

УДК 621.362:621.383

К. т. н. С. Н. ДРАНЧУК, к. т. н. В. А. ЗАВАДСКИЙ, д. т. н. В. А. МОКРИЦКИЙ<sup>1</sup>Украина, Одесская национальная морская академия,  
<sup>1</sup>Одесский национальный политехнический университет  
E-mail: vaaz@ukr.net, mokrickiy@mail.ru

## МЕТОД ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ТОЛСТЫХ СЛОЕВ

*На основе разработанной авторами модели массопереноса предложен новый метод эпитаксии толстых слоев. Метод предусматривает рост различных частей слоев в двухслойных системах, получаемых из раствора-расплава, и позволяет контролировать толщину подплавления подложек и толщину слоев, полученных на верхней и нижней подложках, с учетом различия механизмов переноса кристаллизующего вещества.*

*Ключевые слова: эпитаксия, раствор-расплав, диффузия, слой, концентрация.*

С развитием микроэлектроники совершенствуются и технологические процессы жидкостной эпитаксии. В связи с этим широкое применение нашли способы эпитаксии слоев при резком изменении скорости охлаждения раствора-расплава, призванные улучшить их качество: уменьшить плотность дислокаций [1], улучшить параметры светоизлучающих приборов [2]. В то же время, актуальной остается проблема получения из жидкой фазы качественных эпитаксиальных слоев соединений  $A^3B^5$  толщиной более 100 мкм, что связано с возникновением гомогенной кристаллизации в растворе-расплаве.

Результаты исследований кинетики эпитаксиального роста, представленные в [3], послужили предпосылкой к разработке практической методики получения толстых слоев жидкофазной эпитаксией. В настоящей статье приводится суть разработанного метода эпитаксии толстых слоев, реализованного для арсенида и фосфида галлия.

**Теоретические основы метода эпитаксии**

Методика эпитаксии слоя из раствора-расплава, размещенного в промежутке  $\delta$  между двумя горизонтально расположенными подложками, описана нами ранее в [3]. В этом случае выполняется условие  $t_p > \tau_2 = \delta^2 / (4D)$ , т. е. возмущения в распределении концентрации вещества в жидкой фазе, связанные с кристаллизацией на подложках, за время роста  $t_p$  успевают распространиться по всему ограниченному объему жидкой фазы. В начальный момент времени ( $t=0$ ) происходит контакт подложки с раствором, предварительно насыщенным до равновесной концентрации  $C_1$  при начальной температуре эпитаксии  $T_1$ . После этого раствор принудительно охлаждают со скоростью  $a_1/m$  в течение

времени  $t = 0 \dots t_1$ . При этом значение  $\delta$  и скорость охлаждения  $a_1/m$  выбираются таким образом, чтобы рост первой части слоя происходил в условиях конвективно-диффузионного массопереноса, т. е. выполнялось соотношение [4]

$$\delta > \delta_K = 10,17 \sqrt[5]{\frac{\nu_l M_l \rho_s D^2 X_1}{g(a/m) M_s (\rho_l - \rho_s)}}, \quad (1)$$

где  $M_l, \rho_l$  — молекулярный вес и плотность растворителя соответственно;

$M_s, \rho_s$  — молекулярный вес и плотность растворенного вещества соответственно;

$\nu_l$  — кинематическая вязкость раствора;

$g$  — ускорение свободного падения;

$D$  — коэффициент диффузии растворенного вещества в растворителе;

$1/m$  — тангенс угла наклона кривой ликвидуса соответствующей диаграммы состояния;

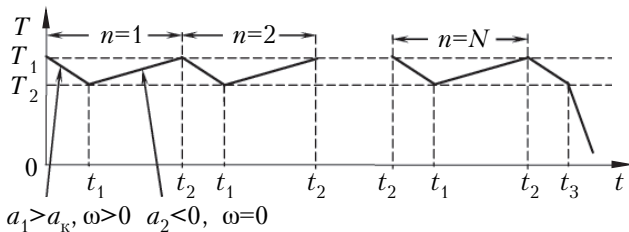
$X_1$  — атомная доля растворенного вещества в растворе при начальной температуре  $T_1$ .

Как было показано в [3], рост первой части слоя достигает стационарного состояния за время  $t > 0,3\delta^2/D$ . При изменении скорости охлаждения системы с  $a_1/m$  на  $a_2/m$  скорость роста слоев на обеих подложках выравнивается за время  $t - t_1 > 0,3\delta^2/D$  и достигает некоторого стационарного значения, которое зависит только от отношения  $a_2/a_1$ . Чем меньше становится скорость охлаждения, тем меньше значение стационарной скорости роста второй части слоя. Если после наращивания первой части слоя охлаждение прекратить ( $a_2=0$ ), то толщина эпитаксиального слоя достигнет максимума, обусловленного параметрами первой части слоя, и его рост прекратится.

При  $a_2/a_1 < 0$  (нагрев системы) происходит растворение ранее выращенной первой части слоя на обеих подложках. Однако за счет конвективного переноса при наращивании первой части слоя толщина слоя на верхней подложке будет выше, чем на нижней, и поэтому растворение слоя на ней завершится позже. При полном растворении слоя на нижней подложке, на верхней останется часть слоя, выращенного ранее.

**Практическая реализация метода эпитаксии для толстых слоев**

Описанный эффект использован нами для получения эпитаксиальных слоев толщиной более 100 мкм с помощью циклического изменения скорости охлаждения от  $a_1/m$  до  $a_2/m$  в интервале значений температуры  $T_1...T_2$ . При этом  $a_1/m$  выбиралась больше критической скорости  $a_k/m$ , необходимой для возникновения свободной конвекции объема раствора согласно выражению (1), а  $a_2/m$  была отрицательной, чтобы вызвать растворение слоя в условиях только диффузионного массопереноса (см. рисунок,  $\omega$  — характеристическая скорость процесса свободной конвекции [4]).



Циклический температурный режим проведения эпитаксии в условиях изменения механизма массопереноса от конвективно-диффузионного ( $\omega > 0$ ) до диффузионного ( $\omega = 0$ )

В интервале времени от 0 до  $t_1$  или от  $t_2$  до  $t_1$  при скорости охлаждения  $a_1/m > 0$  рост слоя происходит в условиях диффузионно-конвективного массопереноса, и его толщина на верхней подложке больше, чем в условиях диффузионного массопереноса. В интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  и от  $t_2$  до  $t_3$  при скорости охлаждения  $a_1/m < 0$  растворение слоя в условиях диффузионного массопереноса происходит одинаково как на верхней, так и на нижней подложках. Толщина растворенного слоя на обеих подложках определяется выражением [5]

$$h = \frac{a\delta}{2mC_s} \left( t - \frac{4\delta^2}{D\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^n]}{n^4} \right) \times \left\{ 1 - \exp \left[ -D \left( \frac{n\pi}{\delta} \right)^2 t \right] \right\}, \quad (2)$$

т. е. на верхней подложке происходит неполное растворение слоя. Таким образом, за один цикл на верхней подложке нарастает слой толщиной

$$h_{1в} = \frac{a_1\delta(t_1 - t_2)}{mC_s} \left\{ \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\omega\delta}{D} \right) \right]^{-1} - \frac{D}{\omega\delta} \right\} - \frac{a_2\delta(t_2 - t_1)}{2mC_s}, \quad (3)$$

где  $C_s$  — концентрация растворенного вещества в твердой фазе  $C_s = \rho_s N_A / M_s$ ;  $N_A$  — число Авогадро.

За  $N$  циклов толщина слоя составит

$$h_{в} = h_{1в}(N + 1) - \frac{a_2\delta(t_2 - t_1)}{2mC_s}. \quad (4)$$

При этом толщина эпитаксиального слоя ограничивается только временем проведения процесса (количеством циклов  $N$ ), поскольку рост происходит за счет диффузионно-конвективного массопереноса вещества с нижней подложки к верхней.

При выращивании слоев арсенида и фосфида галлия из раствора в галлии в температурных интервалах, соответственно, 750...800 и 1050...1000°С с расстоянием между подложками 2 мм, при  $a_1/m = 2 \cdot 10^{-3}$  и  $a_2/m = 2 \cdot 10^{-6}$  ат.доли/с толщина полученных слоев на верхней подложке за один цикл составила 3,27 мкм, а за 50 циклов — около 145 мкм. При этом время одного цикла составило 1 ч 36 мин, а 50 циклов — около 80 ч, что полностью подтвердило проведенные ранее теоретические расчеты [3, 6].

\*\*\*

Таким образом, предложенный метод позволяет проводить эпитаксию толстых слоев полупроводниковых соединений типа  $A^3B^5$ , пригодных для изготовления фотоэлектронных преобразователей повышенной мощности. И поскольку толщина получаемых слоев ограничивается только временем проведения процесса, а не диапазоном снижения температуры, это позволяет получать слои толщиной, значительно превышающей 100 мкм.

**ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ**

1. Saul R. H. Reduced dislocation densities in liquid-phase epitaxy layers by intermittent growth // J. Electrochem. Soc. — 1971. — V. 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. Дранчук С. Н., Литвин А. А., Мокрицкий В. А. Механизмы массопереноса вещества при жидкофазной эпитаксии

// Теоретические основы химической технологии. — 1987. — Вып. 2. — С. 247–250. [Dranchuk S. N., Litvin A. A., Mokritskii V. A. // Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii. 1987. Iss. 2. P. 247 ]

5. 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. // In book: Poluprovodnikovye plenki dlya mikroelektroniki. Novosibirsk: Nauka, 1977. P. 170]

6. Дранчук С.Н., Мокрицкий В.А. Кинетика роста слоев полупроводников при резком изменении скорости охлаждения раствора-расплава // Электронная техника. Сер. Материалы. — 1985. — Вып. 2. — С. 62–65. [Dranchuk S. N., Mokritskii V. A. // Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy. 1985. Iss. 2. P. 62]

*Дата поступления рукописи  
в редакцию 23.08 2012 г.*

Dranchuk S. N., Zavadskiy V. A., Mokritskiy V. A. **Thick layers liquid-phase epitaxy method.**

Key words: epitaxy, solution, melt, diffusion, layer, concentration.

On the basis of the authors' model of mass transfer, a new method for thick layers epitaxy has been developed. The method provides for the growth of different parts

of the layers in two-layer systems obtained from the solution-melt and allows to control the thickness of substrate submelting and the thickness of layers obtained at the upper and lower substrates, in consideration of different crystallized substance transport mechanisms.

Ukraine, Odessa National Maritime Academy, Odessa National Polytechnic University.

Дранчук С. Н., Завадський В. А., Мокрицький В. А. **Метод рідиннофазної епітаксії товстих шарів.**

Ключові слова: епітаксія, розчин, розплав, дифузія, шар, концентрація.

На основі розробленої авторами моделі масопереносу запропоновано новий метод епітаксії товстих шарів. Метод передбачає вирощування різних частин шарів в двошарових системах, одержуваних з розчину-розплаву, і дозволяє контролювати товщину підплавлення підкладок і товщину шарів, отриманих на верхній та нижній підкладках з урахуванням відмінностей механізмів перенесення речовини, що кристалізується.

Україна, Одеська національна морська академія, Одеський національний політехнічний університет.

## НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ



**Куэй Р. Электроника на основе нитрида галлия.— Москва: Техносфера, 2011.**

Представленный в книге аналитический обзор охватывает свыше 1750 работ, посвященных III-N полупроводникам, которые применяются для создания транзисторов и радиоэлектронных устройств большой мощности, работающих в СВЧ-диапазоне частот. Рассмотрены материалы, приборы, их технология, моделирование, проблемы надежности и применения. Книга представляет большой интерес для студентов, аспирантов, инженеров, разработчиков приборов и соответствующей аппаратуры.

НОВЫЕ КНИГИ



**Митягин А. Ю., Фещенко В. С. Фотоприемники УФ-диапазона на природных алмазах (на английском языке + CD с переводом текста на русский язык).— Одесса: Политехпериодика, 2013.**

В монографии представлены результаты исследований фотоприемников на основе природных алмазов, в частности конструкции, технологии изготовления и результаты тестирования экспериментальных моделей одно- и многоэлементных УФ-фотоприемников. Показана принципиальная возможность создания на основе алмаза высокочувствительных элементов матрицы. В книге также представлены разработки двухканальных алмазных фотоприемников, работающих в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах.