

АДАПТОВАНА ДИФУЗІЙНА МОДЕЛЬ СРЕЗНЕВСЬКОГО- МАКСВЕЛА, ВРАХОВУЮЧА ЕФЕКТ ГІББСА-ТОМСОНА ДЛЯ ІЗОТЕРМІЧНОГО РОСТУ КРИСТАЛІВ І ПЛІВОК БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ДРУГОЇ ГРУПИ З БІНАРНИХ ДЖЕРЕЛ

Розглянуто процес росту епітаксійних шарів напівпровідникових сполук і твердих розчинів групи A^2B^6 в ізотермічних умовах на монокристалічних підкладках з дрібнодисперсного порошкоподібного чи полікристалічного джерела з урахуванням ефекту Гіббса-Томсона.

Epitaxial film growing process of A^2B^6 semiconductor compounds and its solutions on monocrystal substrates from powder-like and polycrystal source in isothermal conditions is discussed with taking into account Gibbs-Tomson effect.

Моделювання процесів вирощування епітаксійних шарів сполук A^2B^6 з дрібнодисперсних порошоків на монокристалічній підкладці того ж складу, заснованих на ефекті Гіббса-Томсона, безумовно має важливе значення у розробці технологій одержання тонких епітаксійних монокристалічних плівок і монокристалів, потрібних для напівпровідникового матеріалознавства і приладобудування. У роботах [3-5] показано, що метод вирощування монокристалів і плівок складних напівпровідників з парової фази – перспективний.

Описана у даній роботі модель епітаксії монокристалічної плівки халькогенідів другої групи при ізотермічному процесі сублімації на підкладку, є адаптацією відомої моделі випаровування і росту крапель у газоподібному середовищі Срезневського-Максвела з урахуванням ефекту Гіббса-Томсона [1,5] і процесу перегонки через пароподібну фазу молекул і атомів від кристалічних частинок малих розмірів на частинки більших розмірів у замкненій ізотермічній системі. Застосування цього положення показано у роботах [2,5] і використано у роботі [3] для теоретичного обґрунтування ізотермічного методу вирощування монокристалів групи A^4B^6 з парової фази.

На основі вищевказаних досліджень швидкість випаровування окремого кристала дрібнодисперсного середовища можна записати як:

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{8\pi\rho_\infty\sigma MD}{\rho_1 R^* T}, \quad (1)$$

де ρ_∞ - густина насиченої пари над плоскою поверхнею монокристала, σ , M , ρ_1 - відповідно коефіцієнт поверхневого натягу, молярна маса і густина кристала, D - коефіцієнт дифузії парів речовини, R^* - газова постійна, T - температура у К, m - маса кристаликів, τ - час.

Якщо маємо "хмару" кристалічного порошку, число кристаликів у ній дорівнює N , то сумарну масу речовини, яка випаровується за одиницю часу, можна розрахувати за формулою:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_i = \frac{8\pi\rho_\infty\sigma MD}{\rho_1 R^* T} N. \quad (2)$$

Виходячи з припущення, що пересичення пари "хмари" кристалічного порошку дорівнює середньому пересиченню всіх кристалів, приведених до середнього радіуса \bar{r} , то число кристалів визначиться із співвідношення:

$$N = \frac{q_0 R_1^3}{\rho_1 \bar{r}^3}, \quad (3)$$

де q_0 - густина порошку, R_1 - радіус приведенного об'єму загрузки порошку.

Враховуючи (3), (2) виразимо як

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_i = \frac{8\pi\rho_\infty\sigma MD q_0 R_1^3}{\rho_1^2 R^* T \bar{r}^3}. \quad (4)$$

Отже, швидкість випаровування у замкненій системі при ізотермічному процесі сублімації прямо пропорційна масі завантаженого полідисперсного кристалічного порошку і обернено пропорційна кубу середнього радіуса кристалічних частинок.

Плоска пластина, яка розміщена у замкненій системі, в якій знаходиться "хмара" дрібнодисперсного порошку, аналогічного пластині речовини, буде конденсатором через надмірну концентрацію пари над нею, зумовленою ефектом Гіббса-Томсона. Завдяки такому процесу, молекули речовини, які випаровуються з "хмари" дрібнодисперсного порошку, будуть осаджуватися на пластині, утворюючи епітаксійну монокристалічну плівку. В ідеальному випадку при рівноважному процесі

$$\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_{\text{випаровування}} = \left(\frac{dm}{d\tau}\right)_{\text{конденсація}} \quad (5)$$

і, отже, потік пари через одиницю площі сфери замкнутої системи з приведеним радіусом R_2 буде дорівнювати

$$\Pi = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dm}{d\tau}\right)_i}{S_{\text{сфери}}} = \frac{2\rho_{\infty}\sigma MDq_0 R_1^3}{R_2^2 R^* \rho_1^2 \bar{r}^3 T}, \quad (6)$$

де $S_{\text{сфери}}$ - площа сфери замкненої системи, R_2 - приведений радіус.

Оскільки "хмара" кристалічного порошку складається з кристаликів різних розмірів, то у ній здійснюється перегонка пари з дрібних кристалів на великі, внаслідок чого відбувається поступове зникнення дрібнокристалічної фракції, а отже, збільшення середнього розміру кристаликів і зменшення їх числа. Такий процес зумовить зменшення з часом Гіббс-Томсонівського пересичення, природно ослабить потік пари до пластини і, у кінцевому результаті, приводить до зменшення швидкості росту епітаксійної плівки аж до його повної зупинки, коли площа епітаксійної плівки зрівняється з площею окремих кристалів. Але при цьому ще певну роль буде відігравати кристалографічна орієнтація плівки. Досліди по вирощуванню епітаксійних плівок багатоконпонентних халькогенідів показали, що зменшення з часом швидкості росту плівки відбувається за експоненціальним законом: $\exp(-\tau)$. Але у процесі власного росту епітаксійних шарів існують інші фактори, які пов'язані безпосеред-

ньо з механізмом росту кристалів, обмежуючих швидкість росту епітаксійних плівок [6-8].

У вказаних роботах враховується вплив цих факторів на величину швидкості росту плівки шляхом введення так званого коефіцієнта конденсації a , який визначається експериментально.

Виходячи з викладеного, введемо узагальнений коефіцієнт послаблення з часом швидкості кристалізації K , який би враховував зменшення з часом, як Гіббс-Томсонівське пересичення, так і обмеження швидкості сублімаційного росту, зумовлене власне механізмом кристалізації -

$$K = \exp(-\tau a), \quad (7)$$

де τ - час, відрахований від початку ізотермічного процесу епітаксії, a - коефіцієнт конденсації, згідно з [5] дорівнює 10^{-5} .

Вводячи вираз (7) у рівняння (6), з урахуванням потоку пари до пластини (площа якої $S_{\text{пл}}$), розташованої на межі сфери з радіусом R_2 , одержимо рівняння приросту маси Δm для інтервалу часу $\Delta \tau$ у вигляді:

$$\Delta m_i = \frac{4\rho_{\infty}\sigma MDq_0 R_1^3 S_{\text{пл}}}{R_2^2 R^* \rho_1^2 \bar{r}^3 T} e^{-\tau a} \Delta \tau_i, \quad (8)$$

а рівняння приросту товщини епітаксійного шару Δh за інтервал часу $\Delta \tau$ запишеться:

$$\Delta h_i = \frac{2\rho_{\infty}\sigma MDq_0 R_1^3}{R_2^2 R^* \rho_1^2 \bar{r}^3 T} e^{-\tau a} \Delta \tau_i. \quad (9)$$

Товщина плівки у заданий момент часу визначається співвідношенням:

$$h_n = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta h_i = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \dots + \Delta h_n, \quad (10)$$

де Δh_i - величина приросту плівки за час $\Delta \tau = \text{const}$ при безперервно біжучому часі, відрахованому від початку процесу епітаксійного росту ($\tau_n = n\Delta \tau$), n - число постійних інтервалів часу.

Аналіз розрахунків часового ходу росту епітаксійної плівки, виконаних на основі представленної моделі, показав, що на початку процесу збільшення товщини епітаксійних шарів іде з більшою швидкістю, а потім швидкість росту зменшується аж до нехтовно малих значень. При цьому, чим більша густина "хмари" кристалічного порошку і менший середній розмір його частинок, тим більша швидкість приросту товщини плівки і тим повільніше вона спадає, але

завжди наближається до нульового значення. Отже, при використанні Гіббс-Томсонівського ефекта для вирощування епітаксійних плівок існує обмеження в отриманні максимальної товщини плівки, якщо не поповнювати дисперсну фазу новим порошком.

На закінчення важливо відзначити, що використання вищеописаної моделі ізотермічного росту кристалів і плівок багатокомпонентних халькогенідів другої групи шляхом переходу мікродисперсної речовини у парову фазу і конденсації на підкладку або кристал великого розміру дозволить цілеспрямовано керувати процесами епітаксії у технології одержання тонких монокристалічних плівок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. - М.: Изд. Ан СССР, 1958.
2. Конобеевский С.Т. Рентгенография в применении к исследованиям материалов // Изв.АН СССР. Серия химическая. - 1936, №5. - С.1937-1939.
3. Соколов А.М., Соколов Е.Б. Технология получения монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ // Зарубежная электроника. - 1978. - №14. - С.3-35.
4. Айвозов Н.П., Ким С.Г., Зеленов А.В., Самойликов В.К. О возможности изотермического метода выращивания монокристаллов из парообразной фазы // Электронная техника. Серия Материалы. - 1981. - Вып.1 (150). - С.70-71.
5. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия: В 2 т. - М.: Иностранная литература, 1962. Т.2.
6. Маллин Дж. У. Кристаллизация. - М.: Metallurgia, 1965.
7. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы // Теория роста и методы выращивания кристаллов. - М.: Мир, 1977.