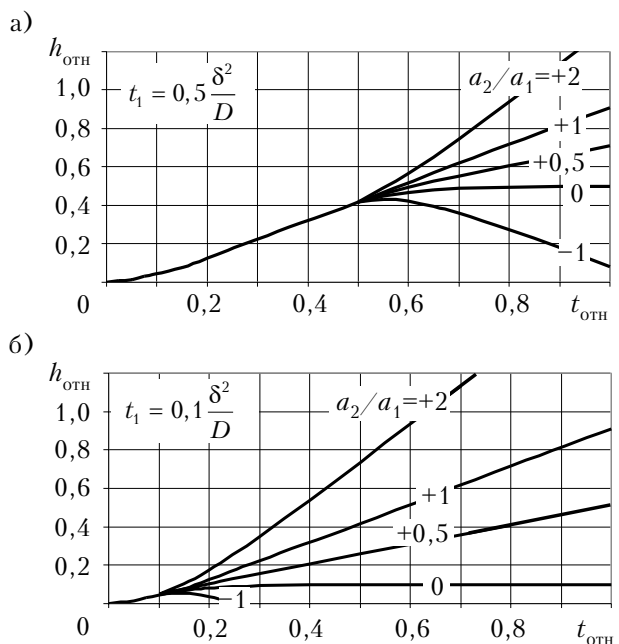


Рис. 3. Зависимость относительной толщины слоя от относительного времени роста при различных значениях отношения a_2/a_1

сии двухслойных систем в данных условиях. При $a_2=0$, несмотря на прекращение охлаждения раствора, наблюдается дальнейший рост слоя, т. е. существует некоторый переходной процесс, во время которого скорость роста второй части слоя отлична от нуля. При этом толщина слоя достигает своего максимального значения:

$$h_1 = \frac{a_1 \delta}{2mC_s} t_1. \quad (14)$$

При нагреве раствора ($a_2 < 0$) также в течение некоторого переходного периода будет продолжаться рост слоя, и только потом начнется его растворение с постоянной скоростью. Подобное явление можно объяснить инерционностью диффузионных процессов в объеме раствора. Время такого переходного периода можно оценить из выражения

$$t_{\text{пер}} \approx t - t_1 = \frac{\delta^2}{D\pi^2} \ln \left[\frac{8}{\pi^2} \left(1 - \frac{a_1}{a_2} \right) \right]. \quad (16)$$

Если время наращивания первой части слоя меньше $0,38^2/D$, то скорость его роста не достигает постоянного значения, а значит, зависимость толщины слоя от времени наращивания будет нелинейной, и рост второй части слоя начнется в нестационарных условиях (рис. 3, б). В этом случае линейная зависимость толщины слоя от времени установится только через некоторое время, связанное с инерционностью процессов диффузии в объеме раствора. При этом, если раствор начать нагревать, то время продолжения роста слоя несколько уменьшится. В остальном характер зависимости толщины второй части слоя от времени будет аналогичен случаю роста в стационарных условиях.

Выводы

Обнаруженное явление инерционности диффузионных процессов и связанное с ней продолжение роста эпитаксиального слоя при смене скорости охлаждения необходимо учитывать в ряде практических случаев, например при определении скорости роста слоев в условиях изотермической выдержки. Разработанная модель массопереноса проверена на практике при эпитаксии слоев арсенида галлия в системе Ga – GaAs с начальной температурой эпитаксии 800°C. Несмотря на прекращение охлаждения раствора ($a_2=0$), рост слоя продолжался еще в течение 50–60 с. Это привело к дополнительному увеличению толщины слоя (сверх расчетной) до 0,2–0,5 мкм, что вносит существенный вклад в общее значение толщины слоя. Полученные графические зависимости, указывающие на влияние изменения скорости охлаждения на толщину получаемых эпитаксиальных слоев, могут иметь практическое применение при разработке и корректировке режимов эпитаксии одно- и многослойных полупроводниковых структур на основе соединений A^3B^5 .

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Saul R. H. Reduced dislocation densities in liquid-phase epitaxy layers by intermittent growth // J. Electrochem. Soc. – 1971. – Vol. 118, N 5. – P. 793–796.
2. Ивлева О. Н., Якубеня М. Н., Вилисова И. Д., Чернов Н. А. Рентгенографическое исследование многослойных автоэпитаксиальных слоев арсенида галлия // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1980. – Вып. 4. – С. 71–72. [Ivleva O. N., Yakubeniya M. N., Vilisova I. D., Chernov N. A. // Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy. 1980. Iss. 4. P. 71]
3. Дранчук С. Н., Завадский В. А., Дранчук А. С. Кинетика роста толстых слоев полупроводников при резком изменении скорости охлаждения раствора-расплава // В сб.: Труды Одесского политехнического университета. – 2001. – Вып. 1. – С. 152–157. [Dranchuk S. N., Zavadskii V. A., Dranchuk A. S. // V sb.: Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta. 2001. Iss. 1. P. 152]
4. Болховитянов Ю. Б. Кинетика роста полупроводниковых пленок из раствора-расплава // В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 170–192. [Bolkhovityanov Yu. B. Kinetika rosta poluprovodnikovykh plenok iz rastvora-raspava // V kn.: Poluprovodnikovye plenki dlya mikroelektroniki. Novosibirsk: Nauka, 1977. P. 170]
5. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – Москва: Наука, 1964. [Karslou G., Eger D. Teploprovodnost' tverdykh tel. Moscow: Nauka, 1964]

Дата поступления рукописи
в редакцию 19.06 2012 г.

Dranchuk S. M., Zavadskii V. A., Mokritskii V. A.
Mass transfer in liquid-phase epitaxy of two-layer systems.

Keywords: epitaxy, mass transfer, diffusion, solution-melt, substrate, mode, layers, temperature.

A liquid phase epitaxy diffusion model of a two-layer system at instable cooling speed of the solution-melt has been developed. It was discovered that the transition process continues even after the termination of cooling, due to which the layer growth continues as well. This effect is connected with to the hypothetical inertia of the diffusion process. The practical application of this phenomenon is shown.

Ukraine, Odessa, ONMA, ONPU.

Дранчук С. М., Завадський В. А., Мокрицький В. А.
Массоперенос при рідиннофазній епітаксії двошарових систем.

Ключові слова: епітаксія, масоперенос, дифузія, розчин-розплав, підкладка, режим, шари, температура.

Розроблено дифузійну модель рідиннофазної епітаксії двошарової системи в умовах зміни швидкості охолодження розчину-розплаву. Виявлено, що після припинення охолодження перехідний процес продовжується, за рахунок чого продовжується і зростання шару. Цей ефект пов'язаний з припущеною інерційністю процесу дифузії. Показано практичне застосування виявленого явища.

Україна, м. Одеса, ОНМА, ОНПУ.