

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЦИБУЛЕНКО ВАДИМ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК : 621.3; 548.25; 67.02; 67.05

ДИСЕРТАЦІЯ

РОЗРОБКА МЕТОДУ СКАНУЮЧОЇ РІДИННОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ В.В. Цибуленко

Науковий керівник

Шутов Станіслав Вікторович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Цибуленко В.В. Розробка методу скануючої рідиннофазної епітаксії. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2021.

Дисертацію присвячено розробці нового методу вирощування з рідинної фази. Для цього, проведено аналіз методів вирощування з рідинної фази задля визначення недоліків які обмежують їх можливості. На основі виконаного аналізу сформульовані основні вимоги для нового методу.

Розроблено новий метод вирощування з рідинної фази, який отримав назву скануюча рідиннофазна епітаксія (СРФЕ). Метод додатково дозволяє: використовувати великі за площею підкладки, створювати короткочасний контакт підкладки з розчином-розплавом, створювати різку зміну швидкості росту в широких межах в процесі вирощування епітаксійних шарів, а також менш інерційно припиняти процес кристалізації.

В дисертаційній роботі запропоновано і описано методику вирощування епітаксійних шарів новим розробленим методом.

Побудовано математичну модель та розроблена комп'ютерна програма розрахунку технологічних режимів отримання епітаксійних шарів методом СРФЕ з урахуванням: напружень, нерівномірного розтікання струму в ростовому капілярі, ефекту Пельтьє, Джоулева нагрівання, кута змочування розчином-розплавом підкладки, а також різних умов тепловідведення від тильної і фронтальної сторони підкладки та електроміграції.

За результатами *моделювання термічних напружень*, що виникають в охолоджених підкладках GaAs, GaP та Si, вперше побудована залежність мінімально необхідної температури підкладки при заданій температурі

розчину-розплаву, за для уникнення руйнування підкладки, *при сегментарному контакті* підкладки з розчином-розплавом у методі СРФЕ.

Вперше побудовано математичну *модель змочування підкладки та її очищення* від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера, *включно з випадком* контакту розчину-розплаву з поверхнею підкладки *крізь вузькі щілини маски*, для створення контакту підкладки з розчином-розплавом і його контролю (уникнення переливання) в методі СРФЕ. Показано можливість отримання методом СРФЕ багатошарових металевих *омічних контактних* плівок у вигляді сітки на поверхні напівпровідника, із одночасною їх термообробкою в процесі нанесення в умовах сегментарного контакту розчину-розплаву з напівпровідниковою пластиною та тривалого в часі градієнту температури на границі контакту. Ці умови реалізовані в методі СРФЕ за допомогою використання додаткового нагріву пластини з її тильної сторони та високотемпературної маски *крізь щілини якої розчин-розплав контактує з пластиною*.

Побудована математична модель знаходження *оптимальних розмірів ростового капіляра* ростової комірки для створення довготривалого контакту розчину-розплаву з підкладкою в методі СРФЕ.

Побудована математична модель *розтікання струму* в ростовому капілярі ростової комірки *при використанні електродів особливої форми*, а також розтікання струму у вузьких щілинах електроізолюючої маски, яка є необхідною для розрахунків тепло- та масопередачі.

Адаптовано до нового методу СРФЕ математичну модель процесів теплопередачі при наявності електричного струму *крізь розчин-розплав та тепловідведенні від тильної сторони підкладки вільною (природною), примусовою (штучною) конвекцією*, а також за наявності додаткового нагрівача підкладки. Модель дає змогу розрахувати температурно-часовий профіль по всій поверхні фронту кристалізації, що є необхідним для розрахунку масопередачі. Показана теоретична можливість *виращування товстих епітаксійних шарів* методом СРФЕ при створенні градієнта

температури на фронті кристалізації за рахунок додаткового нагріву підкладки з її тильної сторони. Ці умови реалізовані при використанні додаткового нагрівача підкладки в установці СРФЕ.

Побудована математична *модель остигання* залишкового шару розчину-розплаву на підкладці при тепловідведенні від фронтальної сторони підкладки вільною (природною) та примусовою (штучною) конвекцією, що надає змогу розраховувати кінцеву товщину шару, при неповному очищенні підкладки від розчину-розплаву.

Побудована математична *модель оцінки впливу ефекту Пельтьє та Джоулева нагрівання* на якість вирощеного методом СРФЕ шару (з використанням сили Ампера).

За результатами *моделювання конвекційних потоків* у розчині-розплаві знайдено залежність максимальних розмірів ростового капіляру від різниці температур у розчині-розплаві при яких не виникає конвекційних потоків, що дає змогу створити умови для дифузійного механізму росту. Показано, що в широкому діапазоні розмірів ростового капіляру в розчині-розплаві може виникати *концентраційна конвекція*, але швидкість конвекційних потоків, що можуть виникати в розчині-розплаві, є дуже малою, а час їх встановлення є значно більший за час самої епітаксії.

Адаптовано до нового методу СРФЕ математичну модель процесів масопередачі в ростовому капілярі ростової комірки установки СРФЕ при наявності електричного, магнітного та теплового полів, що надає змогу розраховувати товщину шару, що кристалізується під час процесу вирощування методом СРФЕ. Показана можливість отримання гетероепітаксійних шарів методом СРФЕ в умовах *надшвидкісного вирощування*, що дає змогу вирощувати розробленим методом гетероструктури із великим розузгодженням за сталою ґратки.

Побудована математична *модель оцінки впливу електроміграції* в розчині-розплаві на якість вирощеного методом СРФЕ шару (з використанням сили Ампера).

Розроблено та виготовлено установку СРФЕ, яка дозволяє: нагрівати безпосередньо розчин-розплав і підкладку окремо один від одного, проводити за допомогою сили Ампера процеси змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву, повертати розчин-розплав у контейнер для гомогенізації, а контакт підкладки з розчином-розплавом здійснювати сегментарно по поверхні підкладки. Основними елементами установки є: камера, ростова комірка, блок керування нагрівачем ростової комірки, блок формувача імпульсів струму крізь розчин-розплав, джерело магнітного поля, нагрівач підкладки та блок його керування (за необхідності), блок керування поршнем ростової комірки, тримач підкладки та блок його керування.

За результатами моделювання визначені значення загального струму крізь Ga-Ge розчин-розплав для змочування напівпровідникової підкладки та її очищення. Також, визначені значення загального струму крізь Sn-Al розчин-розплав, які необхідні для змочування та очищення напівпровідникової підкладки при наявності на її поверхні маски з вузькими щілинами.

За результатами моделювання вирощування методом СРФЕ гетероепітаксійних шарів Ge на підкладках GaAs та GaP з Ga-Ge розчину-розплаву були визначені технологічні параметри отримання зазначених гетероструктур *в умовах короткочасного контакту при значних розбіжностях між сталими ґратки та кристалохімічних властивостей.*

За результатами моделювання вирощування методом СРФЕ товстих гетероепітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву були визначені технологічні параметри отримання зазначених гетероструктур *в умовах градієнту температури.* Показано, що при використанні додаткового нагрівача підкладки на температурно-часовому графіку росту може з'являтися ділянка розчинення епітаксійного шару. Тобто, в методі СРФЕ можна проводити процеси розчинення підкладки та/або шару на початку і в процесі вирощування. Показано, що ця ділянка

пов'язана з величиною початкового охолодження (нагрівання) нагрівача підкладки.

За результатами моделювання *нанесення омічного контактного шару Al/SnAl на Si пластину* були визначені технологічні параметри отримання зазначених гетероструктур *в умовах тривалого і сталого у часі градієнту температури.*

За результатами моделювання процесів теплопередачі було *визначено, що у методі СРФЕ* ефект Пельтьє та Джоулеве нагрівання майже не впливають на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок. Електроміграцією і конвекцією в розчині-розплаві можна нехтувати внаслідок короткочасності контакту підкладки з розчином розплавом.

Визначено, що *на загальний процес епітаксійного росту у методі СРФЕ впливають:* початкові параметри процесу (початкові температури і розміри підкладки і розчину-розплав у ростовому капілярі), умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час самого процесу. Основний внесок у розподілення товщини епітаксійного шару по поверхні підкладки вносить розподілення тепла в охолодженій підкладці.

За результатами моделювання було визначено час встановлення конвекційних потоків, що виникають за рахунок градієнту концентрації. Цей час виявився більшим за час контакту підкладки з розчином-розплавом в експериментах.

За результатами моделювання процесів остигання залишкового шару розчину-розплав на підкладці, в умовах тепловідведення від фронтальної поверхні підкладки вільною (природною) та примусовою (штучною) конвекцією, було визначено, що припинення росту шару відбувається майже миттєво.

Для підтвердження працездатності методу СРФЕ, розробленої і виготовленої експериментальної установки до нього та запропонованої математичної моделі було проведено експерименти з вирощування гетероепітаксійних шарів і нанесення контактної сітки. А саме.

Вирощений епітаксійний шар Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву, товщиною 12.6 мкм в умовах градієнта температури.

Вирощені суцільні по поверхні гетероепітаксійні шари Ge на підкладках GaP та GaAs в умовах надшвидкісного вирощування, на початковому етапі росту, при часі кристалізації 1 с та 20 с.

Нанесено контактний шар Al/SnAl на поверхні Si пластини з Al-Sn розчину-розплаву, крізь маску із вузькими щілинами, що має питомий контактний опір $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

За допомогою епітаксії шару Ge на підкладках GaP та GaAs шляхом порівнянням розрахункової і експериментальної товщини гетероепітаксійного шару підтверджена коректність запропонованих моделей тепло- та масопередачі для методу СРФЕ.

Ключові слова: скануюча рідиннофазна епітаксія, гетероепітаксія напівпровідників, контактна сітка, Ge, Si, GaAs, GaP.

ABSTRACT

Tsybulenko V.V **Development of scanning liquid phase epitaxy method.** – Qualification scientific work as a manuscript.

The thesis for a scientific degree of the candidate of technical sciences on specialty 05.27.06 – technology, equipment, and production of electronic devices – V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to development of a new method of liquid phase growth. For this purpose the analysis of liquid phase growth methods was carried out to determine disadvantages limiting their application. Basic requirements for the new method were formulated based on this analysis.

The new method developed was named "scanning liquid phase epitaxy" (SLPE). The method allows to: use large area substrates, provide short-time contact between a substrate and a solution-melt, and provide quick change of the growth rate in the wide range during epitaxial layers growing as well as to stop the crystallization process less inertially.

The technique of epitaxial layers growing by the method developed is proposed and described in the thesis.

The mathematical modeling was carried out as well as the computer program was developed for calculation of technological modes of epitaxial layer obtaining by SLPE method taking into account: stress, inhomogeneous current spreading in the growth capillary, Peltier effect, Joule heating, wetting angle between a solution-melt and a substrate as well as different conditions of the heat removal from the front and rear sides of the substrate and electromigration.

According to the results of modelling of thermally induced stress arising in cooled substrates of GaAs, GaP, and Si during the segmental contact with heated solution-melt in SLPE method, the dependence of minimum substrate temperature

necessary to avoid its destruction on the given solution-melt temperature was obtained for the first time.

For the first time the mathematical modeling of a substrate wetting and cleansing by the means of Ampere force was carried out in SLPE method. This also included the case of contacting between a substrate and a solution-melt through the mask with narrow slits to provide their reliable contact. A possibility of obtaining of multilayer metallic films for ohmic contacts of a grid-type on a semiconductor surface by SLPE technique was shown, which implies simultaneous thermal treatment of the films during the deposition process in conditions of segmental contact between a substrate and a solution-melt and long-term temperature gradient at the interface. These conditions were realized in SLPE method by using additional heating of the substrate rear side as well as high-temperature mask through which the solution-melt contacted the substrate.

The mathematical modeling for determination of an optimal size of the growth capillary in the growing vessel to provide continuous contact between a solution-melt and a substrate in SLPE technique was carried out.

The mathematical modeling of current spreading within the growth capillary in the growing vessel when using electrodes of special shape as well as of current spreading within narrow slits of electric insulating mask was carried out which was necessary for calculation of heat and mass transfer.

The mathematic model of mass transfer processes was adapted for SLPE method at the presence of electric current through a solution-melt and heat removal from a substrate rear side by natural convection, by forced convection and at the presence of additional substrate heater. The model allowed to calculate thermal-time profile over the whole crystallization surface which was necessary for mass transfer calculation. Theoretical possibility of thick layers growing by SLPE method was shown. This could be realized by creation of temperature gradient at crystallization front using additional heating of a substrate rear side. It was implemented in SLPE apparatus as a substrate extra heater.

The mathematical modeling was carried out for cooling-down of a residual layer of a solution-melt on a substrate in case of heat removal from the substrate front side by natural and forced convection. This enabled to calculate the ultimate thickness of the grown layer in case of incomplete cleansing of the substrate off the solution-melt.

The mathematical modeling of Peltier and Joule effects influence on the quality of a layer grown by SLPE technique using Ampere force was carried out.

Using the results of convection modelling in the solution-melt, the dependence was obtained to calculate the growth capillary maximum size as a function of the temperature difference in the solution-melt at which convective streams did not occur allowing to achieve the conditions of diffusion growth mode. It was shown that there may be a concentration-induced convection in the solution-melt in the wide range of the growth capillary sizes. But the rate of the convection streams occurring in the solution-melt was too low and the time of their setting was much longer than the epitaxial growth time. The mathematic model of mass transfer process in the growth capillary of growing vessel in SLPE apparatus was adapted to new SLPE technique in case of presence of electric, magnetic and thermal fields which allowed to calculate the thickness of the layer being crystallized in SLPE growth process. A possibility to obtain heteroepitaxial layers by SLPE technique in conditions of ultrafast growing was shown which make it possible to fabricate heterostructures with large lattice mismatch by the method developed.

The mathematic modelling was carried out to assess the influence of electromigration in a solution-melt on the quality of a layer grown by SLPE technique (using Ampere force).

The apparatus for SLPE was developed and manufactured which allows: to heat directly a solution-melt and a substrate separately from each other, to realize a substrate wetting and/or its cleaning off a solution-melt using Ampere force, to bring a solution-melt back to homogenization container and to provide a segmental contact between a substrate surface and a solution-melt. The main components of the apparatus are: the chamber, the growing vessel, the control unit of the growing

vessel heater, the unit for forming of current pulses through a solution-melt, the magnetic field source, the substrate heater and its control unit (if necessary), the control unit of the piston in the growing vessel, the substrate holder and its control unit.

According to the modelling results the values of total current through Ga-Ge solution-melt needed for wetting and cleansing of a semiconductor substrate were determined. The values of total current through Sn-Al solution-melt needed for wetting and cleansing of a semiconductor substrate were also determined for the case when there was a mask with narrow slits on its surface.

The modelling results of Ge heteroepitaxial layers growth on GaAs and GaP substrates from Ga-Ge solution-melt by SLPE method allowed to determine technological parameters of obtaining of the above structures in conditions of short-time contact and at large difference in lattice constants and crystal-chemical properties of the materials.

The modelling results of Ge thick heteroepitaxial layers growth on GaAs substrate from Ga-Ge solution-melt by SLPE method allowed to determine technological parameters of obtaining of the above structures in conditions of temperature gradient. It was shown that when using an extra heater for a substrate, there could be a section of the epitaxial layer dissolution at the temperature-time growth diagram. This means that SLPE method allows to implement the stage of dissolution of a substrate and/or a layer in the beginning and at the end of the growth process. It was shown that the section is connected with the magnitude of initial cooling (heating) of the substrate heater.

The modelling results of Al/SnAl ohmic contact layer deposition on Si substrate allowed to determine technological parameters of obtaining of the above structures in conditions of permanent and time-constant temperature gradient.

The modelling results of heat transfer processes allowed to conclude that Peltier effect and Joule heating almost did not affect the process of epitaxial growth of a semiconductor film in SLPE method. Electromigration and convection in a

solution-melt could also be neglected due to a short-time contact between a substrate and a solution-melt.

It was determined that the general process of epitaxial growth in SLPE technique was affected by: initial parameters of the process (initial temperatures and sizes of a substrate and a solution-melt in the growth capillary), the conditions of heat removal from a substrate back side as well as the process time. The heat distribution in the cooled substrate contributes the most to the variation of epitaxial layer thickness over the substrate surface.

The modelling results allowed to calculate the setting time of convection streams arising at the expense of concentration gradient. The time appeared to be larger than the contact time between a substrate and a solution-melt in experiments.

After the modelling results of cooling process of a solution-melt residual layer on a substrate surface in conditions of heat removal from the substrate front side by both: free (natural) as well as forced (artificial) convections, it was determined that the growth process ending occurred almost immediately.

To confirm the operability of SLPE method, the experimental apparatus developed and manufactured for it as well as the mathematic model proposed, the experimental processes of heteroepitaxial layers growing and contact grid deposition were carried out. Namely:

- Ge epitaxial layer on GaAs substrate was grown from Ga-Ge solution-melt in the temperature gradient, layer thickness made $12.6 \text{ } \mu\text{m}$;
- Continuous Ge heteroepitaxial layers were obtained on GaP and GaAs substrates in conditions of ultrafast growing at the initial growth stage and crystallization times 1 second and 20 seconds;
- Al/SnAl contact layer was deposited on Si substrate surface from Al-Sn solution-melt through the mask with narrow slits, the layer specific resistance made $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Correctness of mathematic models of heat and mass transfer developed for SLPE method was confirmed by comparison of calculated and experimental thicknesses

of heteroepitaxial layer using the epitaxy of Ge layer on GaP and GaAs substrates as an example.

Keywords: scanning liquid phase epitaxy, heteroepitaxy of semiconductors, contact grid, Ge, Si, GaAs, GaP.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Масоперенос в рідинній фазі при наявності теплового, електричного і магнітного полів", *Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції "Актуальні проблеми прикладної фізики"*. Україна, Севастополь, 24-28 вересня 2012, с.237-238
2. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Марончук О.І. "Аналіз умов отримання тонких та надтонких епітаксійних шарів методом рідиннофазної епітаксії", *Труди XV міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні інформаційні та електронні технології"*. Том II. Україна, Одеса, 26-30 травня 2014, с. 132-133
3. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Особливості вирощування напівпровідникових шарів імпульсними методами рідиннофазної епітаксії", *Матеріали науково-технічної конференції "Фізика, електроніка електротехніка"*. Україна, Суми, 18-22 квітня 2016, с.92
4. Цибуленко В.В., Шутов С.В. Марончук О.І. "Вплив гомогенного зародкоутворення на якість шарів при імпульсних методах РФЕ", *Труди XVII міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні інформаційні та електронні технології"*. Україна, Одеса, 23-27 травня 2016, с. 174-175
5. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Критичні напруження в підкладці, що виникають при вирощуванні імпульсними методами рідиннофазної епітаксії", *Матеріали науково-технічної конференції "Фізика, електроніка електротехніка"*. Україна, Суми, 17-21 квітня 2017, с.76
6. V. Tsybulenko *at al.* "Conditions of growing of epitaxial layers for semiconductor structures from undersaturated solution-melt", *in XVII International young scientists' conference on applied physics, Ukraine, Kyiv, 23-27 May 2017, pp.107-108.*
7. Tsybulenko V.V., Shutov S.V., Yerochin S.Yu. "LPE application technique for obtaining of thin film semiconductor materials", *in Proceedings of The 1st*

- International Electronic Conference on Crystals (IECC 2018)*, vol. 1, 21-31
May 2018. doi: 10.3390/IECC_2018-05250.
8. Цибуленко В.В., Марончук І.Є., Курак В.В., Калашников А.В., Журба О.М. "Установка для рідкофазної епітаксії", Деклараційний патент України на винахід №62234, Опубл. 15.12.2003р., Бюл. №12.
 9. Цибуленко В.В., Марончук І.Є., Єрохін С.Ю. "Установка для рідкофазної епітаксії", Деклараційний патент України на корисну модель №14276, Опубл. 15.05.2006р., Бюл. №5.
 10. Цибуленко В.В. Шутов С.В, Єрохін С.Ю. "Установка для рідиннофазної електроепітаксії", Патент України на корисну модель №21855, Опубл. 10.04.2007р., Бюл. №4.
 11. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Євдокимов О.В., Боскін О.О. "Спосіб отримання епітаксійних шарів з рідинної фази", Патент України на корисну модель №93097, Опубл. 25.09.2014р., Бюл. №18.
 12. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Єрохін С.Ю., Боскін О.О. "Спосіб змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву при епітаксії з рідинної фази", Патент України на винахід №115873, Опубл. 10.01.2018р., Бюл. №1.
 13. V. Tsybulenko, S. Shutov, S. Yerochin, "Determination of crystallization conditions of Ge/GaAs heterostructures in scanning LPE method", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, v. 23, no 3, pp. 294-301, 2020. doi:10.15407/spqeo23.03.294
 14. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Боскін О.О. "Особливості використання методу скануючої рідиннофазової епітаксії для вирощування товстих епітаксійних шарів", *Наукові вісті КІП*, №3, С. 58-64, 2020. doi:10.20535/kpi-sn.2020.3.197877.
 15. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Установка для отримання епітаксійних шарів з рідинної фази", Патент України на корисну модель №145588, Опубл. 28.12.2020р., Бюл. №24.

16. Цибуленко В.В., Шутов С.В. “Вирощування гетероепітаксійних шарів на неізоперіодних підкладках методом скануючої рідиннофазної епітаксії”, *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, №5-6, С. 33-39, 2020. doi:10.15222/ТКЕА2020.5-6.33.
17. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Боскін О.О. “Нанесення омічного контакту Al/SnAl на кремній з рідинної фази”, *Наукові вісті КІІІ*, №2, С. 74-80, 2021. doi:10.20535/kpispn.2021.2.214450.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	26
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД МЕТОДІВ РІДИННОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ.....	36
1.1. Реалізація методів РФЕ.....	36
1.2. Чинники методів РФЕ.....	41
1.3. Аналіз методів РФЕ.....	42
1.4. Висновки і постановка задач досліджень.....	46
РОЗДІЛ 2. СКАНУЮЧА РІДИННОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ.....	48
2.1. Суть методу СРФЕ.....	48
2.2. Опис установки для СРФЕ.....	49
2.3. Методика вирощування гетероепітаксійних шарів методом СРФЕ..	56
2.4. Порівняння СРФЕ з відомими методами РФЕ.....	58
2.5. Висновки.....	59
РОЗДІЛ 3. ВСТАНОВЛЕННЯ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ МЕТОДОМ СКАНУЮЧОЇ РІДИННОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ.....	61
3.1. Вплив термічних напружень, що виникають у підкладці.....	62
3.2. Змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення.....	64
3.3. Змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення крізь вузькі щілини.....	68
3.4. Розтікання струму в ростовій комірці установки СРФЕ при використанні електродів особливої форми.....	69
3.5. Модель теплопередачі в ростовій комірці установки СРФЕ.....	70
3.5.1. Тепловідведення від фронтальної сторони підкладки вільною (природною) конвекцією.....	73

3.5.2. Тепловідведення від фронтальної сторони підкладки примусовою (штучною) конвекцією.....	74
3.5.3. Тепловідведення від тильної сторони підкладки за допомогою додаткового нагрівача підкладки.....	75
3.5.4. Оцінка впливу ефекту Пельтьє.....	76
3.5.5. Оцінка впливу ефекту Джоулева нагрівання.....	79
3.6. Конвекційні потоки в ростовому капілярі ростової комірки установки СРФЕ.....	81
3.7. Модель масопередачі в ростовому капілярі ростової комірки установки СРФЕ.....	85
3.7.1. Оцінка впливу електроміграції.....	88
3.8. Висновки.....	90
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИРОЩУВАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ МЕТОДОМ СРФЕ.....	93
4.1. Параметри розробленої та виготовленої установки для СРФЕ.....	93
4.2. Гетеропереходи GaAs/Ge та GaP/Ge.....	98
4.3. Контактний шар Al/SnAl до Si.....	104
4.4. Результати моделювання	108
4.4.1. Змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення.....	110
4.4.2. Тепло- та масопередача.....	113
4.4.3. Остигання.....	124
4.5. Підготовка зразків та компонентів розчину-розплав.....	125
4.6. Результати вирощування епітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплав методом СРФЕ в умовах градієнту температури.....	127
4.7. Результати вирощування методом СРФЕ суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів на підкладках, які відрізняються від шару за сталою ґратки та кристалохімічними властивостями.....	130

4.8. Результати нанесення методом СРФЕ омічного контактного шару Al /SnAl на Si	136
4.9. Висновки.....	139
ВИСНОВКИ.....	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	148
ДОДАТОК А. Акт про впровадження результатів дисертаційної роботи.....	162
ДОДАТОК Б. Патент України на корисну модель №93097.....	163
ДОДАТОК В. Патент України на винахід №115873.....	164
ДОДАТОК Г. Патент України на корисну модель №145588.....	165
ДОДАТОК Д. Патент України на корисну модель №21855.....	166
ДОДАТОК Е. Патент України на корисну модель №14276.....	167
ДОДАТОК Ж. Патент України на корисну модель №62234.....	168
ДОДАТОК З. Схема формувача імпульсів та його силового блоку.....	169
ДОДАТОК І. Схема живлення блоку керування поршнем.....	170
ДОДАТОК К. Тримач підкладки та схема блоку його керування.....	170
ДОДАТОК Л. Код програми керування сигналами LPT-порту.....	171
ДОДАТОК М. Вхідні данні для розрахунків.....	172

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

РФЕ – рідиннофазна епітаксія;

MOVPE – metal-organic vapor phase epitaxy;

МОСVD – metal organic chemical vapor deposition;

МВЕ – molecular beam epitaxy;

CVD – chemical vapor deposition;

СРФЕ – скануюча рідиннофазна епітаксія;

ІОНРР – імпульсне охолодження насиченого розчину-розплаву;

РФЕЕ – рідиннофазна електроепітаксія;

E – модуль Юнга;

ν – коефіцієнт Пуассона;

$\varepsilon(z, t)$ – деформація підкладки уздовж осі OZ з часом;

α – коефіцієнт теплового розширення;

$T(z, t)$ – зміна температури підкладки уздовж осі OZ з часом;

c_{11}, c_{12} – коефіцієнти пружності;

T_s – початкова температура підкладки;

T_{sm} – початкова температура розчину-розплаву;

$\vec{F}_c, \vec{F}_g, \vec{F}_A$ – вектори сил когезії, тяжіння і Ампера, які діють на розчин-розплав, відповідно ;

V – об'єм ростового капіляра;

g – прискорення вільного падіння;

$I_w(z)$ – загальний струм крізь розчин-розплав для змочування підкладки розчином-розплавом;

$B(z)$ – індукція магнітного поля в якому знаходиться розчин-розплав;

l_x, l_y, l_z – розміри розчину-розплаву в ростовому капілярі ростової комірки;

σ_{sm} – поверхневий натяг розчину-розплаву;

L – довжина контуру розчину-розплаву в ростовому капілярі у площині XY ;

$\rho_{sm}, \rho_{Ga}, \rho_{Ge}$ – густина розчину-розплаву, Ga та Ge, відповідно;

x – мольна частка;

\vec{F}_a – вектор сил адгезії розчину-розплаву до підкладки;

$I_c(z)$ – величина загального струму крізь розчин-розплав для очищення підкладки від розчину-розплаву;

Θ – кут змочування;

\vec{F}_{cap} – вектор капілярних сил;

L, W – довжина та ширина щілини;

U – електричний потенціал;

J_{diff} – дифузійна складова вектору щільності струму;

J_{dreif} – дрейфова складова вектору щільності струму;

J_n – нормальна компонента вектору щільності струму;

ρ – питомий опір;

T – температура;

k – коефіцієнт теплопровідності;

c_p – питома теплоємність;

I – струм;

R – опір;

m_{sm} – маса розчину-розплаву; t – час;

π_{sl} – коефіцієнт Пельтьє;

J – щільність струму;

h – крок по скінченнорізницевій схемі;

τ – загальний час процесу росту;

α – коефіцієнт тепловіддачі;

Nu – число Нуссельта;

l_b – довжина охолоджуваної ділянки підкладки;

Ra – число Релея;

Pr – число Прандтля;

Gr – число Грасгофа;

β – коефіцієнт об'ємного розширення газу;

ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості;

η – коефіцієнт динамічної в'язкості;
 α_T – коефіцієнт температуропровідності;
 δ_T – товщина теплового прикордонного шару;
 \bar{u} – середня швидкість потоку газу;
 Re – число Рейнольдса;
 d – висота каналу охолодження;
 $T_{sm}(0,0)$ – температура зовнішньої поверхні залишкового шару розчину-розплаву в момент часу початку остигання;
 n – означає по нормалі до поверхні;
 ΔT_p – переохолодження на границі контакту внаслідок дії ефекту Пельтьє;
 ΔH_g – додаткова зміна товщини шару;
 Q_J – кількість тепла, що виділяється в розчині-розплаві про проходженні крізь нього струму;
 ΔT_J – перегрів на границі контакту внаслідок дії Джоулевого нагрівання;
 $\Delta \rho$ – різниця густини розчину-розплаву між об'ємом і фронтом кристалізації;
 Sc – число Шмідта;
 D_l – коефіцієнт дифузії розчиненого компонента;
 β_c – коефіцієнт масообміну;
 Δx – різниця частки розчиненого компонента в розчині-розплаві між фронтом кристалізації і об'ємом;
 w_4 – швидкість масообміну;
 Fo – число Фур'є;
 τ_D – характеристичний час дифузії;
 μ – рухливість Ge в Ga;
 E – напруженість електричного поля;
 N_e – рівноважна концентрація;
 T_{cf} – температура на фронті кристалізації;
 N_A – число Авогадро;
 M_{Ga} M_{Ge} – молярні маси Ga та Ge, відповідно;
 h_g – товщина шару, що кристалізувався за проміжок часу t ;

N_s – концентрація компонента в твердій фазі;
 H_g – загальна товщина шару, що кристалізувався;
 dT/dz – градієнт температури біля фронту кристалізації;
 w_2 – максимальна швидкість росту при якій не виникає концентраційного переохолодження;
 m – величина тангенсу кута нахилу лінії ліквідусу на T - x проекції діаграми стану (dT/dN_l);
 N – концентрація Ge в розчині розплави;
 w_3 – швидкість руху фронту кристалізації при нормальному рості;
 a – стала ґратки;
 $\nu = k_b T/h$ – частота коливань атомів;
 k_b – стала Больцмана;
 h – стала Планка;
 $\lambda \approx 3a$ – відстань між зламами на поверхні кристалу;
 N_o, N – рівноважна та не рівноважна концентрації на фронті кристалізації, відповідно;
 E – енергетичний бар'єр переходу атома із розчину до твердого тіла;
 j_e, j_d – потоки речовини за рахунок електроміграції та дифузії, відповідно;
 N_z, N_{z-1} – концентрація речовини на фронті кристалізації та на відстані $(D_l t)^{0.5}$ від нього, відповідно;
 ЛАТР – лабораторний автотрансформатор
 ФЕП – фотоелектричний перетворювач;
 Z_{ef} – ефективний заряд іону Ge;
 q – заряд електрону;
 ВАХ – вольт-амперна характеристика
 A_H – робота виходу напівпровідника;
 A_M – робота виходу металу;
 τ_i, h_i, a_i – крок дискретизації за часом, крок дискретизації за простором та коефіцієнт температуропровідності в i -му елементі, відповідно;
 w_1 – розрахункова швидкість росту епітаксійного шару;

АГЧО – арсенід галію, вирощений методом Чохральського, легований оловом;

ФГЕТ – фосфід галію, електронний тип провідності, легований телуrom;

КЕС/КЕФ – кремній електронний тип провідності легований стибієм/фосфором;

HNO_3 – азотна кислота;

H_2O – вода (дистильована);

HCl – соляна кислота;

HF – фтористоводнева кислота;

CH_3COOH – оцтова кислота;

H_2SO_4 – сірчана кислота;

H_2O_2 – перекис водню;

АСМ 0.5/0 ПВМХ – паста з (АСМ) алмазних синтетичних мікропорошків; зернистістю 0.5 мкм; (П) підвищеної концентрації; (В) змивається водою; (М) мазеподібної консистенції; типу (Х);

D – діаметр кульки для шліфу;

k – ціна поділки шкали;

h – довжина хорди в поділках шкали;

d – товщина гетероепітаксійного шару;

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

θ – кут між падаючим (відбитим) променем та площинами (h, k, l);

n – порядок рефлексу;

λ – довжина хвилі дифрагованого випромінювання;

a – період ґратки;

L_i – відстань між двома найближчими доріжками;

LTLM – Linear Transmission Line Method;

U – напруга між двома найближчими доріжками;

I – струм між двома найближчими доріжками;

R – загальний опір між двома найближчими доріжками;

R_c – контактний опір доріжки;

R_{sh} – питомий поверхневий опір напівпровідникової пластини між двома найближчими доріжками;

W – ширина доріжок;

ρ_c – питомий контактний опір;

L_T – довжина перенесення;

R_{sk} – питомий поверхневий опір шару напівпровідника під металізацією.

ВСТУП

Актуальність теми. Рідиннофазна епітаксія (РФЕ) є добре розвинуеною технологією і застосовується у виробництві напівпровідникових оптоелектронних приладів на основі сполук III-V та їх твердих розчинів вже приблизно пів століття [1]. РФЕ також застосовували для кремнію, германію, SiC та II-VI та IV-VI, а також магнітних гранатів, надпровідників, сегнетоелектриків та інших оптичних матеріалів. Багато напівпровідникових приладів, включаючи світлодіоди, лазерні діоди, інфрачервоні детектори, гетероструктурні біполярні транзистори та гетероструктурні сонячні елементи, були вперше виготовлені саме з використанням РФЕ. Окрім того, РФЕ дозволяє виготовляти епітаксійні напівпровідникові шари вищої якості матеріалу щодо тривалості життя носіїв заряду та ефективності люмінесценції.

Тим не менше, в останні роки застосування РФЕ істотно скоротилося, особливо для отримання приладових структур, що вимагають однорідності параметрів на великих площах, критичної товщини шару та контролю складу, а також гладких та різких поверхонь та поверхонь розділу. Для виготовлення різноманітних гетероструктур приладового застосування, наприклад з надгратками, квантовими ямами, структур та гетероструктур із великою невідповідністю ґратки або гетероструктур із суттєвою кристалохімічною розбіжністю, РФЕ часто посувають у бік на користь інших епітаксійних технологій, таких як металоорганічна епітаксія з парової фази (MOVPE – metal-organic vapor phase epitaxy) [2-4], металоорганічне хімічне осадження з пару (MOCVD – metal organic chemical vapor deposition) [5] та молекулярно-променева епітаксія (МВЕ – molecular beam epitaxy) [6-11].

Роль РФЕ в оптоелектроніці зменшилась через прийняті вимоги по контролю товщини епітаксійного шару, рівнів легування, рівномірності товщини і складу шарів по площі; а також труднощі в масштабуванні до

підкладок великого діаметру, для яких MOCVD та MBE вважалися кращими за РФЕ.

Тим не менше, постійні зусилля та нові розробки в РФЕ продовжують розширювати сферу її застосування та обходити звичні обмеження. Нові режими епітаксійного росту з рідинної фази можуть забезпечити нові структури пристроїв. Деякі традиційні недоліки РФЕ, згадані вище, усуваються новими методами та підходами, заснованими на використанні нових хімічних речовин розплаву, альтернативних методах спонукання росту (наприклад, через накладені градієнти температури, електричні струми, змішування, охолодження Пельтьє або випаровування розчинника), гібридні процеси, що поєднують РФЕ з іншими методами епітаксії на структурованих або замаскованих підкладках.

Окрім того, унікальні властивості, що відрізняють РФЕ від конкуруючих напівпровідникових технологій епітаксії (МВЕ та MOCVD), дозволяють їй обслуговувати важливі ніші в технології напівпровідникових приладів. Щоб підкреслити деякі переваги РФЕ для вирощування напівпровідникових приладів, можна перерахувати кілька найбільш важливих особливостей РФЕ, які включають:

- Високі темпи росту. За допомогою РФЕ можна досягти швидкості росту в діапазоні 0,1–1 *мкм/хв*. Це в 10-100 разів швидше, ніж МВЕ або MOCVD, і, отже, дає можливість отримати товсті епітаксійні шари.
- Велика кількість хімічних елементів, що можуть бути використані в якості домішок. Практично будь-який елемент, доданий до розплаву, буде вбудований в епітаксійний шар. Отже, порівняно з CVD та МВЕ, РФЕ є достатньо простим засобом отримання легованих різними домішками епітаксійних шарів та дослідження впливу цих домішок на електричні, оптичні, механічні та магнітні властивості напівпровідників.
- Переважна сегрегація фонових домішок до рідинної фази, що дозволяє отримувати напівпровідникові епітаксійні шари високої чистоти.

- Низька щільність дефектів. РФЕ відбувається в умовах низьких пересичень порівняно з іншими методами епітаксії. Оскільки відхилення від рівноваги є рушійною силою для зародження та підтримання дефектів, таких як дислокації, двійники та дефекти упаковки, то РФЕ повинна давати знижену щільність дефектів в епітаксійних шарах.
- Відсутність високотоксичних первинних матеріалів або побічних продуктів.
- Низькі витрати на обладнання та експлуатацію. Комплект РФЕ зазвичай становить десяту частину ціни комерційних апаратів MOCVD або MBE. Це робить РФЕ більш придатним для розробки нових систем або нішевого ринку додатків. Процес епітаксії простіший ніж у інших епітаксійних методів. РФЕ, зокрема, не використовує вакуум, немає потреби в складному технічному обслуговуванні, а також має нижчі витрат на експлуатацію.
- Гнучкість. Система РФЕ може бути легко пристосована для вирощування широкого асортименту матеріалів, як правило, просто змінюючи розчин-розплав і температурно-часовий режим росту.

РФЕ – це епітаксійний метод для отримання шарів та багат шарових гетероструктур з найвищою структурною досконалістю, найкращою стехіометрією, а також з атомарно рівними поверхнями та гетерограницями. Вирощування різних багат шарових гетероструктур методом РФЕ дозволило не тільки покращити основні параметри існуючих пристроїв, але також розробити нові, такі як гетеролазери, які можуть працювати при кімнатній температурі. На додаток до гетеролазерів, є досить велика кількість пристроїв з гетеропереходами, такі як високоефективні світлодіоди, сонячні елементи, високошвидкісні фотодетектори, різні транзистори, перемикачі тощо, що виготовлені з використанням РФЕ. Всі ці досягнення, в свою чергу, стали основою для розвитку таких галузей науки та технології як оптоелектроніка, інтегральна оптика та систем волоконно-оптичного зв'язку.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є частиною планових досліджень Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова національної академії наук України:

- *тема III-10-12.* Розробка сучасних напівпровідникових матеріалів і структур для опто-, мікро- і сенсорної електроніки. Створення новітніх технологій для гетероепітаксії нанорозмірних шарів приладових структур на основі сполук та твердих розчинів системи A^3B^5 , номер державної реєстрації 0112U002102;
- *тема III-10-15.* Розробка методів одержання та метрологічного забезпечення складних напівпровідників та приладових структур. Розробка науково-технологічних основ процесів гетероепітаксійного рідиннофазного нарощування малорозмірних та/або багатоперіодних шарів на основі сполук A_3B_5 та їх твердих розчинів, номер державної реєстрації 0115U000380;
- *тема III-10-18.* Розробка нових методів формування функціональних напівпровідникових матеріалів і приладових структур. Розробка нового методу рідиннофазної епітаксії для виготовлення дослідних зразків структур фотоперетворювачів на основі твердих розчинів сполук системи A^3B^5 , номер державної реєстрації 0119U003065;

Мета і задачі дослідження. Метою дисертації є розробка нового методу вирощування з рідинної фази (скануючої рідиннофазної епітаксії – СРФЕ) та установки до нього за для розширення можливостей методу по отриманню гетероепітаксійних структур для сучасних напівпровідникових приладів.

Для досягнення зазначеної мети вирішувалися наступні задачі:

1. Розробити новий метод рідиннофазної епітаксії.
2. Побудувати математичну модель отримання гетероепітаксійних структур новим методом.
3. Розробити і виготовити експериментальну установку для нового методу та перевірити її працездатність.

4. На основі побудованої моделі встановити оптимальні параметри і умови експерименту для отримання гетероепітаксійних структур та провести експеримент з їх вирощування для підтвердження працездатності запропонованих моделі, установки і методу.
5. Дослідити отримані зразки для підтвердження працездатності нового розробленого методу.

Об'єкт дослідження: нова експериментальна установка та процеси кристалізації в умовах розбіжностей кристалохімічних параметрів матеріалів при вирощуванні гетероепітаксійних шарів у градієнті температури, при короткочасному контакті підкладки і розчину-розплаву, а також при надшвидкісному вирощуванні гетероепітаксійних шарів, в умовах близьких до граничного пересичення розчину-розплаву.

Предмет дослідження: процеси тепло- і масопередачі, електроміграції, розподілення струму і магнітного поля, технологічні режими та умови росту при гетероепітаксії з рідинної фази новим методом, а також гетероепітаксійні структури GaAs/Ge та GaP/Ge.

Методи досліджень:

- математичне та комп'ютерне моделювання процесів тепло- і масопередачі, а також електроміграції при вирощуванні новим розробленим методом;
- моделювання за допомогою системи комп'ютерної математики Maple 2017 розподілу струму і магнітного поля;
- експериментальне визначення працездатності установки та її елементів;
- експериментальне вирощування гетероепітаксійних шарів;
- оптична мікроскопія та рентгенівська дифрактометрія отриманих гетероепітаксійних шарів при різних умовах кристалізації.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

- вперше визначені умови сегментарного контакту охолодженої підкладки з нагрітим розчином-розплавом, що забезпечують уникнення руйнування підкладки; За допомогою моделювання визначено та

експериментально перевірено залежність максимально можливого охолодження підкладок GaAs, GaP та Si від початкової температури розчину-розплаву;

- вперше визначені умови проведення процесів змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера, що діє на розчин-розплав при проходженні крізь нього електричного і магнітного полів в певних напрямках;

- вперше розроблено та експериментально перевірено модель отримання методом СРФЕ суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів в умовах розбіжностей кристалохімічних параметрів матеріалів;

- вперше розроблено та експериментально перевірено модель майже миттєвого припинення кристалізації епітаксійного шару в технологічному процесі вирощування;

- вперше розроблено та експериментально перевірено модель тепломасопередачі для керування швидкістю тепловідведення від тильної сторони підкладки і, відповідно, швидкістю кристалізації, в процесі вирощування епітаксійного шару за допомогою додаткового нагрівача підкладки;

- вперше розроблено та експериментально перевірено модель зміни швидкості кристалізації в процесі вирощування, в широких межах, аж до розчинення.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій. Достовірність і обґрунтованість наукових положень, що містяться в роботі, підтверджуються використанням апробованого математичного апарату теорії тепло- і масопередачі, електроміграції, теорії пружності і математичної фізики. Отримані теоретичні і експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

Практичне значення отриманих результатів. Визначено недоліки рідиннофазної епітаксії, які обмежують її можливості [12], виконано їх аналіз та розроблені вимоги до нового методу рідиннофазної епітаксії.

Запропоновано новий метод рідиннофазної епітаксії – СРФЕ, що використовує:

- нагрівання тільки ростової комірки із розчином-розплавом і, за потреби підкладки, які розміщуються в камері, що заповнюється інертним газом;
- сегментарний по поверхні підкладки контакт підкладки з розчином-розплавом, який здійснюється за допомогою механічного пристрою сканування;
- силу Ампера для проведення процесів змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву, яка діє на розчин-розплав при проходженні крізь нього електричного струму і магнітного поля в певних напрямках; завдяки якому можна використовувати:
 - великі за площею підкладки, так як підкладки не обмежені розмірами ростового капіляру;
 - велику за об'ємом камеру, до матеріалів якої немає температурних вимог, а отже її можна виробляти дешево та з доступних матеріалів;
 - майже миттєве припинення кристалізації епітаксійного шару в технологічному процесі вирощування, завдяки використанню сили Ампера і роздільного кріплення підкладки і ростової комірки;
 - різку зміну швидкості росту в широких межах в процесі вирощування.

На основі результатів моделювання розроблено методику розрахунку технологічних етапів процесу вирощування методом СРФЕ.

Адаптовано математичну модель тепло- та масопередачі та розроблено комп'ютерний алгоритм, що дозволяє визначати технологічні параметри процесу вирощування методом СРФЕ.

Практично реалізовано установку для СРФЕ, що складається з блоку керування нагрівальним вузлом, блоку керування нагрівачем підкладки (за необхідності), формувача імпульсів, а також камери, що заповнюється інертним газом, у середині якої розміщується ростова комірка із власним

нагрівачем, підкладка, нагрівач підкладки (за необхідності) і магніт з магнітопроводом.

Визначені і практично перевірені умови, що забезпечують отримання методом СРФЕ суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів в умовах розбіжностей кристалохімічних параметрів матеріалів.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес підготовки здобувачів вищої освіти Херсонського національного технічного університету за спеціальністю 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» на кафедрі автоматизації, робототехніки і мехатроніки при викладанні дисциплін «Основи комп'ютерної електроніки», «Інформаційно-вимірювальні системи» та «Комп'ютерно-інтегровані системи управління технологічними процесами» (Акт від 16.03.2021) Додаток А.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, отримані в роботі, належать авторові і опубліковані в роботах [12-25] Додатки Б, В та Г. У роботах, виконаних у співавторстві, особисто Цибуленку В.В. належать такі наукові результати:

Визначення недоліків рідиннофазної епітаксії, які обмежують її можливості [12].

Виконання аналізу виявлених недоліків та розробка вимог до нового методу рідиннофазної епітаксії [12].

Розробка методу скануючої рідиннофазної епітаксії [18, 19, 20, 23] Додатки Б, В та Г, в основу якого поклав три самодостатні винаходи:

- нагріванню підлягає тільки ростова комірка із розчином-розплавом і, за потреби підкладка, які розміщуються в камері, що заповнюється інертним газом;
- контакт підкладки з розчином-розплавом здійснюється сегментарно по поверхні підкладки, за допомогою механічного пристрою сканування;
- процеси змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву проводяться за допомогою сили Ампера, що діє на розчин-розплав при

проходженні крізь нього електричного та магнітного полів в певних напрямках.

Побудова математичної моделі та розробка комп'ютерної програми розрахунку процесів отримання епітаксійних шарів методом СРФЕ з урахуванням: напружень, нерівномірного розтікання струму в ростовому капілярі, ефекту Пельтьє, Джоулева нагрівання, кута змочування розчином-розплавом підкладки, різних умов тепловідведення від тильної сторони підкладки та електроміграції [13-17, 21, 24].

Адаптація математичних моделей тепло- та масопередачі до нового методу СРФЕ, а також оцінка впливу ефекту Пельтьє, Джоулева нагрівання та електроміграції на якість шарів, що вирощуються новим методом.

Розробка та виготовлення експериментальної установки СРФЕ [22].

Розрахунок режимів та проведення вирощування методом СРФЕ в умовах розбіжностей кристалохімічних параметрів матеріалів гетероепітаксійних структур Ge/GaAs і Ge/GaP у градієнті температури, при короткочасному контакті підкладки і розчину-розплаву, а також при надшвидкісному вирощуванні на початковому етапі вирощування [22, 24].

Розрахунок режимів та проведення нанесення омічного контактного шару Al/SnAl на Si методом СРФЕ [25].

Дослідження отриманих зразків, зокрема, оптичними методами і методом сферичного шліфу [22, 24, 25].

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися на науково-технічних конференціях:

1-ша Міжнародна науково-практична конференція "Актуальні проблеми прикладної фізики" (Севастополь, 24-28 вересня 2012р.),

XV, XVII Міжнародні науково-практичні конференції "Сучасні інформаційні та електронні технології" (Одеса, 26-30 травня 2014 р., 23-27 травня 2016 р.),

Науково-технічні конференції "Фізика, електроніка електротехніка" (Суми, 18-22 квітня 2016 р., 17-21 квітня 2017 р.),

XVII International young scientists' conference on applied physics (Kyiv, May, 23-27, 2017) ,

1st International Electronic Conference on Crystals (IECC 2018) (21–31 May 2018. Available online: https://sciforum.net/conference/IECC_2018. doi:10.3390/IECC_2018-05250).

Публікації. За темою дисертації було опубліковано 17 наукових робіт, у тому числі 4 статті в наукових фахових виданнях, затверджених ВАК України, 5 патенти України на корисну модель, 1 патент України на винахід, 7 робіт у матеріалах і тезах конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків і додатків. Загальний обсяг роботи складає 173 сторінки. Робота містить 37 рисунків, 1 таблицю, 12 додатків. Список використаних джерел складає 132 найменування.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД МЕТОДІВ РІДИННОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

На сьогодні відомі наступні різновиди рідиннофазної епітаксії. Класичні методи [26, с.336]: примусове охолодження насиченого розчину-розплаву, вирощування з пересиченої фази, градієнтна рідиннофазна кристалізація [27, 28]. Імпульсні методи рідиннофазної епітаксії: імпульсне охолодження насиченого розчину-розплаву (ІОНРР – або прямий контакт підкладки з охолодженим твердим тілом, або крізь охолоджений газ) [29, 30], надшвидкісне охолодження розчину-розплаву [31-34]. А також методи рідиннофазної електроепітаксії (РФЕЕ) [35-38] Додаток Д.

1.1. Реалізація методів РФЕ

Метод примусового охолодження насиченого розчину-розплаву. Як слідує з назви, цей метод полягає в примусовому охолодженні усього об'єму розчину-розплаву, який був попередньо насичений за одним або більше компонентами, що підлягають кристалізації. Зменшення температури насиченого розчину-розплаву викликає його переохолодження, тобто зміщення фазової рівноваги рідина-тверде, в результаті чого відбувається кристалізація надлишкового матеріалу на підкладці. Тобто ріст відбувається в неізотермічних умовах.

Проводиться на установках, що мають піч резистивного нагрівання, в яку встановлюється кварцовий реактор. Бувають вертикального або горизонтального типів. У кварцовий реактор встановлюються касета, маніпулятори і упори касети, а також термopара для контролю температури процесу вирощування. Після герметизації кварцовий реактор заповнюється інертним газом. Касета, як правило, виготовляється з графіту і має один або більше контейнерів з розчинами-розплавами та одну або більше підкладок на яких будуть вирощуватися епітаксійні шари з відповідних розчинів-розплавів. Контрольоване охолодження печі і, відповідно, усього об'єму

розчину-розплаву відбувається за допомогою блоків керування, наприклад РИФ-101.

Метод вирощування з пересиченої фази. Для отримання епітаксійних шарів цим методом температуру вже насиченого розчину-розплаву знижують на певну величину – величину пересичення. Після цього приводять підкладку в контакт із вже пересиченим розчином-розплавом. Ріст з пересиченої рідинної фази відбувається при постійній температурі і до повного зняття пересичення. Тобто ріст відбувається в ізотермічних умовах.

Реалізується на тому самому обладнанні, що і попередній метод.

Методи градієнтної рідиннофазної кристалізації [27 с.8, 28 с.11]. Пересичення на фронті кристалізації, в цих методах, досягається за рахунок живлення розчину-розплаву необхідними компонентами з твердої, рідинної або газової фаз, а також при випаровуванні розчинника компонентів кристалізації. Ріст, при цьому, відбувається в ізотермічних умовах.

Варіант живлення розчину-розплаву з твердої фази реалізується за допомогою створення в рідинній фазі градієнту температури. Як правило, в якості джерела твердої фази використовують іншу підкладку відповідного складу, яку називають фальшпідкладкою. Градієнт температури, відповідно, направлений від гарячої фальшпідкладки, яка стравлюючись живить розчин-розплав, до більш холодної підкладки на якій відбувається кристалізація епітаксійного шару.

Варіант живлення розчину-розплаву з рідинної фази реалізується при змішуванні двох або більше насичених при даній температурі розчинів-розплавів. Склад розчинів-розплавів підбирається так, щоб у результаті змішування склад у результируючому розчині-розплаві був зміщений відносно фазової рівноваги на необхідну величину пересичення.

У варіанті живлення розчину-розплаву з газової фази пересичення розчину-розплаву відбувається за рахунок газотранспортних реакцій між металом-розчинником і газовою фазою.

Реалізується на тому самому обладнанні, що і попередні методи за тим виключенням, що для реалізації змішування розчинів-розплавів використовуються інші конструкції касет. Для створення необхідного градієнту температури, як правило, використовується вертикальна піч з трьома або більше зонами.

Метод ІОНРР при прямому контакті підкладки з охолодженим твердим тілом. Проводиться при постійній температурі з насиченого розчину-розплаву. Пересичення на фронті кристалізації відбувається в результаті імпульсу охолодження фронту кристалізації. Імпульс охолодження реалізується при прямому контакті охолодженого твердого тіла з тильною стороною підкладки, яка в цей час контактує з насиченим розчином-розплавом. Величиною переохолодження керують за допомогою маси охолодженого твердого тіла та/або величини його охолодження.

Метод реалізується на тому самому обладнанні, що і попередні методи. У слайдері касети який тримає підкладку виконано вікно крізь яке і відбувається контакт охолодженого твердого тіла з тильною стороною підкладки.

Метод ІОНРР при контакті підкладки з охолодженим газом .

Цей різновид відрізняється від попереднього тим, що імпульс охолодження тильної сторони підкладки відбувається або крізь прошарок газу або безпосередньо самим охолодженим газом. Величиною переохолодження керують за допомогою початкової температури газу-охолоджувача та/або його витратою.

Метод надшвидкісного охолодження розчину-розплаву.

Цей метод теж проводиться при постійній температурі печі з насиченого розчину-розплаву. Пересичення на фронті кристалізації відбувається в результаті швидкого перетягування охолодженої відносно розчину-розплаву підкладки крізь насичений розчин-розплав. У результаті відбувається надшвидкісне переохолодження тонкого шару розчину-розплаву, що прилягає до фронту кристалізації, яке потім знімається.

Реалізується в горизонтальній печі з кількома температурними зонами. Для охолодження підкладку розміщується в холодній зоні печі.

Методи РФЕЕ.

Ці методи частково можна віднести до методів градієнтної рідиннофазної кристалізації, так як у них пересичення на фронті кристалізації створюється в умовах градієнта електричного та/або магнітного поля. Також, ріст у цих методах теж відбувається в ізотермічних умовах.

При вирощуванні епітаксійних шарів цими методами на фронті кристалізації створюються умови для переохолодження та/або пересичення розчину-розплаву. Переохолодження відбувається за рахунок дії ефекту Пельтьє при пропусканні прямого струму крізь підкладку і розчин-розплав. Пересичення відбувається за рахунок електроміграції розчинених компонентів в електричному полі.

У підсумку усі зазначені методи РФЕ реалізуються на типових установках, що містять нагрівальний вузол (вертикальний або горизонтальний) в якій встановлена кварцова камера, в яку встановлена касета з робочою підкладкою і з однією або більше комірками, що заповнені розчином-розплавом, а також термопару. Кварцова камера, в свою чергу, заповнюється інертним газом.

Отримання епітаксійних шарів відомими методами РФЕ відбувається при послідовному виконанні типових технологічних етапів: підготовка матеріалів і оснастки; компоновання касети і її встановлення в кварцовий реактор; герметизація кварцового реактору і заповненням його інертним газом; гомогенізація розчину-розплаву; вихід на задану температуру початку росту; підведення розчину-розплаву до поверхні підкладки і їх контакт всією поверхнею (або змочування підкладки розчином-розплавом); вирощування епітаксійного шару обраним способом; очищення підкладки від розчину-розплаву та зниження температури і розбирання реактору.

Важливими етапами при отриманні епітаксійних шарів з рідинної фази, окрім, звісно, самого етапу кристалізації, є змочування підкладки та її

очистки від розчину-розплаву. На сьогодні відомі наступні способи змочування підкладки та її очистки від розчину-розплаву.

Спосіб, що описаний у [39], що полягає у змочуванні підкладки та її очищенні від розчину-розплаву при переміщенні касети з підкладкою під певним кутом до поверхні землі.

Спосіб, що описаний у [40,41] Додаток Е, що полягає у змочуванні підкладки та її очищенні від розчину-розплаву при повертанні касети навколо своєї поздовжньої осі.

Спосіб, що описаний у [42], що полягає у змочуванні підкладки та її очищенні від розчину-розплаву за допомогою відцентрових сил.

Спосіб, що описаний у [38] Додаток Д, що полягає у змочуванні підкладки зануренням у розчин-розплав та її очищенні від розчину-розплаву за допомогою відцентрових сил.

Спосіб, що описаний у [43] Додаток Ж, що полягає у змочуванні підкладки при вирівнюванні рівнів розчину-розплаву в утвореному капілярі касети та очищенні підкладки від розчину-розплаву о бік комірки при зміщенні слайдеру, що утримує підкладку, уздовж касети.

Спосіб, що описаний у [44], що полягає у змочуванні підкладки розчином-розплавом на який діє сила тяжіння способом зміщення слайдеру касети, який утримує підкладку, між комірками, що заповнені розчинами-розплавами і очищенні підкладки від розчину-розплаву механічним способом о кут комірки при переміщенні того ж слайдеру під незаповнену розчином-розплавом комірку.

Спосіб, що описаний у [45], що полягає в очищенні підкладки від розчину-розплаву щільним потоком газу.

Як бачимо, усі відомі методи РФЕ відрізняються тільки способом змочування підкладки розчином-розплавом, способом вирощування епітаксійного шару (тобто способом переохолодження розчину-розплаву) та способом очищення підкладки від розчину-розплаву. Відповідно різними є температурно-часові режими кристалізації і конструкції касет.

1.2. Чинники методів РФЕ

У всіх цих різновидах (методах) РФЕ є однакові чинники, які впливають на якість, розміри та склад шарів, що вирощуються, а, отже і обмежують її можливості у вирощуванні сучасних епітаксійних шарів.

До цих чинників, або недоліків рідиннофазної епітаксії, які обмежують її можливості, відносяться.

Нестабільність температурного режиму в зоні росту внаслідок інерційності теплових процесів нагрівального вузла. Це призводить до „розмиття” границі росту та зміні товщини епітаксійного шару, що особливо критично при вирощуванні тонких шарів. Очевидно, що зі збільшенням температури вирощування збільшується товщина епітаксійного шару, що вирощується або розчиняється внаслідок нестабільності нагрівального вузла.

Вплив пружної енергії деформованого епітаксійного шару. При формуванні гетероструктури відбувається сполучення фаз з різними кристалічними ґратками. При когерентному сполученні шару і підкладки спостерігається пружне зміщення атомів, зі своїх рівноважних положень і збереження цілісності кристалографічних площин, що безперервним чином переходить з підкладки в епітаксійний шар. Когерентне сполучення ґраток приводить до появи зовнішніх пружних напружень або напружень невідповідності. Пружні напруження зміщують фазову рівновагу і суттєво впливають на температуру фазових перетворень, а також на характер кристалізації [46, 47]. Очевидно, що зі збільшенням напружень збільшується і температура фазової нерівноваги.

Зменшення рівноважної концентрації одного або більше компонентів розчину-розплаву в ростовій комірці - *збіднення розчину-розплаву* [28 с.57, 48 с.15].

Змішування розчинів-розплавів у різних ростових комірках через перетікання розчину-розплаву з однієї комірки в іншу [28, с.70] або *перетягування розчину-розплаву на підкладці*, через змочування підкладки

розчином-розплавом. У результаті відбувається неконтрольований, про товщині та складу, ріст твердих розчинів.

Інерційність процесів змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву.

Відомо, що якщо в розчині-розплаві існують конвекційні потоки, то в об'ємі виникає *концентраційна нестабільність*, яка, в свою чергу, призводить до нерівномірності скорості росту вздовж границі розділу, що призводить до відхилення від планарності (хвилястої) поверхні епітаксійного шару. Такий вплив конвекції є суттєвим для заданої якості тонких та надтонких епітаксійних структур.

Дифузія компонентів розчину-розплаву в тверду фазу, або компонентів вже вирощеного епітаксійного шару в тверду фазу [1]. При великому часі вирощування і великій температурі вирощування ця "небажана" дифузія може змінювати склад попередніх шарів.

В існуючих літературних джерелах відсутній комплексний аналіз впливу фізико-технологічних чинників на параметри епітаксійних шарів для сучасних напівпровідникових приладів при вирощуванні з рідинної фази. Тому був проведений порівняльний аналіз методів РФЕ з метою подальшої модернізації РФЕ для вирішення зазначених проблем.

1.3. Аналіз методів РФЕ

Під гетероепітаксійними структурами для сучасних напівпровідникових приладів слід розуміти тонкі, надтонкі та/або періодичні гетероструктури та/або гетероструктури, шари яких сильно відрізняються за сталими ґратки і кристалохімічними властивостями та/або гетероструктури отримані методами епітаксійного вирощування на підкладках великої площі.

Розглянемо вплив зазначених чинників на можливість вирощування гетероепітаксійних структур для сучасних напівпровідникових приладів кожним різновидом РФЕ.

Нестабільність температурного режиму. Цей недолік характерний для усіх різновидів рідиннофазної епітаксії через те, що в усіх них використовуються печі резистивного нагрівання, для яких типовим значенням нестабільності підтримки заданого температурного режиму є біля $0.1^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Така нестабільність буде призводити до осадження або розчинення шару товщиною порядку 1-100 нм у залежності від температури процесу і складу розчину-розплаву. Така нестабільність може бути неприйнятною при вирощуванні тонких та надтонких епітаксійних шарів.

Цього чиннику не можливо позбутися, але можна суттєво зменшити його вплив. По перше, за рахунок проведення процесів вирощування при максимально низьких температурах. По друге, за рахунок зменшення часу вирощування кожного епітаксійного шару. Третє, по закінченню процесу вирощування, підкладка повинна миттєво очищуватися від розчину-розплаву або ріст має миттєво припинятися, наприклад, при надшвидкісному охолодженні до кімнатної температури.

Вплив пружної енергії деформованого епітаксійного шару. Цей чинник не є ознакою якогось різновиду РФЕ, але виникає при вирощуванні гетероструктур із суттєвими розбіжностями підкладки з шаром за сталою ґратки і кристалохімічними властивостями. Наприклад, для вирощування гетероструктури InGaP на GaAs підкладка GaAs приводиться в контакт із розчином-розплавом, що містить In, Ga та P. Цей розчину-розплав ніколи не може бути в рівновазі з підкладкою GaAs, і він буде розчиняти підкладку для насичення розчину-розплаву миш'яком, і, відповідно, рости буде шар складу InGaAsP [1]. Цей чинник суттєво впливає на вирощування з рідинної фази тонких, надтонких, а також періодичних гетероструктур. Виходом із ситуації може бути використання пересиченого розчину-розплаву і, відповідно, окремої ростової комірки для кожного напруженого шару твердого розчину, що вирощується. Проте, тут слід пам'ятати про обмежену кількість ростових комірок у сталій температурній зоні реактору. Також, попередити розчинення підкладки можна за допомогою використання початкового переохолодження

на фронті кристалізації, яке б миттєво викликало ріст гетероепітаксійного шару при контакті підкладки з розчином-розплавом. Відповідно, контрольоване створення такого переохолодження на фронті кристалізації в технологічному процесі вирощування мало б дозволити отримання великої кількості періодичних напружених шарів рівного складу. Додатково, мінімізувати цей чинник можна зменшенням температури вирощування, а також підбором сталих ґраток твердого розчину та підкладки. Підсумовуючи сказане можна дійти висновку, що такі різновиди РФЕ як метод вирощування з пересиченого розчину-розплаву і імпульсні методи, що дозволяють створювати переохолодження фронту кристалізації на початковому етапі росту, добре справляються з цим чинником.

Збіднення розчину-розплаву. Чинник має суттєвий вплив на вирощування твердих розчинів, коли хтось із систем компонентів має великий коефіцієнт розподілення. Наприклад, у системах Al-In III-V твердих розчинів, таких як Al-In-P або Al-Ga-In-P, коефіцієнт розподілення Al може бути до 10^4 . Природно, це призводить до дуже великого градієнта композиції та градієнта сталої ґратки по всій товщині епітаксійного шару. Також, цей чинник є суттєвим при вирощуванні об'ємних (товстих) шарів з обмеженого об'єму розчину-розплаву та при вирощуванні великої кількості періодичних шарів, а також коли один з компонентів має високий парціальний тиск. Цей чинник легко усувається в усіх різновидів РФЕ. В залежності від реалізації оснастки, поверненням розчину-розплаву в контейнер для гомогенізації в якому є додаткова тверда фаза для насичення, а також використанням фальшпідкладки заданого складу для безперервного насичення розчину-розплаву в ростовому капілярі в процесі росту.

Змішування розчинів-розплавів. Чинник має вплив в усіх різновидів РФЕ при вирощуванні двох і більше епітаксійних шарів в одному технологічному процесі. Залежить від оформлення технологічної оснастки. Наприклад, щільності підгонки елементів оснастки, ширини нейтральних положень між комірками тощо.

Перетягування розчину-розплаву на підкладці. Цей чинник не залежить від методу епітаксії, але зустрічається в усіх різновидах РФЕ і є суттєвою перешкодою для вирощування великої кількості різних періодичних шарів з рідинної фази. Для його усунення необхідне повне очищення підкладки від розчину-розплаву. На сьогодні, найбільш ефективними методами очищення є метод центрифугування підкладки над ростовою або зливною коміркою та метод здування розчину-розплаву з підкладки щільним потоком газу. Проте, ці методи страждають на інерційність.

Концентраційна нестабільність. Наявність конвекційних потоків у розчині-розплаві залежить від розмірів самого розчину-розплаву у ростовому капілярі та градієнтів температури і концентрації, що в ньому виникають у процесі вирощування. Відповідно, позбутися цього чиннику можна за допомогою використання обмеженого об'єму розчину-розплаву [49-51], при якому переносу речовини конвекцією немає, а є тільки перенос дифузії.

Дифузія компонентів розчину-розплаву в тверду фазу, або компонентів вже вирощеного епітаксійного шару в тверду фазу, має вплив на отримання епітаксійних структур усіма відомими методами РФЕ. Чинник виникає, в основному, через те, що теплові процеси в об'ємній оснастці в середині реакторів в усіх відомих методах є інерційними в часі. Найкращий спосіб його позбутися – це або миттєво видаляти розчин-розплав з поверхні підкладки, або миттєво охолоджувати зону росту. Але, на жаль, способи очистки підкладки в більшості з цих методів є недосконали – або немає повного очищення підкладки, або очищення є досить інерційним. Способами зменшення впливу цього чиннику можуть бути вибір якомога низької температури вирощування та компонентів рідинної і твердої фаз.

Аналіз впливу чинників у методах РФЕ при вирощуванні епітаксійних шарів для сучасних напівпровідникових приладів, був зведений у таблицю.

З таблиці видно, що найменшу кількість недоліків мають імпульсні методи РФЕ. Логічне, що усунення недоліків саме імпульсних методів РФЕ

дозволить добитися вирощування гетероепітаксійних шарів для сучасних напівпровідникових приладів з рідинної фази.

Результати аналізу впливу фізико-технологічних чинників у методах РФЕ

		нестабільність температурного режиму нагрівального вузла	вплив пружної енергії	збіднення розчину-розплаву	змішування розчинів-розплавів	перетягування розчинів-розплавів	концентраційна нестабільність	дифузія
відомі методи РФЕ	Примусове охолодження насиченого розчину-розплаву	+	+/-	-	+/-	+/-	+/-	+
	РФЕ з пересиченої фази	+	+/-	+	+/-	+/-	+/-	+
	РФЕ в градиснті температури	+	+/-	-	+/-	+/-	+/-	+
	ІОНРР	-	+/-	-	+/-	+/-	-	+
	Швидкісне перетягування підкладки крізь розчин-розплав	-	+/-	-	+/-	+/-	-	+
	РФЕЕ	+	+/-	-	+/-	+/-	+/-	+

1.4. Висновки і постановка задач досліджень

На основі виконаного вище аналізу можна сформулювати основні вимоги для нового методу РФЕ. А саме.

- необхідна наявність початкового переохолодження на границі росту;
- процеси вирощування повинні проводитись при максимально низьких температурах для зменшення впливу нестабільності нагрівального вузла;
- має проводитись контрольоване та кероване температурне переохолодження на границі росту;
- розчин-розплав повинен повертатись у контейнер для гомогенізації після вирощування кожного шару для стабілізації або повернення складу розчину-розплаву до заданого;
- час вирощування кожного епітаксійного шару повинен бути максимально зменшений для зменшення впливу процесів дифузії в твердій фазі та дифузії з рідинної фази до твердої;

- процес вирощування повинен проводитись за відсутності конвекційних потоків у розчині-розплаві;

- розчин-розплав повинен контактувати з робочою підкладкою тільки під час росту епітаксійного шару, а по закінченню росту робоча підкладка повинна миттєво очищуватися від розчину-розплаву;

- необхідний новий, менш інерційний, метод очищення підкладки від розчину-розплаву.

Також, новий метод РФЕ повинен зберігати старі можливості, зокрема:

- розчинення підкладки та/або епітаксійного шару в розчині-розплаві на початку процесу вирощування та/або в процесі вирощування;

- можливість вирощування товстих (1 *мкм* більше) шарів, що в свою чергу можливе при наявності тривалого в часі градієнту температури на фронті кристалізації.

У зв'язку з цим була визначена мета даної роботи – розробка нового методу вирощування з рідинної фази (скануючої рідиннофазної епітаксії – СРФЕ) та установки до нього за для розширення можливостей методу по отриманню гетероепітаксійних структур для сучасних напівпровідникових приладів.

Для досягнення зазначеної мети вирішувалися наступні задачі:

1. Розробити новий метод рідиннофазної епітаксії згідно поставлених вимог.
2. Побудувати математичну модель отримання гетероепітаксійних структур новим методом.
3. Розробити і виготовити експериментальну установку для нового методу та перевірити її працездатність.
4. На основі побудованої моделі встановити оптимальні параметри і умови експерименту для отримання гетероепітаксійних структур та провести експеримент з їх вирощування для підтвердження працездатності запропонованих моделі, установки і методу.
5. Дослідити отримані зразки для підтвердження працездатності нового розробленого методу.

РОЗДІЛ 2. СКАНУЮЧА РІДИННОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ

Керуючись вимогами до нового методу отримання епітаксійних структур з рідинної фази, що описані в минулому розділі, був розроблений новий метод РФЕ – скануюча рідиннофазна епітаксія (СРФЕ) [19] Додаток Б.

Далі, в цьому розділі наводяться опис розробленого методу СРФЕ, опис розробленого технологічного обладнання для його реалізації та розроблені методики отримання епітаксійних шарів.

2.1. Суть методу СРФЕ

Суть методу СРФЕ полягає в наступному. Нагрітий до необхідної температури і гомогенізований розчин-розплав приводиться в контакт з охолодженою підкладкою на короткий час – час вирощування епітаксійного шару. Після вирощування необхідного по товщині епітаксійного шару процес росту миттєво припиняється. Підкладка одразу очищується від розчину-розплаву, який повертається в контейнер для гомогенізації для стабілізації свого складу.

Новий метод має наступні особливості. По перше нагріванню підлягає безпосередньо контейнер з розчином-розплавом та, якщо необхідно, підкладка, які до моменту контакту знаходяться окремо і не мають теплового обміну між собою.

По друге, процеси змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву проводяться за допомогою сили Ампера, яка діє на розчин-розплав при проходженні крізь нього електричного струму і магнітного поля в певних напрямках [20] Додаток В.

По третє, особливістю розробленої методики рідиннофазної епітаксії є те, що контакт підкладки з розчином-розплавом здійснюється сегментарно по поверхні підкладки, за допомогою механічного пристрою сканування. При цьому рухомою частиною може бути як підкладка так і ростова комірка.

2.2. Опис установки для СРФЕ

Для реалізації описаної в минулому параграфі ідеї була розроблена нова конструкція установки. Установка для СРФЕ, схематичне зображення якої можна побачити на рис. 2.1, складається з наступних основних елементів:

- камери;
- ростової комірки;
- блоку керування нагрівачем ростової комірки в який знаходиться розчин-розплав;
- блоку формувача імпульсів струму крізь розчин-розплав;
- джерела магнітного поля;
- нагрівача підкладки та блоку керування нагрівачем підкладки (за необхідності);
- блоку керування поршнем;
- тримача підкладки та блоку керування тримачем підкладки.

Камера не контактує з високотемпературними елементами конструкції установки, тому може бути виготовлена з не термостійких матеріалів та будь яких розмірів. Головна вимога до камери – в неї має вміщуватися ростова комірка і задана по площі підкладка. Останнє та перелічені вище особливості нового методу дають змогу отримувати епітаксійні шари на підкладках великої площі.

Усі блоки керування елементами установки (блок керування нагрівачем ростової комірки, блок формувача імпульсів, блок керування нагрівачем підкладки, блок керування поршнем та блок керування тримача підкладки) розташовуються окремо від камери і з'єднується з елементами керування крізь одну з її панелей.

У якості джерела магнітного поля може бути використані як постійні магніти – рис. 2.1, так і електромагніти.

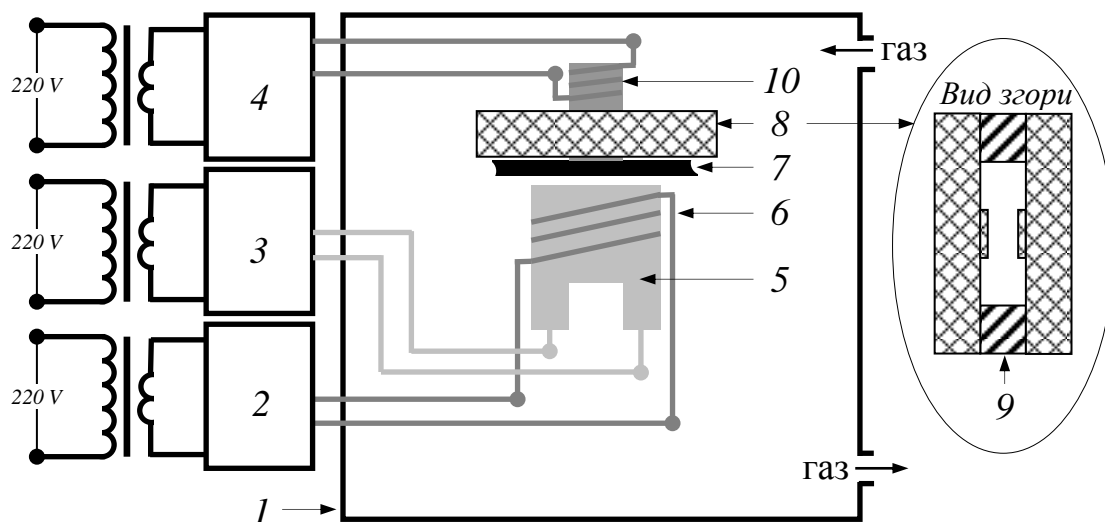


Рис. 2.1. Установка СРФЕ:

1 – камера; 2 – блок керування нагрівальним вузлом; 3 – блок формувача імпульсів; 4 – блок керування нагрівачем підкладки; 5 – ростова комірка; 6 – нагрівач; 7 – підкладка; 8 – магнітопровід; 9 – магніти; 10 – нагрівач підкладки.

Ростова комірка, тримач підкладки з підкладкою, нагрівач підкладки (за необхідності) та джерело магнітного поля встановлюються в камеру, що заповнюється інертним газом.

В свою чергу, ростова комірка складається з наступних елементів [18] – рис. 2.2:

- контейнеру для гомогенізації;
- ростового капіляру;
- електродів до розчину-розплаву в ростовому капілярі;
- поршня для проштовхування розчину-розплаву з контейнеру для гомогенізації в ростовий капіляр;
- нагрівача ростової комірки.

Контейнер для гомогенізації необхідно виготовляти з термостійкого та не електропровідного матеріалу і, бажано, не магнітного. Необхідність термостійкості контейнеру для гомогенізації викликана тим, що він буде в

середині нагрівача ростової комірки. Не електропровідність матеріалу цього контейнеру обумовлена тим, що максимальна щільність струму повинна бути на фронті кристалізації, тобто у верхній частині ростового капіляру, що необхідне для процесів змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву. Найбільш підходящими матеріалами для контейнеру є кераміка та кварц. Об'єм та/або розміри контейнеру для гомогенізації мають бути такими, щоб у розчині-розплаві під час процесу гомогенізації виникали конвекційні потоки, які покращують перемішування компонентів розчину-розплаву і пришвидшують процес гомогенізації. Контейнер для гомогенізації може мати коловий переріз у площині підкладки.

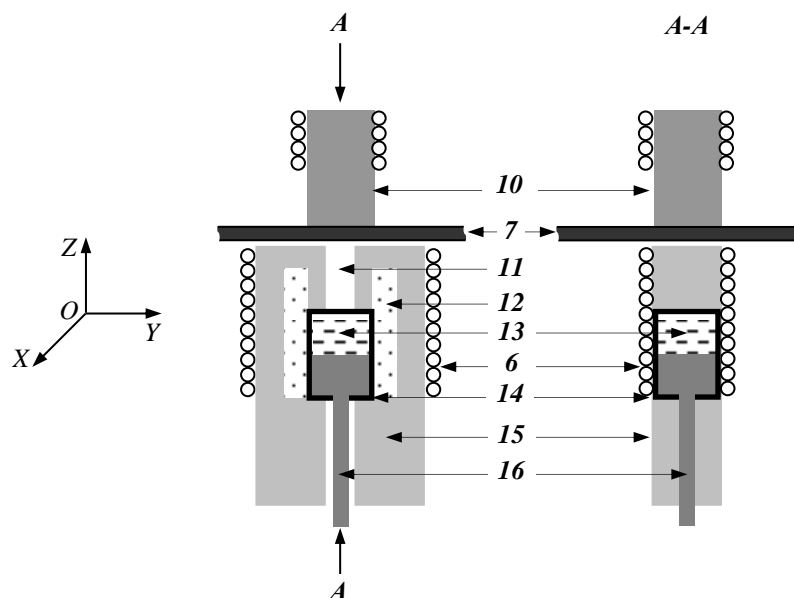


Рис. 2.2. Ростова комірка установки СРФЕ:

6 – нагрівач; 7 – підкладка; 10 – нагрівач підкладки; 11 – ростовий капіляр; 12 – високотемпературний ізолятор (кераміка); 13 – розчин-розплав; 14 – контейнер для гомогенізації; 15 – електрод; 16 – поршень.

Ростовий капіляр утворюється за допомогою електродів, які обмежують його з двох протилежних боків, та обмежувачів – з двох інших боків. Обмежувачі мають виготовлятися з термостійкого, не електропровідного та не магнітного матеріалу. Необхідність термостійкості обмежувачів викликана тим, що вони будуть у середині нагрівача ростової

комірки. Не електропровідність матеріалу обмежувачів обумовлена тим, що розтікання струму в розчині-розплаві, коли той у ростовому капілярі має бути рівномірним у площині підкладки. Це необхідно для рівномірного створення сили Ампера для змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву, а також рівномірного протікання процесів тепло- та масопередачі в цій площині, викликаних електричним струмом (Джоулеве нагрівання, ефект Пельтьє та електроміграція). Не магнітність матеріалу обмежувачів викликана необхідністю не викривляти на себе магнітне поле, яке необхідне для створення в розчині-розплаві рівномірної по площі сили Ампера. Найбільш підходящими матеріалами є кераміка та кварц. Стінки ростового капіляру, утворені електродами та обмежувачами, мають прямокутну форму. Ростовий капіляр має розміри в площині підкладки необхідні для створення сегменту епітаксійного шару на поверхні підкладки заданої площі. Загальні розміри ростового капіляру мають бути такими, щоб у розчині-розплаві за час процесу вирощування не виникали конвекційні потоки, так як це погіршує планарність поверхні, що росте.

Електроди, як і контейнер для гомогенізації і ростовий капіляр, теж знаходяться в середині нагрівача ростової комірки. Тому вплив високих температур не повинен впливати на їх розчинність у розчині-розплаві, щоб не спотворювати склад розчину-розплаву. Електроди теж необхідно виготовляти з немагнітного металу або сплаву, щоб не викривляти на себе магнітне поле. На цю роль непогано підходять такі метали як W, Mo та Ti. Для покращення процесу очищення підкладки від розчину-розплаву електроди можна виготовити у формі, як показано на рис. Така форма електродів дозволяє створити максимальну щільність струму саме на фронті кристалізації, і відповідно максимальну силу Ампера для очищення.

Поршень теж знаходяться в середині нагрівача ростової комірки і має бути виготовлений з термостійкого матеріалу. Бажано, щоб поршень був не магнітний та не електропровідний для зменшення викривлення електричних і магнітних полів. Матеріал поршню також не повинен реагувати з розчином-

розплавом за високих температур, щоб теж не спотворювати склад розчину-розплаву. Найбільш підходящими матеріалами для поршня є високотемпературна кераміка та кварц.

Нагрівач ростової комірки може бути виготовлений, наприклад, з ніхромового дроту і покривати контейнер для гомогенізації та ростовий капіляр разом. Або, контейнер для гомогенізації та ростовий капіляр можуть мати свої нагрівачі окремо.

Важливо, що нагрівальний елемент ростової комірки нагріває, по суті, тільки розчин-розплав і частину поверхні електродів, що робить теплові процеси набагато менш інертними.

В наведеній конструкції контейнер для гомогенізації і ростовий капіляр є окремими елементами з різним поперечним перерізом (ростовий капіляр вужчий за контейнер для гомогенізації). Що є важливим з тієї точки зору, що це дозволяє після етапу гомогенізації, під час переміщення розчину-розплаву з контейнеру для гомогенізації у ростовий капіляр, очистити його (розчин-розплав) від окислу.

Запропонована ростова комірка з формою електродів, як показано на рис. 2.2, дозволяє створити градієнт струму і градієнт магнітного поля в розчині-розплаві: максимальний струм і максимальне магнітне поле будуть на границі росту. Також максимальною буде сила Ампера, що діє на розчин-розплав на межі підкладка-розчин-розплав. Якщо силою Ампера і її напрямком керувати тільки за рахунок величини і напрямку струму, то можна використати для створення магнітного поля постійні магніти.

Ростова комірка може бути виконана і іншим чином, коли підкладка знаходиться під розчином-розплавом, та/або магнітопровід може бути розміщений під підкладкою.

Установка працює наступним чином. Спочатку, відбувається компоновка камери через одну з від'єднаних бічних панелей.

Окремо від установки компонується ростова комірка. У контейнер для гомогенізації ростової комірки встановлюються компоненти розчину-

розплаву, наприклад вигляді таблеток вже сплавлених компонентів або попередньо гомогенізованих. За необхідності встановлюється фальшпідкладка, в якості додаткового джерела насичення розчину-розплаву. Встановлюється поршень у контейнер для гомогенізації. Це не дає таблеткам випасти з ростової комірки при подальших маніпуляціях з нею.

Після компоновки ростова комірка встановлюється в камеру. Її електроди встановлюються у відповідні місця для кріплення, які з'єднані з блоком формувача імпульсів струму крізь розчин-розплав. Нагрівач ростової комірки з'єднується з блоком керування нагрівача ростової комірки. Поршень з'єднується з блоком керування поршнем;

Встановлюється підкладка в тримач підкладки, який є з'єднаним з блоком керування тримача підкладки. За необхідності, встановлюється нагрівач підкладки з тильного боку підкладки, який, у свою чергу, з'єднується з блоком керування нагрівачем підкладки.

Бічна панель, крізь яку відбувалася компоновка, герметично під'єднується до камери.

Потім, вже скомпонована камера продувається інертним газом або сумішшю газів, в атмосфері якого або яких і буде проходити процес вирощування епітаксійних шарів на підкладці. Це необхідно за для уникнення окислення підкладки і розчину-розплаву.

За допомогою блоку керування нагрівачем ростової комірки піднімають температуру розчину-розплаву в ростовій комірці до температури гомогенізації і проводиться процес гомогенізації.

За необхідності за допомогою блоку керування нагрівачем підкладки нагрівають необхідний сегмент поверхні підкладки до необхідної температури.

Після процесу гомогенізації і нагріву підкладки, за допомогою блоку керування поршнем, розчин-розплав проштовхується поршнем з контейнеру для гомогенізації в ростовий капіляр ростової комірки. Контейнер для гомогенізації частково закривається поршнем. Далі, не зволікаючи,

проводиться процес змочування підкладки розчином-розплавом за допомогою блоку формувача імпульсів. Імпульс струму подається крізь розчин-розплав при наявності постійного магнітного поля. У результаті на розчин-розплав починає діяти сила Ампера яка і приводить його у контакт з підкладкою.

При контакті охолодженої підкладки з нагрітим розчином-розплавом відбувається ріст епітаксійного шару на певному сегменті поверхні підкладки.

Одразу після вирощування необхідної товщини епітаксійного шару необхідно процес росту припинити. Для цього, спочатку, проводиться процес очищення підкладки від розчину-розплаву. За допомогою блоку керування поршнем поршень переводиться в початкове положення, коли контейнер для гомогенізації максимально є відкритим. Одночасно, за допомогою блоку формувача імпульсів подається імпульс струму крізь розчин-розплав у протилежному напрямку. Сила Ампера, що виникає в розчині-розплаві роз'єднує його із підкладкою. У результаті під дією сили Ампера і сили тяжіння розчин-розплав повертається в контейнер для гомогенізації, де починається його новий процес насичення необхідними компонентами.

Далі, для пришвидшення остигання фронту кристалізації можна відвести зону росту на підкладці в холодну зону, подалі від нагрітої ростової комірки і нагрівача підкладки за допомогою блоку керування тримача підкладки. У разі використання нагрівача підкладки його можна ще й вимкнути. Додатково можна використати обдув підкладки охолодженим інертним газом з її тильного боку та/або з боку фронту кристалізації.

Для вирощування на наступному сегменті поверхні підкладки епітаксійного шару необхідно за допомогою блоку керування тримачем підкладки розмістити необхідну область поверхні підкладки, сегмент, навпроти ростового капіляру і провести послідовно усі описані процеси починаючи з процесів гомогенізації і нагріву необхідного сегменту поверхні підкладки.

Послідовно покриваючи всю поверхню підкладки сегментарними епітаксійними шарами можна отримати суцільний по поверхні підкладки епітаксійний шар.

2.3 Методика вирощування гетероепітаксійних шарів методом СРФЕ

Як вже зазначалося в розділі 1 цієї роботи, отримання епітаксійних шарів з рідинної фази відбувається при послідовному виконанні певних технологічних етапів. Тому, до технологічних етапів процесу вирощування методом СРФЕ слід віднести, незалежно, чи вирощується частина епітаксійного шару, чи суцільного по товщині на всій площі, чи сегменті поверхні підкладки:

1. підготовка матеріалів і оснастки;
2. компонування ростової комірки і її встановлення у камеру;
3. герметизація камери і заповнення її інертним газом;
4. нагрівання комірки, гомогенізація розчину-розплаву та нагрівання підкладки, за необхідності;
5. змочування підкладки розчином розплавом;
6. ріст епітаксійного шару;
7. миттєве припинення росту за допомогою очищення підкладки від розчину-розплаву та, за необхідності, її додаткового охолодження;
8. повернення розчину-розплаву в контейнер для гомогенізації;
9. гомогенізація розчину-розплаву;
10. підведення необхідної ділянки підкладки до ростової комірки і повторення етапів 5-9 при сегментарному вирощуванні епітаксійного шару на поверхні підкладки.
11. остигання ростової комірки та розбирання камери.

На етапі змочування підкладки розчином-розплавом, останній знаходиться в контейнері для гомогенізації при температурі гомогенізації. Підкладка знаходиться при іншій, меншій, температурі. За допомогою поршня (рис. 2.2) розчин-розплав переміщується із контейнера для

гомогенізації в ростовий капіляр. Одночасно із магнітним полем подається струм крізь розчин-розплав у таких напрямках, щоб сила Ампера, яка діє на розчин-розплав, була направлена в напрямку розчин-розплав – підкладка, тобто вгору (рис. 2.2). У свою чергу величини сили струму і магнітного поля обираються таким чином, щоб сила Ампера перевершувала силу тяжіння розчину-розплаву. У результаті розчин-розплав буде приведений у контакт із підкладкою.

Етап вирощування епітаксійного шару. При контакті нагрітого розчину-розплаву з охолодженою підкладкою, за обраний часовий інтервал, відбувається осадження епітаксійного шару певної товщини. Товщину шару, що кристалізується при заданій температурі, можна регулювати часом контакту розчину-розплаву з охолодженою підкладкою, та/або величиною початкового охолодження самої підкладки та/або охолодження підкладки в процесі росту.

Етап очищення підкладки від розчину-розплаву робиться за допомогою миттєвої зміни напрямку сили Ампера, що діє на розчин-розплав. Наприклад, можна миттєво змінити напрям сили струму крізь розчин-розплав. Величина сили Ампера обирається так, щоб перевершити сили адгезії/когезії розчину-розплаву, враховуючи силу тяжіння.

Етап повернення розчину-розплаву в контейнер для гомогенізації. Цього можна досягти різними способами в залежності від обраної конфігурації ростової комірки. Наприклад, для запропонованої на рис. 2.2 конструкції ростової комірки, розчин-розплав сам, під дією сили тяжіння та/або сили Ампера повертається до контейнеру для гомогенізації. При цьому поршень має бути в крайньому нижньому положенні.

Етап гомогенізації розчину-розплаву відбувається в контейнері для гомогенізації при температурі гомогенізації певний розрахунковий час.

2.4. Порівняння СРФЕ з відомими методами РФЕ

В порівнянні з відомими методиками РФЕ, скануюча РФЕ забезпечує короткочасний контакт розчину-розплаву з підкладкою – менше однієї секунди. Такий час дозволяє: зменшити товщину неконтрольовано вирощеного епітаксійного шару, унаслідок уникнення впливу нестабільності температури нагрівального вузла та запобігає виникненню конвекційних потоків.

На відміну від відомих імпульсних методів РФЕ, у новому – нагрівальний вузол гріє безпосередньо розчин-розплав, а підкладка знаходиться в окремій температурній зоні. Завдяки цьому, час нагрівання підкладки і її остигання скорочується з десятків хвилин до лічених секунд.

Короткочасний контакт розчину-розплаву з підкладкою, з однієї сторони, та мала інерційність теплових процесів – з іншої, дозволяє зменшити глибину дифузії компонентів розчину-розплаву і компонентів вже вирощених епітаксійних шарів далі у підкладку на один порядок і більше.

До того ж, вже вирощені сегментарно на поверхні підкладки епітаксійні шари не потребують постійного нагрівання, як це відбувається в інших методиках РФЕ. Це також впливає на глибину дифузії, коли на підкладці залишається тонкий шар розчину-розплаву, після процесу вирощування.

Очищення підкладки від розчину-розплаву є менш інерційним у часі і більш контрольованим у порівнянні із іншими способами завдяки використуванню електричним процесам для створення сили Ампера.

Також, в залежності від кута змочування розчином-розплавом підкладки, існує можливість повного очищення підкладки від розчину-розплаву.

Початкове переохолодження підкладки перед контактом з розчином-розплавом дозволяє уникнути неконтрольованого зсуву фазової рівноваги і створюються умови миттєвої кристалізації епітаксійного шару – тобто без розчинення попередньо вирощених шарів.

Окрім того, при поверненні розчину-розплаву в контейнер для гомогенізації, після кожного етапу вирощування, нівелюється фактор збіднення розчину-розплаву по компонентам, що кристалізуються.

Сегментарне вирощування суцільного по поверхні підкладки епітаксійного шару дає можливість використання надвеликих по площі підкладок при збереженні розмірів ростової комірки і простоти конструкції.

У роботі [23] Додаток Г було заявлено установку для отримання епітаксійних шарів одразу на більш ніж одній підкладці, з можливістю керування температурою підкладок на початку процесу вирощування епітаксійних шарів на них.

2.5. Висновки

- Розроблено новий метод вирощування з рідинної фази, який отримав назву СРФЕ.
- Розроблено і захищено Патентом України на корисну модель №93097 спосіб отримання епітаксійних шарів з рідинної фази, який дозволяє отримувати сегментарні по поверхні підкладки епітаксійні шари на великий і надвеликих по площі підкладках.
- Розроблено і захищено Патентом України на винахід №115873 спосіб змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву при епітаксії з рідинної фази, який є менш інерційний і реалізується за допомогою сили Ампера, що діє на розчин-розплав при пропусканні крізь нього електричного і магнітного полів в певних напрямках.
- Розроблено установку СРФЕ, яка дозволяє:
 - нагрівати безпосередньо розчин-розплав і підкладку окремо один від одного, що в свою чергу, дає можливість: створювати початкове переохолодження на фронті кристалізації, проводити розчинення підкладки та/або епітаксійного шару в розчині-розплаві на початку процесу вирощування та/або в процесі вирощування, а також

створювати тривалий у часі градієнт температури на фронті кристалізації;

- проводити процеси змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера і менш інерційно;
- створювати контакт розчину-розплаву з підкладкою, зокрема короткочасний, тільки під час росту епітаксійного шару;
- повертати розчин-розплав у контейнер для гомогенізації після вирощування кожного шару для стабілізації складу розчину-розплаву;
- здійснювати контакт підкладки з розчином-розплавом сегментарно по поверхні підкладки, що зменшує вплив процесів дифузії в твердій фазі, а також дає можливість отримувати сегментарні по поверхні підкладки епітаксійні шари на великий і надвеликих по площі підкладках.
- Описано нову методику вирощування гетероепітаксійних шарів з рідинної фази методом СРФЕ.
 - Проведене порівняння СРФЕ з відомими методами РФЕ і якісно показані переваги нового методу.
 - Основні результати досліджень по розділу опубліковані в роботах [18-20, 23] Додатки Б, В та Г.

РОЗДІЛ 3. ВСТАНОВЛЕННЯ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ МЕТОДОМ СКАНУЮЧОЇ РІДИННОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

У минулому розділі було описано новий розроблений метод вирощування з рідинної фази. Цей метод відрізняється тим, що дозволяє створювати короткочасний контакт підкладки з розчином-розплавом, за допомогою використання електричних і магнітних полів у деяких технологічних етапах. Також, метод дозволяє створювати миттєве переохолодження та/або перегрів на фронті кристалізації за різних умов тепловідведення.

На цей час існують роботи по побудові моделі тепло- та масопередачі в присутності електричного та магнітного полів [35, 52-54] у рідинній фазі. Проте, на відміну від вже існуючих моделей у *методі СРФЕ ці поля мають інші напрямки*, а отже і їх вплив на процеси тепло- та масопередачі буде іншим. Також, завдяки короткочасності контакту, зміниться вплив електричних ефектів, що виникають у рідинній фазі та/або на фронті кристалізації, на процес кристалізації.

Все вищезазначене потребує адаптації моделі тепло- та масопередачі для визначення умов епітаксійного росту методом СРФЕ.

Також, у цьому розділі буде розглянута можливість застосування методу СРФЕ для нанесення багат шарового омічного контакту на напівпровідникову пластину.

Оскільки немає сенсу описувати типові технологічні етапи рідиннофазної епітаксії, уся увага буде приділена саме до оригінальних технологічних етапів методу СРФЕ, до яких слід віднести:

- змочування підкладки розчином розплавом за допомогою сили Ампера;
- ріст епітаксійного шару за різних умов тепловідведення від фронту кристалізації;
- очищення підкладки від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера та/або миттєве припинення росту.

Для побудови математичної моделі отримання гетероепітаксійних шарів при використанні методу СРФЕ необхідно буде математично описати процеси тепло- та масопередачі в ростовому капілярі ростової комірки, а також встановити їх зв'язок з іншими процесами і основними технологічними параметрами.

Оскільки для процесів змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву в методі СРФЕ використовується сила Ампера, то необхідно буде розглянути процеси розтікання струму і магнітного поля в ростовому капілярі ростової комірки. Знайти залежність сили Ампера від основних параметрів процесу. Очевидно, що при пропусканні струму крізь ростовий капіляр будуть присутні такі ефекти як Джоулеве нагрівання електродів, розчину-розплаву і підкладки який, у свою чергу, буде впливати на процеси теплопередачі в ростовому капілярі ростової комірки. Також, необхідно оцінити вплив ефекту Пельтьє на фронті кристалізації та електроміграції в розчині-розплаві, тощо.

3.1. Вплив термічних напружень, що виникають у підкладці.

Контакт охолодженої підкладки з розчином-розплавом призводить до виникнення градієнту температури по товщині підкладки. При цьому формуються механічні напруження, які можуть призвести до руйнування підкладки.

У першому наближенні напруження, які виникають унаслідок нерівномірного розподілення температури по висоті підкладки в процесі вирощування можна записати [55]:

$$\sigma(z, t) = -\frac{E}{1-\nu} \varepsilon(z, t) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon(z, t) = \alpha \cdot T(z, t) \quad (3.2)$$

де E – модуль Юнга, GPa ; ν – коефіцієнт Пуассона; $\varepsilon(z, t)$ – деформація підкладки уздовж осі OZ з часом; α – коефіцієнт теплового розширення, $1/K$ [56-58]; $T(z, t)$ – зміна температури підкладки уздовж осі OZ з часом, K .

Наприклад, для підкладки GaAs можна записати [59]:

$$E = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (3.3)$$

$$\nu = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} E \quad (3.4)$$

де c_{11} , c_{12} – коефіцієнти пружності, ГПа [60].

Вирішивши рівняння (3.1) з підставленими (3.2-3.4) можна знайти розподілення напружень по товщині підкладки (вісь OZ). Знаючи границю міцності підкладки можна оцінити мінімально можливу початкову температуру підкладки T_s (або максимально можливе охолодження підкладки) в залежності від початкової температури розчину-розплаву T_{sm} .

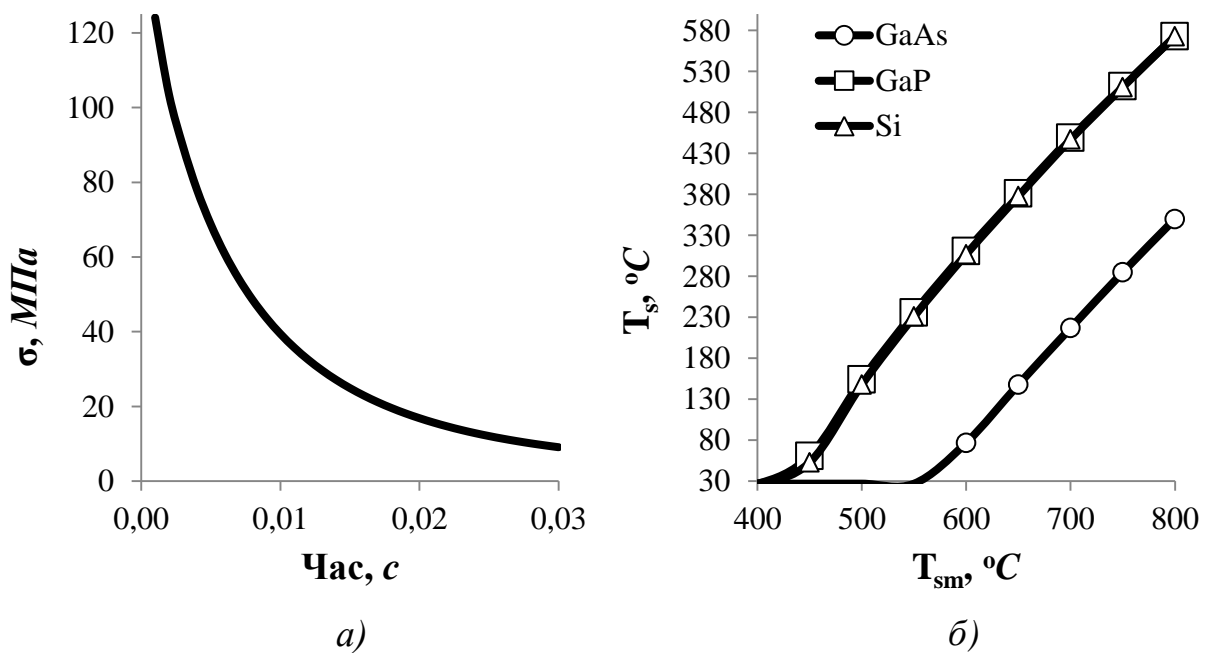


Рис. 3.1. Залежність термічних напружень на фронті кристалізації від часу (а) та залежність мінімальної початкової температури підкладки від початкової температури розчину-розплаву (б).

Для прикладу, розраховані термічні напруження, які виникають в охолоджених підкладках GaAs, GaP та Si під час контакту із нагрітим Ga розчином-розплавом наведені на рис.3.1. Ці напруження є максимальними на

фронті кристалізації і з часом експоненційно спадають – рис.3.1 (а). Отже важливим для розгляду є саме початковий момент контакту охолодженої підкладки з нагрітим розчином-розплавом. На рис.3.1 (б) наведений розрахунок початкової температури підкладки залежно від початкової температури розчину-розплаву. При розрахунку приймали такі умови, щоб напруження, які виникають у початковий момент часу не руйнували підкладку і були менше межі границі її міцності. Для GaAs границя міцності складає 150 МПа, для GaP – 100 МПа та Si – 62 МПа [61, 62].

З рис. 3.1 (б), при розрахунку технологічних режимів, можна знайти мінімальну температуру підкладки для обраної температури вирощування.

3.2. Змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення.

У СРФЕ, процеси змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву можуть проводитися за допомогою сили Ампера, яка діє на розчин-розплав [20] додаток Б. У роботі розглянуто випадок, коли сила Ампера діє від початку процесу змочування і до закінчення процесу росту/очищення.

У випадку, коли підкладка знаходиться над розчином-розплавом для змочування підкладки розчином-розплавом необхідно підняти розчин-розплав проти сили тяжіння, але не вилити розчин-розплав крізь зазор між підкладкою і ростовим капіляром ростової комірки. Тоді, умову змочування підкладки, наприклад Ga-Ge розчином-розплавом, можна записати:

$$\vec{F}_g < \vec{F}_A \leq \vec{F}_g + \vec{F}_c \quad (3.5)$$

де $\vec{F}_c, \vec{F}_g, \vec{F}_A$ – вектори сил когезії, тяжіння і Ампера, що діють на розчин-розплав, відповідно.

Розписавши (3.5) через розміри комірки можна знайти значення струму, який необхідно пропускати крізь розчин-розплав при заданому значенні індукції магнітного поля:

$$\rho_{sm}Vg < I_w(z)B(z)l_y \sin \alpha \leq \rho_{sm}Vg + 2\sigma_{sm}L \quad (3.6)$$

або

$$\frac{\rho_{sm}Vg}{B(z)l_y \sin \alpha} < I_w(z) \leq \frac{\rho_{sm}Vg + 2\sigma_{sm}L}{B(z)l_y \sin \alpha} \quad (3.7)$$

$$\rho_{sm} = \rho_{Ga}(1 - x) + \rho_{Ge}x \quad (3.8)$$

де V – об’єм ростового капіляра, m^3 ; g – прискорення вільного падіння, m/c^2 ; $I_w(z)$ – загальний струм крізь розчин-розплав для змочування підкладки розчином-розплавом, A ; $B(z)$ – індукція магнітного поля в якому знаходиться розчин-розплав, $Tл$; l_y – розмір розчину-розплаву (ростового капіляру) по осі OY , m ; $\sin \alpha = 1$ – так як кут між I_w та $B \in 90^\circ$; σ_{sm} – поверхневий натяг розчину-розплаву, H/m [63, 64]; L – довжина контуру розчину-розплаву в ростовому капілярі у площині XY , m ; ρ_{sm} , ρ_{Ga} , ρ_{Ge} – густина розчину-розплаву, Ga та Ge , відповідно, kg/m^3 ; x – мольна частка Ge [65, 66].

Аналогічно, для умови очищення підкладки від розчину-розплаву можна записати:

$$\vec{F}_A \geq \vec{F}_g + \vec{F}_a \quad (3.9)$$

або

$$I_c(z) \geq \frac{-\rho_{sm}Vg + \sigma_{sm}(1 + \cos \theta)L}{B(z)l_y \sin \alpha} \quad (3.10)$$

де \vec{F}_a – вектор сил адгезії розчину-розплаву до підкладки; $I_c(z)$ – величина загального струму крізь розчин-розплав для очищення підкладки від розчину-розплаву, A ; θ – кут змочування [67-69], *град.*

На практиці, значення індукції магнітного поля можна легко виміряти, а значення загального струму крізь розчин-розплав – розрахувати. На нашу думку, керувати силою Ампера, для змочування підкладки та її очищення, зручно за допомогою зміни сили струму. Очевидно, що електричний струм, який пропускається крізь розчин-розплав, у свою чергу, буде викликати

додаткове нагрівання – Джоулеве нагрівання. Тому значення величини I_w буде необхідно для подальшого розрахунку теплопередачі.

Якщо вважати, що розрив контакту підкладки з розчином-розплавом відбувається миттєво, то величина I_c не може вплинути на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок, а отже її значення цікаве тільки з технологічної точки зору очищення підкладки.

Створення довготривалого контакту розчину-розплаву з підкладкою можна досягти двома способами: за допомогою постійної дії сили Ампера на розчин-розплав продовж всього часу контакту та змочуванні підкладки розчином-розплавом і подальшому його триманні на підкладці за допомогою сил адгезії.

При використанні першого способу в розчині-розплаві буде виникати зміщення фазової рівноваги під дією тривалого Джоулевого нагрівання, тривалого ефекту Пельтьє та тривалої електроміграції. Оцінка їхнього впливу буде наведена нижче.

Другий спосіб є більш оптимальний. Знайдемо максимально можливі розміри ростового капіляру при яких розчин-розплав буде триматися на підкладці за рахунок сил адгезії. Очевидно, на розчин-розплав будуть діяти дві протилежно направлені сили: це сила адгезії до підкладки та сила тяжіння. Отже можна записати:

$$\vec{F}_g = \vec{F}_a \quad (3.11)$$

або

$$\rho_{sm} V g = \sigma_{sm} (1 + \cos \theta) L \quad (3.12)$$

Перепишемо через розміри ростового капіляру ростової комірки:

$$\rho_{sm} (l_x \cdot l_y \cdot l_z) g = \sigma_{sm} (1 + \cos \theta) (2l_x + 2l_y) \quad (3.13)$$

де l_x , l_y , l_z – розміри розчину-розплаву в ростовому капілярі ростової комірки.

Візьмемо $l_x = l_y = l$, тоді:

$$\rho_{sm} (l^2 l_z) g = 4 \sigma_{sm} (1 + \cos \theta) l \quad (3.14)$$

або

$$l_z = \frac{4\sigma_{sm}(1 + \cos \theta) 1}{\rho_{sm}g} \frac{1}{l}$$

Наприклад, залежність l_z від l для Ga на GaAs при 500°C можна побачити на рис. 3.2.

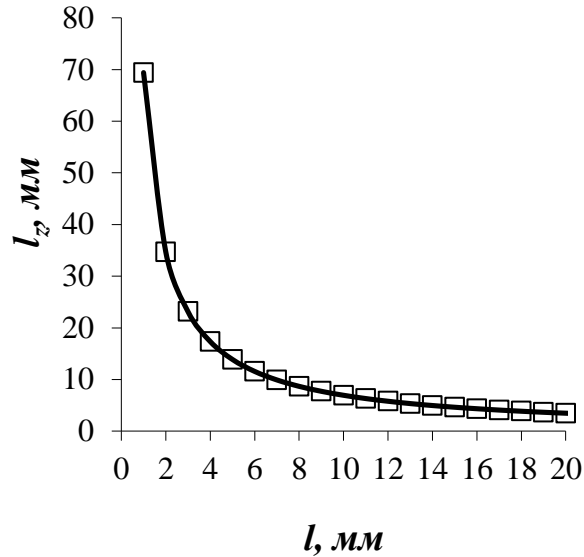


Рис. 3.2. Залежність l_z від l для Ga на GaAs.

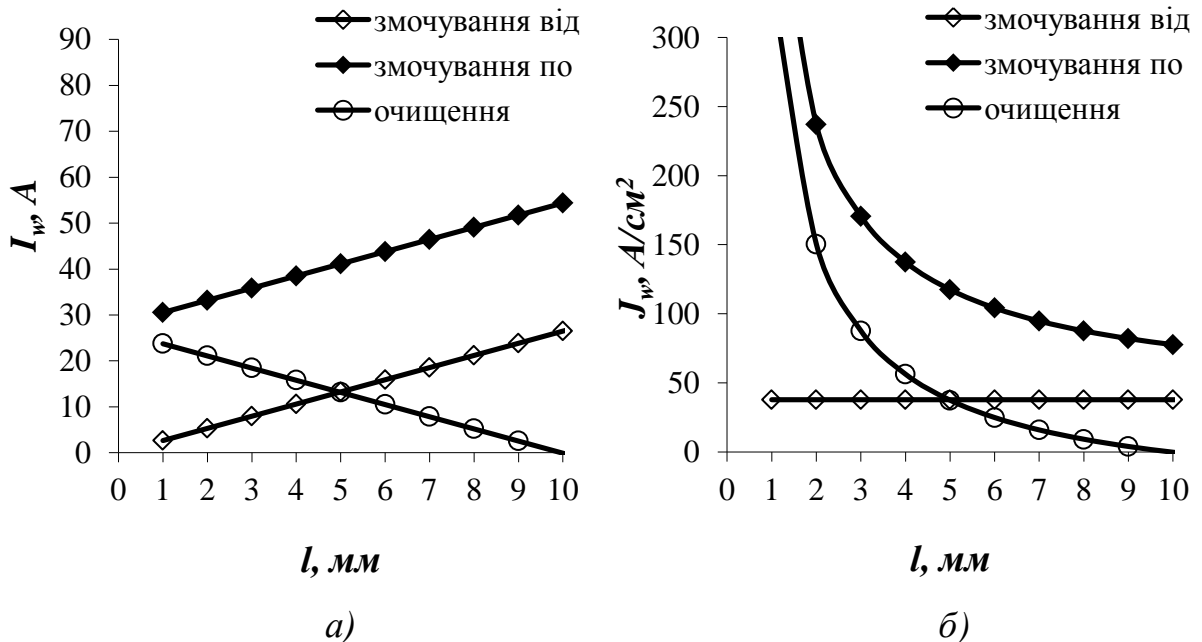


Рис. 3.3. Залежність I_w (а) та J_w (б) від l , відповідно (для Ga при $B=0.15$ Тл та $l_z=7$ мм).

Розрахунки показують, що ця залежність майже не змінюється з температурою, але сильно залежить від кута змочування.

Із залежності на рис. 3.2 можна визначити оптимальні розміри ростового капіляру ростової комірки. Відповідно діапазон струмів для змочування підкладки та її очищення буде таким, як на рис. 3.3.

3.3. Змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення крізь вузькі щілини.

Однією з можливостей методу СРФЕ є здатність нанесення контактів до напівпровідникової пластини. Основна ідея полягає в тому, що з рідинної фази в умовах градієнту температури на фронті контакту можна нанести на поверхню напівпровідникової пластини одно- чи багат шарову металеву контактну плівку, у вигляді сітки, із одночасною її термообробкою. Зробити це можна використовуючи маску з високотемпературного матеріалу крізь яку буде відбуватися контакт розчину-розплаву з напівпровідниковою пластиною.

Нехай між напівпровідниковою пластиною і розчином-розплавом знаходиться маска із достатньо вузькими щілинами. Очевидно, що у щілинах буде виникати додаткова різниця тисків внаслідок капілярних явищ, що буде заважати змочуванню пластини розчином-розплавом. Розчин-розплав необхідно буде проштовхувати в щілини маски з додатковою силою, щоб змочити пластину.

Нехай розчин-розплав повністю не змочує стінки щілини маски. Тоді з урахуванням капілярних явищ у щілинах маски можна записати необхідну силу Ампера для змочування пластини крізь маску:

$$\vec{F}_{cap} + \vec{F}_g < \vec{F}_A \leq \vec{F}_g + \vec{F}_c \quad (3.15)$$

де \vec{F}_{cap} – вектор капілярних сил.

Розписавши (3.15) через розміри комірки знайдемо значення струму, який необхідно пропускати крізь розчин-розплав при заданому значенні індукції магнітного поля:

$$4\sigma_{sm}(W + L) + \rho_{sm}Vg < I_w(z)B(z)L \sin \alpha \leq \rho_{sm}Vg + 2\sigma_{sm}L_{sm} \quad (3.16)$$

або

$$\frac{4\sigma_{sm}(W + L) + \rho_{sm}Vg}{B(z)L \sin \alpha} < I_w(z) \leq \frac{\rho_{sm}Vg + 2\sigma_{sm}L_{sm}}{B(z)l_y \sin \alpha} \quad (3.17)$$

де x – мольна частка одного металу розчиненого в іншому [65,66,70,71],
 L, W – довжина та ширина щілині, м.

Для того, щоб після процесу нанесення на напівпровідниковій пластині залишився достатньо товстий "залишковий" шар розчину-розплаву, який буде виконувати роль контактної сітки, необхідно, щоб сила Ампера була зосереджена в середині розчину-розплаву на деякій відстані від поверхні контакту і, відповідно, була більшою за силу когезії розчину-розплаву. Тоді умову очищення пластини від розчину-розплаву можна записати:

$$\vec{F}_A \geq \vec{F}_g + \vec{F}_c \quad (3.18)$$

або

$$I_c(z) \geq \frac{-\rho_{sm}Vg + 2\sigma_{sm}L_{sm}}{B(z)l_y \sin \alpha} \quad (3.19)$$

Результати розрахунку загального струму крізь ростову комірку для змочування пластини розчином-розплавом крізь щілини електроізолюючої маски наведені в розділі 4.4.1.

3.4. Розтікання струму в ростовій комірці установки СРФЕ при використанні електродів особливої форми.

З рис. 2.2 видно, що завдяки особливій формі електродів ростової комірки розподілення струму по товщині розчину-розплаву, а також і в підкладці, буде нерівномірним.

Для знаходження розподілення струму в розчині-розплаві і підкладці

розглянута двомірна модель. Це викликано тим, що ростовий капіляр ростової комірки має прямокутну форму і по осі ОХ обмежений високотемпературним ізолятором. Тоді рівняння Пуассона для скалярного електричного потенціалу U (рівняння Лапласа,) у двомірному випадку можна записати:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0 \quad (3.20)$$

Вектор щільності струму:

$$J_{dre} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial y}, J_{dif} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial z} \quad (3.21)$$

Крайові умови мають вигляд:

- на зовнішніх границях: $J_n = 0$ (3.22)

- на внутрішніх границях: $J_n^- + J_n^+ = 0$ (3.23)

де J_n – нормальна компонента вектору щільності струму (індекси "-" та "+" задають "ліворуч" та "праворуч" від границі, відповідно); ρ – питомий опір, Ом·см.

Вирішуючи сумісно рівняння (3.7, 3.8, 3.10) та (3.17, 3.19) з (3.20-3.23) можна знайти $I_w(y, z)$ і $I_c(y, z)$. Результат розрахунку для обраних матеріалів та технологічних параметрах наведено в розділі 4.4.1.

3.5. Модель теплопередачі в ростовій комірці установки СРФЕ

Для вивчення процесів теплопередачі в рідинній фазі і підкладці під час росту, вирішено рівняння Фур'є-Кірхгофа у вигляді:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho_{sm} c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{I_w^2(y, z) R}{c_p m_{sm}} \quad (3.24)$$

де T – температура, К; k – коефіцієнт теплопровідності, Дж/(см·с·К); c_p – питома теплоємність, Дж/(г·К) [72]; I – струм, А; R – опір, Ом; m_{sm} – маса розчину-розплаву, г; t – час, с; $\frac{I_w^2(y, z) R}{c_p m_{sm}}$ – складова, що показує додаткове Джоулеве нагрівання.

Початкові умови. У початковий момент часу вважалося, що розчин-розплав і охолоджена підкладка знаходяться при різних температурах, а розподілення температури по їх товщині є однорідним.

Граничні умови мають вигляд:

$$\begin{aligned} & \text{- на верхній границі} && k_s \frac{\partial T_s(Z,t)}{\partial z} = \alpha(T_s(Z,t) - T_s(Z,0)) \\ & \text{- на нижній границі} && T_{sm}(0,t) = T_{sm}(0,0) \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} & \text{- на стінках розчину-розплаву:} && T_{sm}(n,t) = T_{sm}(n-1,t) \\ & \text{- на стінках підкладки:} && T_s(n,t) = T_s(n-1,t) \cdot e^{-\zeta h} \\ & \text{- внутрішня границя:} && k_s \frac{\partial T}{\partial z} - k_{sm} \frac{\partial T}{\partial z} = -\pi_{sl} J \end{aligned} \quad (3.26)$$

де π_{sl} – коефіцієнт Пельтьє [73,74], B ; J – щільність струму, A/cm^2 ; n – означає

по нормалі до поверхні; $\zeta = \frac{\ln\left(\frac{T_s(n,0)}{T_s(n-1,t)}\right)}{\sqrt{\frac{2\tau k\rho}{c_p}}}$ – показник експоненти, розрахований

нами з початкових умов і умови стійкості явної скінченнорізницевої схеми; h – крок по скінченнорізницевій схемі, cm ; τ – загальний час процесу росту, s .

У методі СРФЕ можливе використання різних варіантів тепловідведення від тильної сторони підкладки. А саме: за рахунок природньої (вільної) конвекції, штучної (примусової) конвекції та через контакт з твердим тілом.

Розглянемо їх докладніше.

У разі тепловідведення від *тильної сторони* підкладки *вільною (природною)* конвекцією коефіцієнт тепловіддачі α , можна знайти за формулою [75,76]:

$$\alpha = 1.3 \frac{Nu \cdot k}{l_b} \quad (3.27)$$

де Nu – число Нуссельта; l_b – довжина охолоджуваної ділянки підкладки, cm ; коефіцієнт 1.3 – для горизонтально розташованої плоскої поверхні, яка віддає теплоту вгору.

При числі $Ra < 500$ [75]:

$$Nu = 1.18 \cdot Ra^{0.125} \left(\frac{Pr_g}{Pr_s} \right)^{0.25} \quad (3.28)$$

де Ra – число Релея; Pr – число Прандтля прийнято по довіднику для даної температури (індекси "g" та "s" означають для газу і поверхні підкладки).

$$Ra = Gr \cdot Pr_g \quad (3.29)$$

$$Gr = \frac{g \cdot \beta (T_s(Z, t) - T_s(Z, 0)) l_b^3}{\nu^2} \quad (3.30)$$

$$Pr_g = \frac{\nu}{\alpha_T} \quad (3.31)$$

де Gr – число Грасгофа [75,77]; $\beta = 1/T$ – коефіцієнт об'ємного розширення газу, $1/K$ [78]; $\nu = \eta/\rho_{sm}$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості газу, cm^2/c ; η – коефіцієнт динамічної в'язкості газу, $H \cdot c/cm^2$; $\alpha_T = k/(\rho \cdot c_p)$ – коефіцієнт теплопровідності, cm^2/c .

Використання тепловідведення від тильної сторони підкладки вільної (природної) конвекції в методі СРФЕ можливе у випадку, коли кріплення утримувача підкладки знаходяться за геометричними межами ростової комірки. У протилежному випадку необхідно враховувати тепловідведення від цих кріплень.

У разі тепловідведення від *тильної сторони* підкладки *примусовою* (штучною) конвекцією коефіцієнт тепловіддачі α , можна знайти за формулою [75]:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot k}{\delta_T} \quad (3.32)$$

де δ_T – товщина теплового прикордонного шару, cm .

Згідно [72]:

$$\delta_T = 3 \left(\frac{\nu}{2 \cdot \bar{u}} \right)^{0.5} l_b^{0.5} Pr^{-0.33} \quad (3.33)$$

де \bar{u} – середня швидкість потоку газу, cm/c .

Для ламінарного режиму потоку газу в каналі охолодження [75, 76]:

$$Nu = 0.66 \cdot Re^{0.5} Pr_g^{0.33} \left(\frac{Pr_g}{Pr_s} \right)^{0.25} \quad (3.34)$$

де Re – число Рейнольдса (для ламінарного режиму).

З [72,76] відомо:

$$Re = \frac{\bar{u} \cdot d}{\nu} \quad (3.35)$$

де d – висота каналу охолодження, cm (гідравлічний радіус потоку, або характерний поперечний розмір потоку, по визначенню).

З формул вище слідує, що керувати величиною охолодження підкладки можна за допомогою температури інертного газу та швидкості обдування підкладки. Цей вид тепловідведення від тильної сторони підкладки може бути використаний для підвищення швидкості тепловідведення і, відповідно, збільшення переохолодження на фронті кристалізації. Окрім цього, обдув може бути використаний для більш швидкого, або миттєвого припинення росту епітаксійного шару. Такий вид тепловідведення може бути реалізований за рахунок обдування тильної або робочої сторони підкладки інертним газом, що використовується в камері установки СРФЕ для створення інертної атмосфери.

3.5.1. Тепловідведення від фронтальної сторони підкладки вільною (природною) конвекцією.

У методі СРФЕ ростова комірка та підкладка не є жорстко зв'язаними. Після сегментарного вирощування, при переміщенні підкладки за межі ростового капіляру ростової комірки, підкладка починає остигати. У разі тепловідведення від *фронтальної сторони* підкладки за рахунок вільної

(природною) конвекції, за наявності тонкого залишкового шару на поверхні підкладки, граничні умови на нижній границі приймуть наступний вигляд:

$$k_{sm} \frac{\partial T_{sm}(Z, t)}{\partial z} = \alpha (T_{sm}(Z, t) - T_{sm}(Z, 0)) \quad (3.36)$$

Граничні умови на стінках розчину-розплаву та підкладки, а також на внутрішній границі будуть відповідати формулам (3.25) та (3.26).

При цьому, коефіцієнт тепловіддачі α буде:

$$\alpha = 0.7 \frac{Nu \cdot k}{l_b} \quad (3.37)$$

де 0.7 – для горизонтально розташованої плоскої поверхні, яка віддає теплоту вниз [75].

Число Нуссельта можна знайти за формулою (3.28), в якій число Прандтля для підкладки необхідно замінити на число Прандтля для розчину-розплаву. Так само і для формули (3.30) – температуру підкладки необхідно замінити на температуру розчину-розплаву. Тоді можна записати:

$$Nu = 1.18 \cdot Ra^{0.125} \left(\frac{Pr_g}{Pr_{sm}} \right)^{0.25} \quad (3.38)$$

$$Gr = \frac{g \cdot \beta (T_{sm}(0, t) - T_{sm}(0, 0)) l_b^3}{\nu^2} \quad (3.39)$$

де $T_{sm}(0, 0)$ – температура зовнішньої поверхні залишкового шару розчину-розплаву в момент часу початку остигання.

3.5.2. Тепловідведення від фронтальної сторони підкладки примусовою (штучною) конвекцією.

За наявності тонкого залишкового шару на поверхні підкладки при остиганні буде випадати додатковий епітаксійний шар. Зменшити товщину цього шару можна двома шляхами. Перший полягає в повному усуненні появи залишкового шару. Другий – більш швидке або миттєвого припинення росту епітаксійного шару, наприклад, за допомогою надшвидкісного охолодження цього залишкового шару розчину-розплаву.

Виконати таке надшвидкісне охолодження можна за допомогою обдування фронтальної поверхні підкладки, із залишковим шаром розчину-розплаву, газом, що використовується для створення інертної атмосфери в камері установки.

У разі обдування робочої сторони підкладки граничні умови на нижній границі приймуть вигляд (3.36). Граничні умови на стінках розчину-розплаву та підкладки, а також на внутрішній границі будуть відповідати формулам (3.25) та (3.26).

Коефіцієнт тепловіддачі α буде мати вигляд (3.32). Число Нуссельта та товщину теплового прикордонного шару можна знайти за формулами (3.34) та (3.33), відповідно. Але, як і в попередньому випадку, необхідно число Прандтля для підкладки замінити на число Прандтля для розчину-розплаву.

$$Nu = 0.66 \cdot Re^{0.5} Pr_g^{0.33} \left(\frac{Pr_g}{Pr_{sm}} \right)^{0.25} \quad (3.40)$$

$$\delta_T = 3 \left(\frac{\nu}{2 \cdot \bar{u}} \right)^{0.5} l_b^{0.5} Pr_{sm}^{-0.33} \quad (3.41)$$

3.5.3. Тепловідведення від тильної сторони підкладки за допомогою додаткового нагрівача підкладки.

При короткочасному контакті підкладки з розчином-розплавом не можливо виростити товстих епітаксійних шарів. Це пов'язано з обмеженнями в швидкості росту. Щоб виростити більш товстий епітаксійний шар, за той самий проміжок часу, необхідно створити більше переохолодження розчину-розплаву, тобто збільшити швидкість росту. При великій величині переохолодження розчину-розплаву виникає концентраційне переохолодження, яке і зриває ріст епітаксійного шару. У результаті відбувається ріст кристалів у самому розчині-розплаві. Тому для вирощування більш товстих епітаксійних шарів необхідне створення умов для більш тривалого контакту підкладки з розчином-розплавом при помірних градієнтах температури між підкладкою і розчином-розплавом.

Для створення умов отримання товстих епітаксійних шарів у методі СРФЕ пропонується використання додаткового нагріву підкладки [22]. Реалізувати це, можна за рахунок використання нагрівача підкладки для установки СРФЕ. Цей нагрівач має ставитися на тильну сторону підкладки і повинен мати температуру нижчу за температуру розчину-розплаву.

Відповідно, граничні умови зміняться і будуть мати наступний вигляд:

- на верхній границі $T_{hs}(0, t) = T_{hs}(Z, 0)$

- на стінках нагрівача підкладки:

$$k_{hs} \frac{\partial T_{hs}(n,t)}{\partial z} = \alpha(T_{hs}(n, t) - T_{hs}(n, 0)) \quad (3.42)$$

- на нижній границі $T_{sm}(0, t) = T_{sm}(0,0)$

- внутрішня границя між розчином-розплавом і підкладкою:

$$k_s \frac{\partial T}{\partial z} - k_{sm} \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (3.43)$$

- внутрішня границя між підкладкою і нагрівачем підкладки:

$$k_{hs} \frac{\partial T}{\partial z} - k_s \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

При чому внутрішня границя між розчином-розплавом і підкладкою буде мати вигляд (3.26), а на стінках розчину-розплаву та підкладки (3.25), відповідно.

3.5.4. Оцінка впливу ефекту Пельтьє.

У методі СРФЕ при пропусканні струму крізь ростовий капіляр ростової комірки буде відбуватися його розтікання в об'єм розчину-розплаву та підкладку. У результаті, на контактні розчин-розплав – підкладка буде виникати ефект Пельтьє – явище виділення або поглинання тепла на контактні двох провідних тіл при проходженні крізь них електричного струму. Відомо, що цей ефект яскраво виражений у напівпровідниках, тому його оцінка є необхідною для побудови моделі теплопередачі. Наприклад, дифузійна складова струму на фронті кристалізації для підкладки GaAs при контактні з Ga-Ge розчином-розплавом при 500°C наведена на рис. 3.4.

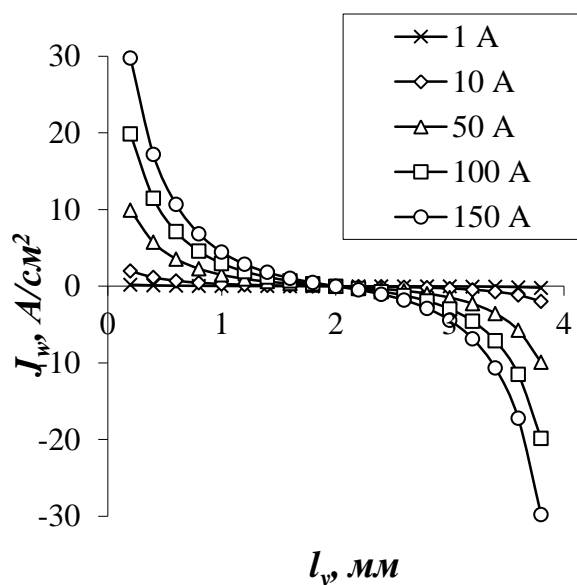


Рис. 3.4. Дифузійна складова струму на фронті кристалізації при різних значеннях струму крізь ростовий капіляр для підкладки $\rho=0.003 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Складова розтікання струму, або дифузійна складова струму – формула (3.21), буде не рівномірною уздовж напрямку пропускання струму. В одній частині струм буде входити у підкладку, а в іншій – виходити (рис. 3.4). Оскільки ефект Пельтьє залежить від напрямку струму, то в одній частині контакту буде виділятися додаткове тепло, а в іншій навпаки – поглинатися. У результаті на фронті кристалізації буде відбуватися додаткове нагрівання в одній частині і додаткове охолодження – в іншій. Через зміну величини струму розтікання уздовж напрямку пропускання, додаткові охолодження і нагрівання теж будуть нерівномірними. Вони будуть нульовими посередині ростової комірки ростового капіляру і максимальними біля електродів.

Знайдемо вплив ефекту Пельтьє на рівномірність товщини епітаксійного шару, що вирощується методом СРФЕ. Кількість виділеного чи поглиненого тепла при проходженні струму крізь контакт метал – напівпровідник буде:

$$Q_p = \pi_{sl} I_w t \quad (3.44)$$

За розглянутий час t тепло встигне поширитися у розчин-розплав на глибину h_z охолодивши чи нагрівши, при цьому, масу речовини m :

$$h_z = (6 \cdot a_T t)^{0.5} \quad (3.45)$$

$$m = \rho_{sm} g (S \cdot h_z)$$

Таким чином, можна записати:

$$\pi_{sl} I_w t = cm \Delta T_p$$

або

$$\Delta T_p = \frac{\pi_{sl} I_w}{cm} t \quad (3.46)$$

де ΔT_p – переохолодження на границі контакту внаслідок дії ефекту Пельтьє.

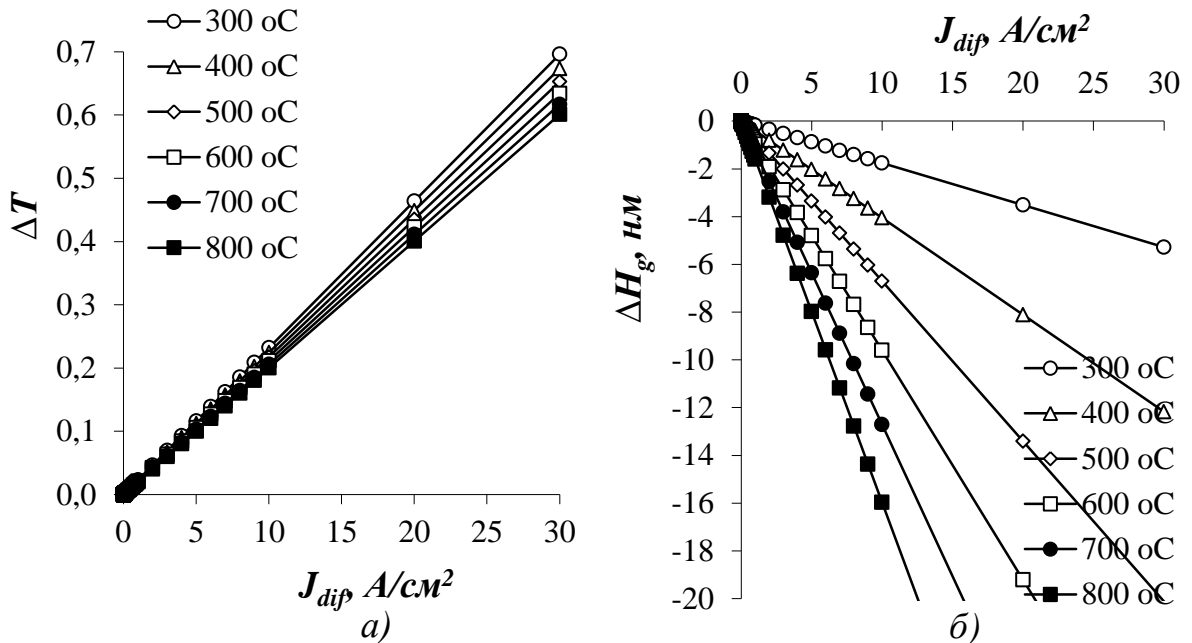


Рис. 3.5. Залежність додаткового переохолодження на контакті Ga-GaAs від щільності струму при різних температурах (а) та додаткової товщини шару (б).

Таким чином, знаючи розміри ростового капіляру ростової комірки можна оцінити розкид товщини шару по діаметру підкладки за рахунок ефекту Пельтьє. Для цього, спочатку, необхідно оцінити діапазон щільності струмів для змочування підкладки та її очищенні від розчину-розплаву – рис. 3.3. б). З рис. 3.4. знайти, максимальну дифузійну складову щільності струму для необхідної підкладки. По останній величині, з рис. 3.5. б) знайти, розкид товщини шару по діаметру підкладки, який становитиме $\Delta H_g \cdot 2$ нм. Якщо вважати що якісний епітаксійний шар повинен мати розкид товщини шару по діаметру підкладки не більше 1/10 від загальної товщини шару, то при

обраних розмірах ростового капіляру ростової комірки і температурі вирощування можна знайти мінімальну товщину шару, який буде вважатися якісним. Він буде рівним значенню $\Delta H_g \cdot 2 \cdot 10 \text{ нм}$.

3.5.5. Оцінка впливу ефекту Джоулева нагрівання.

При пропусканні струму крізь ростовий капіляр ростової комірки, окрім вищезазначеного ефекту Пельтьє, буде відбуватися Джоулеве нагрівання розчину-розплаву, підкладки та електродів. Величина струму крізь підкладку є суттєво малою порівняно із струмом крізь розчин розплав, тому слід зосередитися на нагріванні саме розчину-розплаву. Додаткове нагрівання розчину-розплаву буде додатково зміщувати фазову рівновагу. У результаті цього шар, що росте, буде стравлюватися. При достатньо великому розігріві розчину-розплаву через Джоулеве нагрівання ріст взагалі буде припинений і почнеться травлення.

Знайдемо вплив цього нагрівання на товщину шару, що вирощується методом СРФЕ. Кількість тепла, що буде виділятися у розчині-розплаві про проходженні крізь нього струму буде:

$$Q_J = I_w^2 R t = c m \Delta T_J$$

або через розміри ростового капіляру (3.47)

$$I_w^2 R t = c \rho_{sm} g (l_x \cdot l_y \cdot l_z) \Delta T_J$$

Тоді, перегрів розчину-розплаву через Джоулеве нагрівання буде:

$$\Delta T_J = \frac{I_w^2 R}{c \rho_{sm} g (l_x \cdot l_y \cdot l_z)} t$$

(3.48)

На рис. 3.6 наведені залежність перегріву Ga-Ge розчину-розплаву від щільності струму крізь нього, а також відповідна перегріву товщина не вирощеного епітаксійного шару Ge.

Таким чином, можна оцінити вплив на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок Джоулева нагрівання. Для цього, з рис. 3.2 та рис. 3.3 а), при заданих розмірах ростового капіляру ростової комірки, знаходимо необхідні струми для змочування підкладки. Далі, з рис. 3.6 знаходимо

перегрів розчину-розплаву та відповідне перегріву додаткове розчинення підкладки через Джоулеве нагрівання.

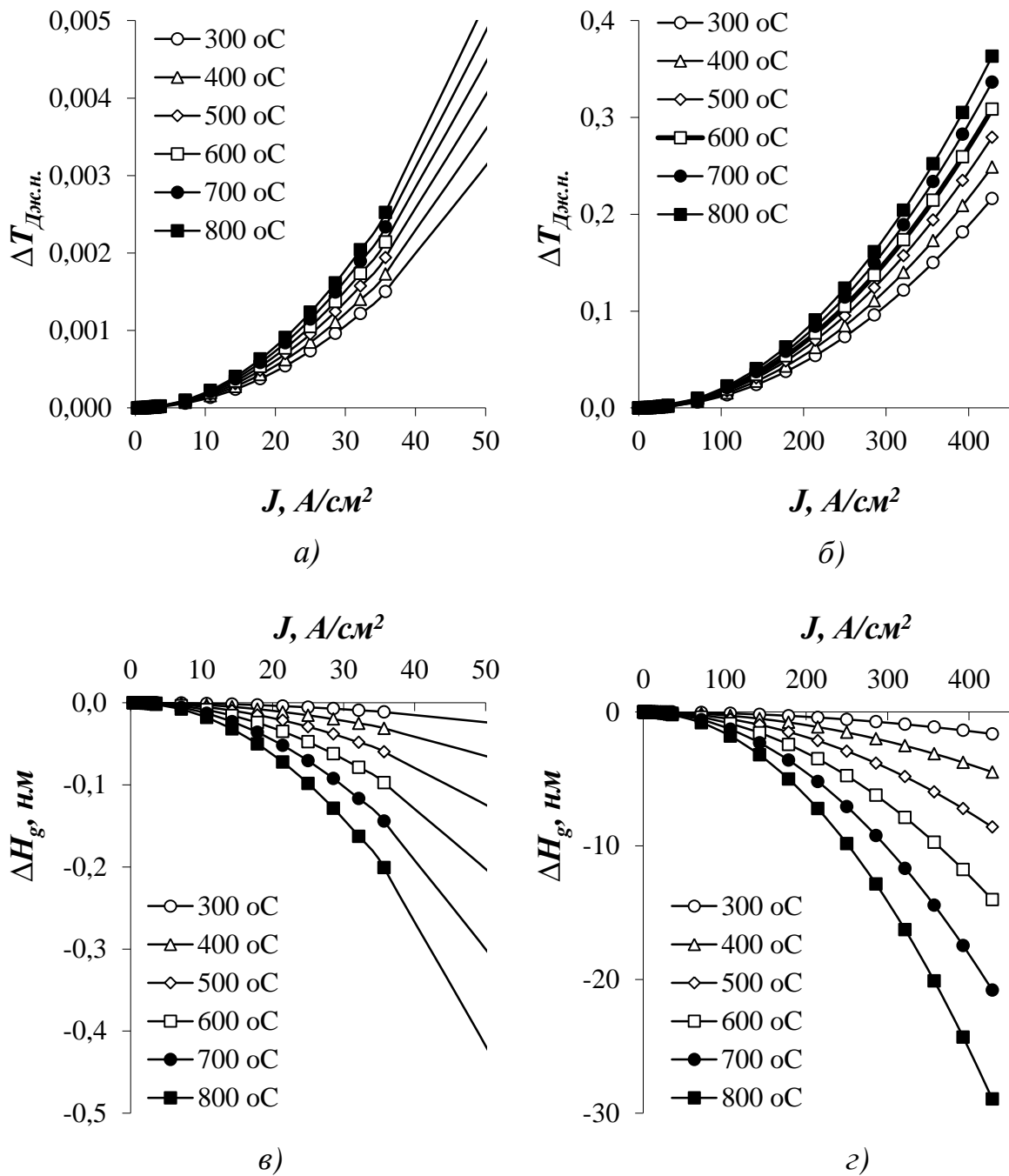


Рис. 3.6. Залежність перегріву розчину-розплаву від щільності струму крізь нього (а, б) та товщини не розчиненого епітаксійного шару (в, г).

3.6. Конвекційні потоки в ростовому капілярі ростової комірки установки СРФЕ

У ростовому капілярі в розчині-розплаві можуть виникати конвекційні потоки. Причинами їх виникнення можуть бути різниця температур та градієнт концентрації розчинених у розчині-розплаві компонентів.

Знайдемо максимальні розміри ростового капіляру при яких не виникає конвекційних потоків. Як вже зазначалося, в методі СРФЕ відбувається контакт охолодженої підкладки з нагрітим розчином-розплавом. Тому в розчині-розплаві можуть створитися умови для виникнення конвекційних потоків.

Конвекційні потоки виникають за умови [79-81]:

$$Ra = Gr \cdot Pr > 1000 \quad (3.49)$$

де $Gr = \frac{\beta_T g l_z^3 \Delta T}{\nu_{sm}^2}$ – число Грасгофа; β_T – коефіцієнт об'ємного розширення розчину-розплаву, $1/K$; ΔT – різниця температур у розчині-розплаві між фронтом кристалізації і об'ємом уздовж осі OZ; ν_{sm} – коефіцієнт кінематичної в'язкості розчину-розплаву, m^2/c ; $Pr = \frac{\nu_{sm}}{\alpha_{sm}}$ – число Прандтля; $\alpha_{sm} = \frac{k_{sm}}{\rho_{sm} c_{sm}}$ – коефіцієнт теплопровідності, m^2/c ; k_{sm} – коефіцієнт теплопровідності, $Dж/(m \cdot c \cdot K)$; ρ_{sm} – густина розчину-розплаву, $кг/м^3$; c_{sm} – питома теплоємність розчину-розплаву, $Dж/(кг \cdot K)$.

Задавшись вимогою уникнення конвекційних потоків у розчині-розплаві можна знайти максимальний розмір ростового капіляру уздовж осі OZ.

$$l_z = \sqrt[3]{\frac{1000 \cdot \nu_{sm} \alpha_{sm}}{\beta_T g \Delta T}} \quad (3.50)$$

На рис. 3.7 можна побачити розраховані по формулі (3.50) максимальні розміри ростового капіляру для Ga-Ge розчину-розплаву, залежно від різниці

температур у розчині-розплаві уздовж осі OZ, коли не виникає теплової конвекція.

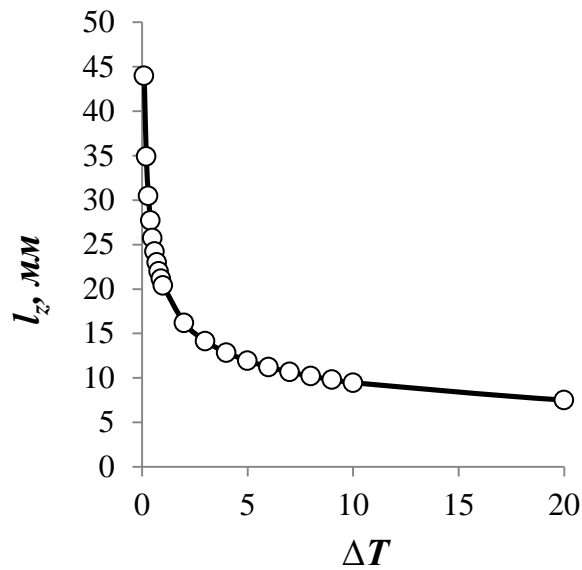


Рис. 3.7. Залежність максимального розміру ростового капіляру уздовж осі OZ від різниці температур у розчині-розплаві.

На фронті кристалізації, при контакті охолодженої підкладки з розчином-розплавом, відбувається зниження температури. Рівноважна концентрація розчиненого компонента зменшується через часткову кристалізацію на підкладці. У результаті, біля фронту кристалізації зміниться густина розчину-розплаву. Така різниця густини, між фронтом кристалізації і об'ємом, може викликати конвекційні потоки у розчині-розплаві.

Для масообміну, за умови розмірів розчину-розплаву у ростовому капілярі уздовж осі OZ з попереднього рішення, число Релея можна записати:

$$Ra = Gr \cdot Sc \quad (3.51)$$

де $Gr = \frac{\Delta\rho g l_z^3}{\rho v_{sm}}$ – число Грасгофа; $\Delta\rho$ – різниця густини розчину-розплаву між об'ємом і фронтом кристалізації, $кг/м^3$; ρ – густина розчину-розплаву в об'ємі, $кг/м^3$; $Sc = \frac{v_{sm}}{D_l}$ – число Шмідта [80]; D_l – коефіцієнт дифузії розчиненого компонента, $м/с^2$ [72].

Результати розрахунку для Ga-Ge розчину-розплаву можна побачити на рис. 3.8.

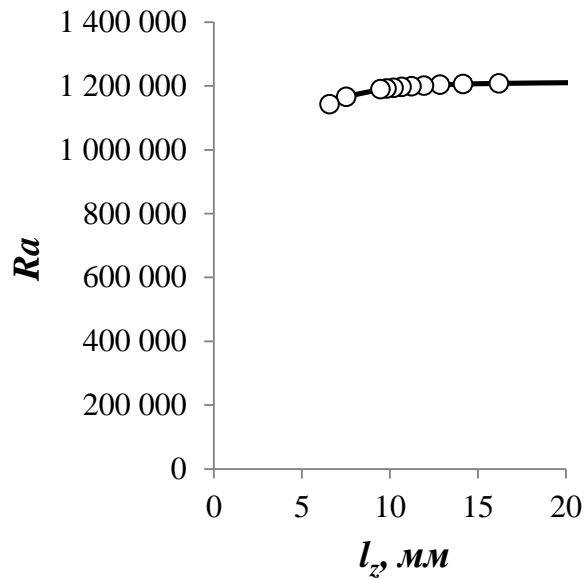


Рис. 3.8. Залежність числа Релея від розміру розчину-розплаву у ростовому капілярі уздовж осі OZ.

З рис. 3.8 можна побачити, що в широкому діапазоні розмірів розчину-розплаву у ростовому капілярі $Ra \gg 1000$. Тобто, у розчині-розплаві може виникати концентраційна конвекція. Швидкість цієї конвекції можна знайти з рівняння нерозривності:

$$\beta_c \Delta x = w_4 \rho \quad (3.52)$$

де β_c – коефіцієнт масообміну; Δx – різниця частки розчиненого компоненту у розчині-розплаві між фронтом кристалізації і об'ємом; w_4 – швидкість масообміну, м/с.

З [80 с.650] відомо, що масопередача при природній конвекції буде:

$$Nu = \frac{\beta_c l_z}{D_l \rho} \quad (3.53)$$

де $Nu = \frac{6}{5} \left(\frac{Ra Sc}{4 + 9 \cdot Sc^{0.5} + 10 \cdot Sc} \right)^{0.25}$ – число Нуссельта.

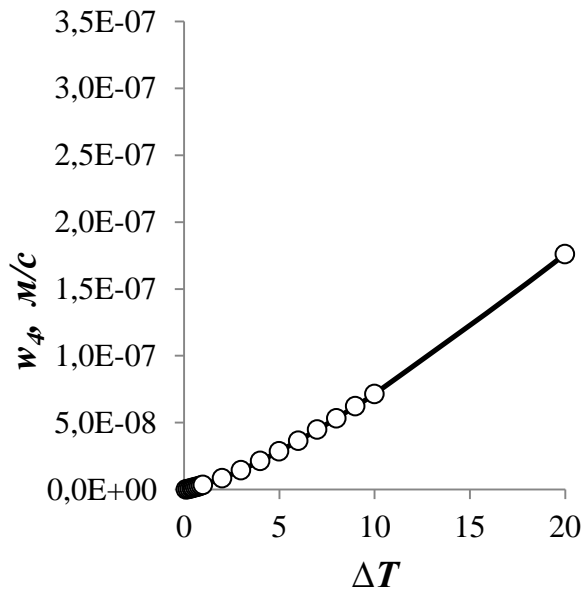


Рис. 3.9. Залежність швидкості масообміну при концентраційній конвекції від переохолодження на фронті кристалізації.

Час встановлення конвекційних потоків τ можна знайти із значення числа Фур'є:

$$Fo = \frac{D_l \tau}{l_z^2} \quad (3.54)$$

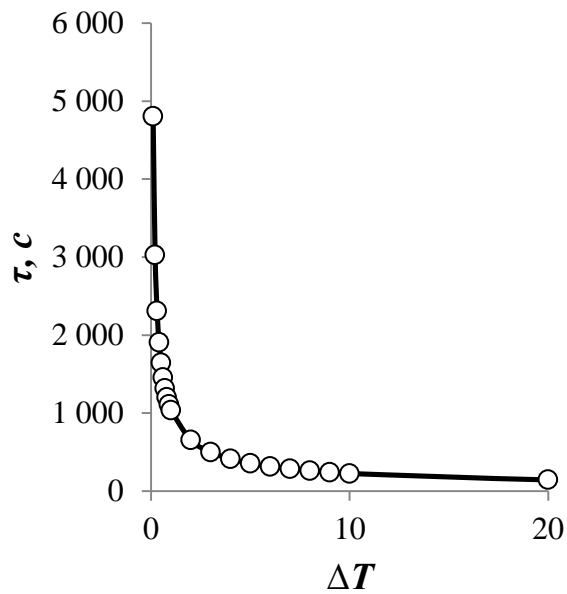


Рис. 3.10. Залежність часу встановлення конвекційних потоків від переохолодження на фронті кристалізації.

З [82 с.54, 83] можна знайти, що при $Ra = 7 \cdot 10^5$ число Фур'є буде $Fo \approx 0.02$. Результати розрахунків швидкості масообміну та часу встановлення конвекційних потоків для Ga-Ge розчину-розплаву можна побачити на рис. 3.9 та рис. 3.10.

З останніх рисунків можна побачити, що швидкість конвекційних потоків, що можуть виникати у розчині-розплаві, є дуже малою, а час їх встановлення – значно більший за час самої епітаксії.

Отже конвекційною складовою масопередачі можна знехтувати, і вважати, що масообмін реалізується в дифузійному режимі.

3.7. Модель масопередачі в ростовому капілярі ростової комірки установки СРФЕ.

Особливістю метода СРФЕ є короткочасність контакту розчину-розплаву з робочою підкладкою $\tau \leq 1c$. У такому випадку можна вважати, що режим росту є дифузійний. Тобто, конвективною складовою масопередачі можна знехтувати у в'язкому легкоплавкому металі-розчиннику. Для ростової комірки, характеристичний час дифузії:

$$\tau_D = \frac{l^2}{D_l} \approx 10^4 c \quad (3.55)$$

де l – висота розчину-розплаву над/під підкладкою ($\sim 1cm$).

Це є набагато більше часу самого процесу, тобто $\tau_D \gg \tau$. Отже, за час росту епітаксійного шару, зміна концентрації осаджуваного компонента біля підкладки не вплине на концентрацію на зовнішній поверхні розчину-розплаву. У цьому випадку ріст відбувається, як би, з напівнескінченного розчину-розплаву [72].

Підсумовуючи вищесказане, можна записати рівняння масопередачі (2-й закон Фіка) для СРФЕ:

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} = D_l \left(\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \right) - \mu \cdot E \frac{\partial N}{\partial y} \quad (3.56)$$

де μ – рухливість Ge в Ga, $cm^2/(B \cdot c)$ [1, 84]; $E = J_w(y, z) \cdot \rho$ –

напруженість електричного проля, V/cm .

Початкові умови. Вважалося, що розчин-розплав, перед кожним актом росту, пройшов гомогенізацію. Отже, в початковий момент часу, розподілення концентрації N розчиненого компонента в розчині-розплаві є однорідним і відповідає рівноважній концентрації при початковій температурі розчину-розплаву.

Граничні умови (на зовнішніх границях) мали вигляд:

$$\begin{aligned} - \text{ на верхній границі} & \quad N(x, y, Z, t) = N_e(T_{cf}(x, y, t)) \\ - \text{ на нижній границі} & \quad N(x, y, 0, t) = N_e(t = 0) \\ - \text{ на стінках} & \quad N(n, t) = N(n - 1, t) \end{aligned} \quad (3.57)$$

де N_e – рівноважна концентрація; T_{cf} – температура на фронті кристалізації.

У [65,66] дана залежність мольної частки x розчиненого Ge в Ga від температури T , тому для переходу на концентрації можна записати [72]:

$$N(x, y, z, t) = \frac{N_A \cdot \rho_{sm} \cdot x(x, y, z, t)}{M_{Ga}(1-x(x, y, z, t)) + M_{Ge}x(x, y, z, t)}, \text{ см}^{-3} \quad (3.58)$$

де N_A – число Авогадро, $l/\text{моль}$; M_{Ga} , M_{Ge} – молярні маси Ga та Ge, відповідно, $g/\text{моль}$.

Товщину епітаксійного шару, що був осаджений знайдемо з умови, що всі атоми, що дісталися підкладки, кристалізуються на ній. Потік речовини на фронті кристалізації запишемо по формулі [85]:

$$j(x, y, t) = D_l \frac{dN_z(x, y, t)}{dz} + \mu \cdot E \cdot dN_y(x, y, t), \text{ ат.}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \quad (3.59)$$

Отже, товщину шару, що кристалізувався за проміжок часу τ можна записати:

$$h_g(x, y, t) = 10^4 \cdot \tau \frac{j(x, y, t)}{N_s}, \text{ мкм}$$

або

$$h_g(x, y, t) = 10^4 \cdot \frac{[N(x, y, Z-1, t) - N_e(x, y, Z, t)] \cdot (\tau \cdot D_l)^{0.5}}{6^{0.5} \cdot N_s} + 10^4 \cdot \frac{\tau \cdot \mu \cdot E [N(x, y+1, Z, t) - N(x, y, Z, t)]}{N_s}, \text{ мкм} \quad (3.60)$$

де N_s – концентрація компонента в твердій фазі, ат./см^3 ;

$dz = h = (6 \cdot h^2 \tau)^{0.5}$ – крок по тривимірному простору в скінченнорізницевій схемі, см ; τ – крок по часу в скінченнорізницевій схемі, с .

Тоді загальна товщина епітаксійного шару, що був осаджений за весь час:

$$H_g(x, y, t) = \sum_{t=0}^{t_{\text{кін}}} h_g(x, y, t), \text{ мкм} \quad (3.61)$$

Вирішуючи сумісно рівняння (3.56-3.61), із підстановкою отриманих вище значень розподілення температури і струму, можна знайти товщину вирощеного епітаксійного шару. Результати розрахунків для обраних гетероструктур наведені розділі 4. Параметри необхідні для розрахунку наведені у Додатку М.

В умовах надшвидкісного вирощування можливі два випадки: це нестійкість границі росту і, навіть, зрив росту через велике концентраційне переохолодження та зрив дифузійного механізму росту.

Відомо, що критерієм морфологічної стійкості шару, що росте є критерій концентраційного переохолодження [72 с. 101]. У разі його великого значення епітаксійний ріст шару припиняється. А границя, яка відділяє область стійкості (відсутність комірок на фронті кристалізації) від області нестійкості (фронт розбитий на комірки) записується як:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{w_2 m (N_s - N)}{D_l} \quad (3.62)$$

де dT/dz – градієнт температури біля фронту кристалізації, який треба мати для усунення концентраційного переохолодження, К/см ; w_2 – швидкість росту шару, см/с ; m – величина тангенсу кута нахилу лінії ліквідусу на T - x проекції діаграми стану (dT/dN_l), $\text{К}\cdot\text{см}^3/\text{ат}$.

Величини dT/dz , N_l та w у формулі (3.62) у випадку вирощування методом СРФЕ є функціями часу, так як температура на фронті кристалізації змінюється з часом. Отже, задаючи градієнт температури біля фронту кристалізації, через початкові температури і розміри підкладки і розчину-розплаву в ростовому капілярі, через умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час контакту, можна знайти швидкість росту шару при якій відбувається концентраційне переохолодження.

З іншого боку необхідно, щоб швидкість кристалізації не перевищувала величину за якої атоми, що кристалізуються не встигають вбудовуватися до кристалічної ґратки. Тобто необхідно, щоб режим росту був дифузійним. З [86 с. 87] відомо, що при нормальному рості швидкість руху w_3 фронту кристалізації буде:

$$w_3 = a \cdot v \left(\frac{a}{\lambda} \right)^2 \frac{N - N_o}{N_o} \cdot e^{-\frac{E+\Delta H}{k_b T}} \quad (3.63)$$

де a – стала ґратки, m ; $v = k_b T/h$ – частота коливань атомів, $Гц$; k_b – стала Больцмана, $Дж/К$; h – стала Планка, $Дж \cdot с$; $\lambda \approx 3a$ – відстань між зламами на поверхні кристалу, m ; N_o , N – рівноважна та не рівноважна концентрації на фронті кристалізації, відповідно, $ат./м^3$; E – енергетичний бар'єр переходу атома із розчину до твердого тіла (для розрахунків прийнято рівним ентальпії плавлення), $Дж$.

Таким чином, для отримання гетероструктур в умовах надшвидкісного вирощування необхідно, щоб на початковому етапі росту швидкість росту епітаксійного шару w_1 була рівною або більшою за значення w_2 у формулі (3.62) при заданому переохолодженні на фронті кристалізації, але при цьому не досягала значення w_3 у формулі (3.63).

3.7.1. Оцінка впливу електроміграції.

Під дією постійного електричного поля у розчині-розплаві відбувається дрейф іонів розчиненого компонента [1, 52-54, 84]. Це, в свою чергу, буде

призводить до виникнення градієнту концентрації розчиненого компонента уздовж напрямку поля – вісь ОУ. Цей додатковий градієнт концентрації буде зміщувати фазову рівновагу. У результаті, з одного боку розчину-розплаву, уздовж напрямку поля, буде спостерігатися травлення епітаксійного шару, а з іншого – осадження.

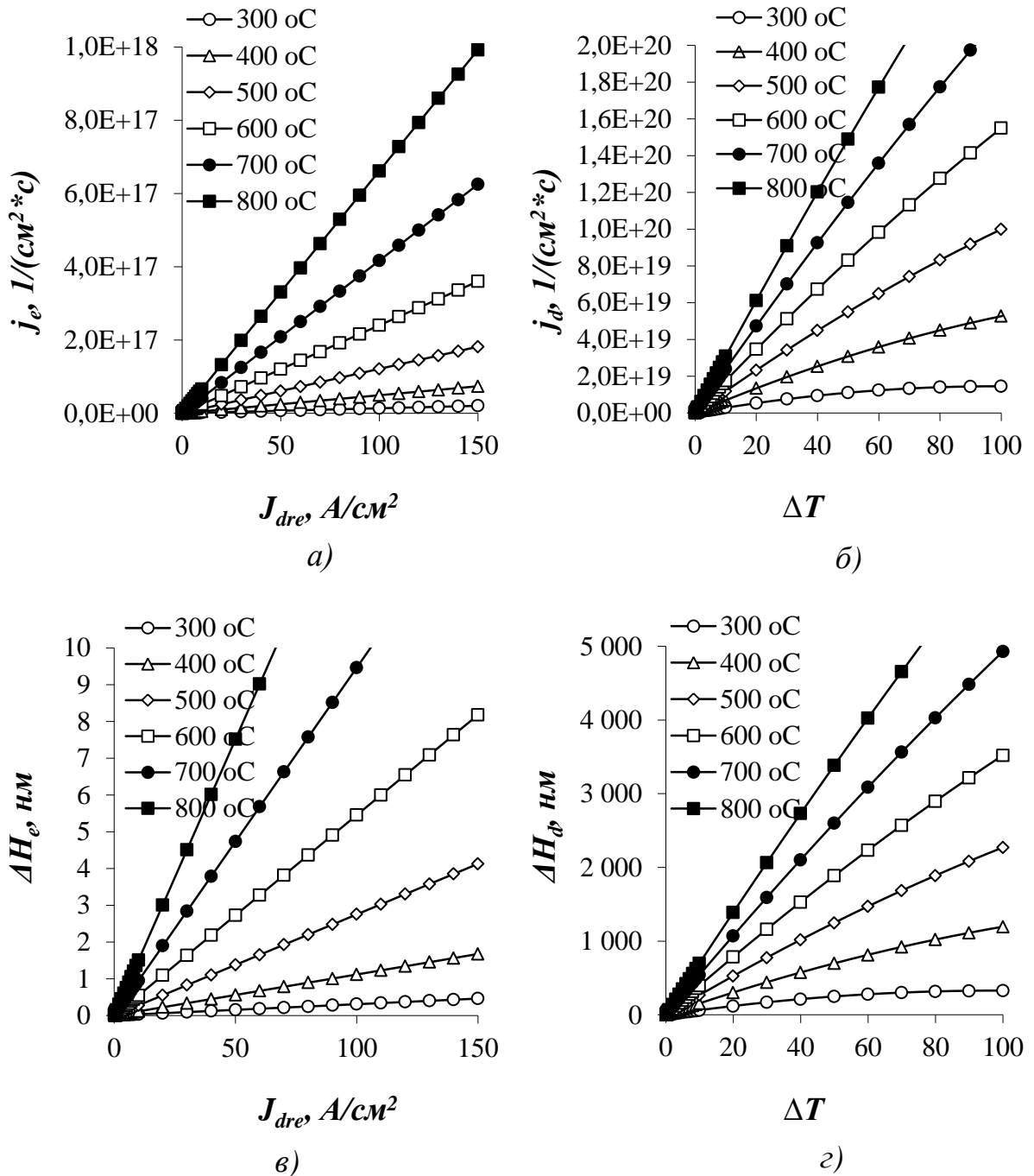


Рис. 3.11. Залежність потоку та додатково осадженого шару Ge в Ga-Ge розчині-розплаві за рахунок електроміграції (а,в) та дифузії (б,г) від щільності струму та переохолодження, відповідно.

Оцінімо вплив електроміграції в розчині-розплаві на товщину шару, що вирощуються методом СРФЕ, порівнявши дифузійний потік речовини з потоком завдяки електроміграції. Для цих потоків можемо записати:

$$j_e = \mu \cdot E \cdot N_z$$

$$j_d = D_l \frac{dN}{dz} = \left(\frac{D_l}{t}\right)^{0.5} (N_{z-1} - N_z) \quad (3.64)$$

де j_e , j_d – потоки речовини за рахунок електроміграції та дифузії, відповідно, $at/(cm^2 \cdot c)$; N_z , N_{z-1} – концентрація речовини на фронті кристалізації та на відстані $(D_l t)^{0.5}$ від нього, відповідно, at/cm^3 .

Таким чином, можна оцінити вплив на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок електроміграції у розчині-розплаві. Для цього, при заданих щільності струму крізь розчин-розплав для змочування підкладки рис. 3.3, знаходимо з рис. 3.11 додатково осаджений за рахунок електроміграції шар.

3.8. Висновки

- За результатами *моделювання термічних напружень*, що виникають в охолоджених підкладках GaAs, GaP та Si під час контакту із нагрітим розчином-розплавом, вперше побудована залежність мінімально необхідної температури підкладки при заданій температурі розчину-розплаву, за для уникнення руйнування підкладки, при сегментарному контакті підкладки з розчином-розплавом у методі СРФЕ.

- Вперше побудовано математичну *модель змочування підкладки та її очищення* від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера, *включно з випадком* контакту розчину-розплаву з поверхнею підкладки *крізь вузькі щілини маски*, для створення контакту підкладки з розчином-розплавом і його контролю (уникнення переливання) в методі СРФЕ.

- Показано можливість отримання методом СРФЕ багат шарових металевих *омічних контактних* плівок у вигляді сітки на поверхні напівпровідника, із одночасною їх термообробкою в процесі нанесення в умовах сегментарного контакту розчину-розплаву з напівпровідниковою пластиною та тривалого в часі градієнту температури на границі контакту. Ці умови реалізовані в методі СРФЕ за допомогою використання додаткового нагріву пластини з її тильної сторони та високотемпературної маски крізь щілини якої розчин-розплав контактує з пластиною.

- Побудована математична модель знаходження *оптимальних розмірів ростового капіляра* ростової комірки для створення довготривалого контакту розчину-розплаву з підкладкою в методі СРФЕ.

- Побудована математична модель *розтікання струму* в ростовому капілярі ростової комірки *при використанні електродів особливої форми*, а також розтікання струму *у вузьких щілинах* електроізолюючої маски, яка є необхідною для розрахунків тепло- та масопередачі.

- *Адаптовано до нового методу СРФЕ математичну модель процесів теплопередачі при наявності електричного струму крізь розчин-розплав та тепловідведенні від тильної сторони підкладки вільною (природною), примусовою (штучною) конвекцією*, а також за наявності додаткового нагрівача підкладки. Модель дає змогу розрахувати температурно-часовий профіль по всій поверхні фронту кристалізації, що є необхідним для розрахунку масопередачі.

- Показана можливість *вирощування товстих епітаксійних шарів* методом СРФЕ при створенні градієнта температури на фронті кристалізації за рахунок додаткового нагріву підкладки з її тильної сторони. Ці умови реалізовані при використанні додаткового нагрівача підкладки в установці СРФЕ.

- Побудована математична *модель остигання залишкового шару* розчину-розплаву на підкладці при тепловідведенні від фронтальної сторони підкладки вільною (природною) та примусовою (штучною) конвекцією, що

надає змогу розраховувати кінцеву товщину шару, при неповному очищенні підкладки від розчину-розплаву.

- Побудована математична модель *оцінки впливу ефекту Пельтьє та Джоулева нагрівання* на якість вирощеного методом СРФЕ шару (з використанням сили Ампера).

- За результатами *моделювання конвекційних потоків* у розчині-розплаві знайдено залежність максимальних розмірів ростового капіляру від різниці температур у розчині-розплаві при яких не виникає конвекційних потоків, що дає змогу створити умови для дифузійного механізму росту.

- Показано, що в широкому діапазоні розмірів ростового капіляру в розчині-розплаві може виникати *концентраційна конвекція*, але швидкість конвекційних потоків, що можуть виникати в розчині-розплаві, є дуже малою, а час їх встановлення є значно більший за час самої епітаксії.

- *Адаптовано до нового методу СРФЕ математичну модель процесів масопередачі* в ростовому капілярі ростової комірки установки скануючої рідиннофазної епітаксії при наявності електричного, магнітного та теплового полів, що надає змогу розраховувати товщину шару, що кристалізується під час процесу вирощування методом скануючої рідиннофазної епітаксії.

- Показана можливість отримання гетероепітаксійних шарів методом СРФЕ в умовах *надшвидкісного вирощування*, що дає змогу вирощувати методом СРФЕ гетероструктури із великим розузгодженням за сталою ґратки.

- Побудована математична модель *оцінки впливу електроміграції* в розчині-розплаві на якість вирощеного методом СРФЕ шару (з використанням сили Ампера).

- Основні результати досліджень по розділу опубліковані в роботах [13-17, 21, 22, 24, 25].

РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИРОЩУВАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ МЕТОДОМ СРФЕ

Для перевірки працездатності запропонованого методу в розділі 2 та запропонованої моделі в розділі 3 була виготовлена експериментальна установка для СРФЕ.

У цьому розділі наведений детальний опис виготовленої установки для СРФЕ, а також наведені дані по вирощуванню різних гетероепітаксійних шарів за її допомогою. Також, у розділі наведені дані по дослідженню отриманих гетероструктур і зроблені відповідні висновки, щодо працездатності запропонованих моделі і методу.

4.1. Параметри розробленої та виготовленої установки для СРФЕ.

Для дослідження працездатності запропонованого методу (розділ 2) та запропонованої моделі (розділ 3) був обраний Ge. Вибір цього матеріалу обумовлений його достатньо хорошою вивченістю. Ge має велику розчинність у легкоплавких металах при достатньо малих температурах. Наприклад, у Ga [65,66] при 500°C його мольна частка складає біля 15%.

У методі СРФЕ ростова комірка є основним його елементом. Навколо саме ростової комірки будуються інші пристрої та блоки їх живлення і керування. Тому, для виготовлення ростової комірки, спочатку були визначені її оптимальні параметри.

У розділі 1 зазначалося, що у ростовій комірці повинен бути усунений вплив конвекційних потоків у розчині-розплаві. А в розділі 3 зазначалося, що за для уникнення дії тривалого Джоулевого нагрівання, тривалого ефекту Пельтьє та тривалої електроміграції необхідно, щоб розчин-розплав тримався на підкладці за рахунок сил адгезії при їх контакті.

Основним елементом ростової комірки є ростовий капіляр. Для визначення його оптимальних розмірів задаємося максимальною різницею

температур у розчині-розплаві, яку буде використано в експериментах. Тоді, можна знайти максимальні розміри ростового капіляру для Ga-Ge розчину-розплаву уздовж осі OZ, коли не виникає теплова конвекція. Нехай максимальна різниця температур складає 20 град. Тоді, згідно формули (3.50) і рис. 3.7 розміри ростового капіляру для Ga-Ge розчину-розплаву уздовж осі OZ не повинні перевищувати 8 мм. Нехай $l_z=7$ мм.

Знаючи l_z можна знайти максимальні розміри ростового капіляру ростової комірки уздовж осей OX та OY, при яких розчин-розплав буде триматися на підкладці за рахунок сили адгезії. З рис. 3.2 знаходимо, що при розмірах ростового капіляру уздовж осі OZ 7 мм розміри уздовж осей OX та OY не повинні перевищувати 9×9 мм². Для подальших розрахунків візьмемо 4×4 мм².

Також, можна визначити час встановлення конвекційних потоків, що виникають за рахунок градієнту концентрації з рис. 3.10.

Керуючись вищезазначеними міркуваннями була виготовлена експериментальна установка для СРФЕ, світлина якої представлена на рис. 4.1.



Рис. 4.1. Світлина установки СРФЕ:

Експериментальна розбірна камера виготовлена із не термостійких матеріалів. Внутрішній об'єм камери $330 \times 330 \times 330$ мм³. Верхня кришка була виготовлена з оргскла для виведення дротів керування та додаткового

візуального спостереження. Газ подавався по системі газопроводу в камеру від балону з газом через редуктор, систему очистки газу та ротаметр. Регулювання тиску газу в камері проводилося за допомогою редуктора на балоні і ротаметра перед камерою. Відведення газу з камери проводилося через барботер заповнений гліцерином.

Для етапів змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву був розроблений та виготовлений формувач імпульсів – рис. 4.2., який дозволяв створювати імпульси струму в протилежних напрямках і керувати їх тривалістю від 0.1 с до 0.3 с. Також, формувач імпульсів дозволяв керувати величиною імпульсів у кожному напрямку від 5 А до 120 А. Електрична схема виготовленого формувача імпульсів наведена в Додатку 3.

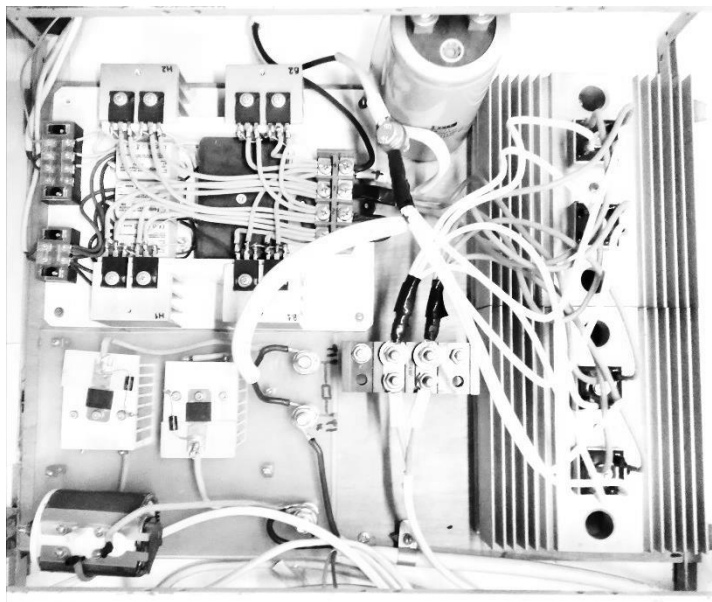


Рис. 4.2. Світлина формувача імпульсів та його блоку живлення.

Магнітопровід був виготовлений із заліза у вигляді брусків розмірами $14 \times 14 \times 180 \text{ мм}^3$. В якості джерела магнітного поля були використані магніти зі сплаву неодим-залізо-бор (NdFeB) із намагніченістю N42 розмірами $15 \times 15 \times 60 \text{ мм}^3$. За допомогою магнітометра НМ-88А був виміряний розподіл магнітного поля в середині ростового капіляру ростової комірки – рис. 4.3.

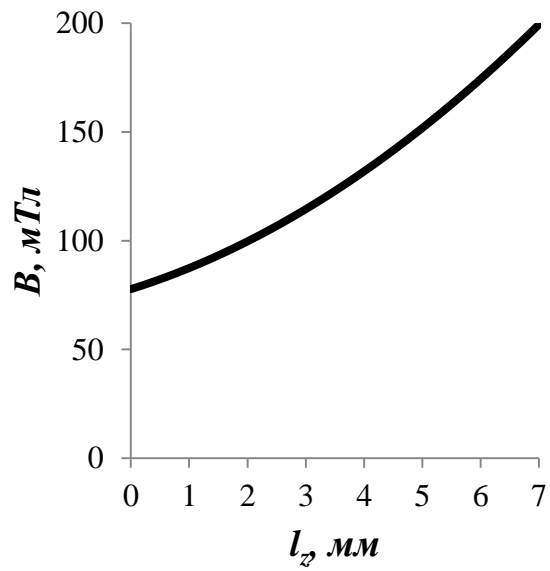


Рис. 4.3. Розподіл магнітного поля в середині ростового капіляру ростової комірки.

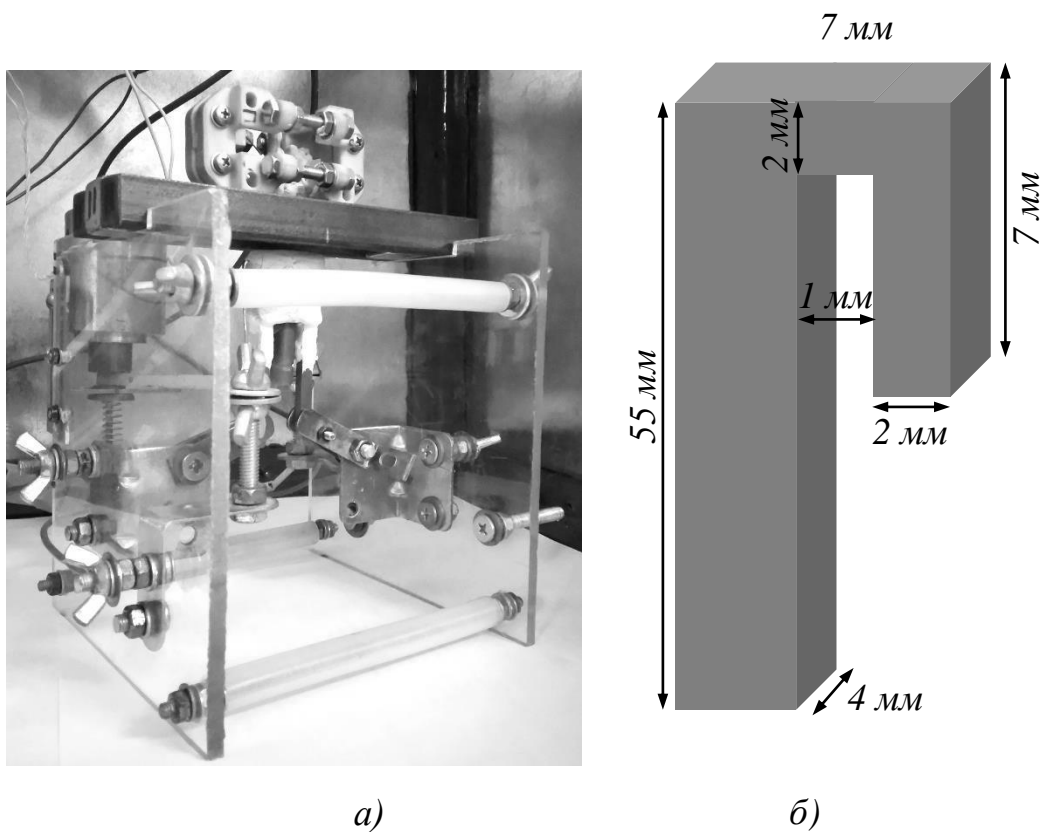


Рис. 4.4. Світлина ростової комірки установки СРФЕ (а) та геометричні розміри електродів (б).

Ростова комірка для скануючої РФЕ, світлина якої представлена на рис. 4.4 а) мала розміри контейнеру для гомогенізації $\varnothing 10\text{мм} \times 15\text{мм}$, ростового капіляру – $4 \times 4 \times 7 \text{ мм}^3$. Електроди були виготовлені з Ti – рис. 4.4 б).

Керування нагрівачем ростової комірки здійснювалося за допомогою ЛАТР 220В 9А.

Контроль температури здійснювався за допомогою хромель-алюмелевої термопари.

Нагрівач підкладки мав розміри $4\text{мм} \times 4\text{мм} \times 12\text{мм}$ (не покрита нагрівачем частина під час вирощування) і був виготовлений із неіржавіючої сталі, для уникнення викривлення магнітного поля.

Керування нагрівачем підкладки здійснювалося за допомогою імпульсного блоку живлення (S-120-12) на 120Вт 12В.

Керування положенням поршня здійснювалося за допомогою електромагніту. У відкритому положенні електромагніту поршень знаходився в крайньому нижньому положенні (рис. 2.2). При подачі живлення на електромагніт поршень переходить у крайнє верхнє положення. У цьому положенні розчин-розплав проштовхується у ростовий капіляр ростової комірки з контейнеру для гомогенізації. Блок керування поршнем можна побачити на рис.4.4 а), а схему живлення його електромагніту у Додатку І.

Розроблений та виготовлений тримач підкладки, призначений для сканування поверхнею підкладки ростового капіляру ростової комірки установки СРФЕ. Пристрій складається із двокоординатного столика та блоку керування двигунами столика Додаток К. Керування положенням столика здійснюється за допомогою комп'ютера через LPT-порт, який з'єднаний із блоком керування двигунами столика, який з'єднаний із біполярними кроковими двигунами столика. Схема керування біполярними двигунами зібрана на основі драйверу L293D. Для захисту LPT-порту комп'ютера були використані мікросхеми KP580BA87. Опори: R1-R4=6 Ом, R5,R7=5 Ом, R6,R8=12 Ом, R9-R20=100 Ом. Вибір опорів R1-R8

продиктований завданням обмеження по струму крізь біполярні крокові двигуни не більше 0.6 А при живленні 12 В. Конденсатори: C1,C2,C4,C6=0.15 мкФ, C3,C5=1.0 мкФ. Код програми курування сигналами LPT-порту написаний у Delphi 7 із використанням inport32.dll і наведений у Додатку Л.

4.2. Гетеропереходи GaAs/Ge та GaP/Ge.

Інтерес до отримання гетероструктур, шари яких відрізняються за сталими ґратки і кристалохімічними властивостями продиктований їх використанням у приладах сучасної електроніки та оптоелектроніки [87-94]. Наприклад, використанням у лазерах [90], високоефективних ФЕП [91,92], що дає розширення діапазону їх фоточутливості та у штучних підкладках [93], що дозволяє покращити властивості приладів [94].

Для дослідження можливості вирощування методом СРФЕ гетероструктур, із розбіжностями за сталою ґратки і кристалохімічними властивостями, було обрано наступні гетероструктури: підкладка GaP – шар Ge через їх сильне розузгодження – 3.7% та гетероструктуру підкладка GaAs – шар Ge через їх збіг за сталою ґратки і майже однаковими коефіцієнтами термічного розширення.

Дослідження гетероструктури GaAs/Ge почалися ще у 1960-х роках і на наш час вона є достатньо вивченою. Але, цікавість до цієї гетероструктури обумовлена тим, що вона характеризується поєднанням просторової симетрії ґраток, а також має гарне узгодження по довжині зв'язку на границі двох матеріалів. Саме це дозволяє використовувати гетероструктуру GaAs/Ge у сучасних високоефективних ФЕП. Серед найбільш ефективних ФЕП є каскадні, що виготовляються на основі гетероструктур III-V і їх твердих розчинів [91,95,96]. Як правило, нижнім каскадом таких ФЕП є гетероструктура GaAs/Ge.

Вивченню гетероепітаксійних шарів Ge вирощених з рідинної фази присвячено багато робіт [28, 56, 97-99]. При епітаксії на GaAs у [28]

показано, що зазвичай утворюється перехідна область GaAs-Ge у вигляді GaAs сильно легovanого Ge та Ge сильно легovanого As. Це пояснюється взаємодифузією матеріалів гетеропереходу. За для уникнення цього пропонується проводити процес вирощування при низьких температурах $<500^{\circ}\text{C}$, коли As у Ga має незначну розчинність. Також пропонується зменшення часу витримки підкладки в контактi з розчином-розплавом та використання домішок з малим коефіцієнтом дифузії.

У [98] було досліджено, що в гетероструктурах виникали різноманітні дефекти, пов'язані із взаємним легуванням матеріалів. Однак було показано, що використання різних орієнтацій підкладок і методів епітаксійного вирощування суттєво знижує кількість дефектів у подібних структурах, що дає можливість використання Ge підкладок для вирощування лазерних структур на основі GaAs і використання гетеропари Ge/GaAs в ефективних фотовольтаїчних елементах. Все це вказує на те, що кристалічна якість гетеропари Ge/GaAs може бути достатньою для оптичного використання, зокрема для створення ефективного випромінювача на її основі.

Також, при отриманні гетеропереходів методом РФЕ виникає можливість утворення проміжкових фаз поблизу границі розділу, а також області змінного по товщині складу[28,97];

Наступний чинник, що слід враховувати, є порушення кристалічної структури епітаксійного шару через різницю у параметрах ґратки та/або коефіцієнтів лінійного розширення та/або кристалохімічних властивостей [28,97].

Навіть у тих випадках, коли матеріали мають однакові постійні ґратки при кімнатній температурі, розузгодження ґраток може виникати при більш високій температурі через відмінності коефіцієнтів термічного розширення [97]. Це означає, що під час охолодження можуть бути утворені дислокації. В окремих випадках, термічна невідповідність може навіть призвести до утворення тріщин або до відшаровування вирощеного епітаксійного шару.

Проте, згідно [97] для системи Ge-GaAs з термічною невідповідністю біля $5 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ зазначених ефектів не було помічено.

Ступінь досконалості і кристалічна структура вирощеного шару сильно залежить від узгодження постійних ґраток двох матеріалів [97]. Розузгодження за постійними ґратки, яке є невідворотним для більшості гетеропереходів, можуть створювати напруження на границі розділу. Ван-дер-Мерве показав, що вказані напруження можуть бути ослаблені за рахунок утворення дислокацій невідповідності.

Застосування РФЕ для отримання гетероструктур із значною невідповідністю ґраток є важкою задачею [1]. Як правило, РФЕ обмежується вирощуванням епітаксійного шару з відносною невідповідністю ґратки менше 1% між епітаксійним шаром і підкладкою. Часто є важким або проблематичним викликати термодинамічну рушійну силу для росту з рідинної фази, яка є достатньою щоб подолати енергетичний бар'єр, пов'язаний із зародженням невідповідної решітки шару на підкладці. Необхідні високі пересичення можуть призвести до гомогенного зародкоутворення в об'ємі розчину-розплаву. Навіть якщо можна уникнути гомогенного зародкоутворення, високі пересичення сприяють тривимірному дискретному зародженню та коалесценції дискретного ядра, що утворюють суцільний шар, що призводить до дефектів. Окрім того, для багатьох пар гетероструктур існує значна нерівновага між розплавом і відкритою твердою фазою (тобто підкладка або шар, вирощений на попередньому етапі), така, що виникає значне розчинення підкладки або шару при контакті з розплавом. Обмеження щодо вирощування гетероструктур становлять один з основних недоліків техніки РФЕ щодо МВЕ та МOCVD. Таким чином, РФЕ гетероструктур порушує безліч питань, багато з яких пов'язані з явищами, що обмежують придатність РФЕ для створення ряду типів гетероструктур, або інакше обмежують різкість гетерограниці. Майже неминуче, гетерограниця між розчиним-розплавом і підкладкою виявляє термодинамічну нестійкість, і це призводить до потенційного розчинення підкладки, що, в свою чергу,

змінює склад розчину-розплаву в районі підкладки. Такі складні явища, як розчинення підкладки, твердофазна дифузія компонентів підкладки та рідиннофазна дифузія компонентів розплаву, формування перехідних шарів, ефекти невідповідності ґратки тощо, що відбуваються під час гетероепітаксії з рідинної фази є достатньо вивченими [1].

Отримати гетероструктури, шари яких відрізняються за сталими ґратки і кристалохімічними властивостями, можна двома способами. Перший спосіб полягає в послідовному вирощуванні градієнтних за складом шарів, де стала ґратки змінюється від підкладки до шару [100-102]. Другий спосіб полягає у вирощуванні в умовах близького до граничного пересичення розчину-розплаву [33]. Останній досягається за рахунок надшвидкісного охолодження розчину-розплаву і, відповідно, великої швидкості росту.

Новий розроблений метод СРФЕ характерний тим, що в ньому використовується короткочасний контакт охолодженої підкладки з розчином-розплавом. Це дозволяє створити умови для швидкого охолодження розчину-розплаву поблизу фронту кристалізації і, відповідно, створити умови миттєвої кристалізації епітаксійного шару, без розчинення попередньо вирощених шарів або підкладки. Додатково, короткочасний контакт підкладки з розчином-розплавом буде зменшувати взаємодифузійні потоки компонентів гетероструктури та дифузію компонентів розчину-розплаву у гетероструктуру. Це, в свою чергу, дозволить створити різку гетерограницю без проміжкових фаз. Початкове переохолодження підкладки відносно розчину-розплаву має дозволити викликати достатню термодинамічну рушійну силу для росту з рідинної фази, щоб подолати енергетичний бар'єр, пов'язаний із зародженням невідповідної решітки шару на підкладці.

Вибір розчинника. Згідно [1], властивостями ідеального розчинника для РФЕ є:

- низька температура плавлення, щоб утворити рідкий розчин, що містить значну кількість розчиненої речовини при температурах менше температури плавлення речовини, що вирощується;

- значна розчинність речовини, що вирощується, при температурі вирощування. (мінімізація температури вирощування);
- відсутність утворення сполук з матеріалом, що осаджується, (наприклад, силіцидів металів), особливо сполук, які можуть осідати разом з осаджуваним матеріалом;
- доступний з високою чистотою (можливо, принаймні 99,99%) та з низькою вартістю (<1 \$/2);
- здатний достатньо змочити підкладку;
- низька летючість при найвищих температурах епітаксії;
- в'язкість у діапазоні 1-10 МПа·с;
- низька реакційна здатність з матеріалом контейнеру касети/комірки;
- низька токсичність;
- низька тенденція просочуватися або виповзати з контейнеру касети/комірки при епітаксії;
- легкість відділення або видалення з вирощеного кристалу фізичними або хімічними засобами;
- низька розчинність розчинника у твердому матеріалі, що осаджується, або, як альтернатива, включення атомів розчинника в кристал контрольованим способом для здійснення легування, або ж є електрично нейтральною домішкою (тобто не діє як домішка, центр рекомбінації, або пастка носія, ані суттєво погіршує рухливість носія).

Метали у рідинному стані є найкращими розчинниками, для вирощування напівпровідників з розчинів, і задовольняють всім або принаймні більшості із вищезазначених критеріїв. До металевих розчинників, які успішно застосовуються для РФЕ або вирощування об'ємних кристалів, належать: алюміній, сурма, вісмут, галій, золота, індію, свинець, олово, цинк. Діапазон вибору розчинників можна розширити за допомогою сплавів: мідно-алюмінієвого, галій-алюмінієвого, золото-вісмут, галій-індій, золото-

свинець, талій-олово, олово-алюміній, олово-мідь-алюміній, олово-свинець, тощо. Розчинність Ge в різних металах наведена у [28,65,66].

Тому, в якості розчинника Ge був обраний Ga, через достатньо велику розчинність Ge в Ga (рис.4.5). До того ж, Ga є легкоплавким металом – температура плавлення 29.8°C , а отже, і легко знімається у гарячій воді. Також, Ga добре розчиняється у соляній кислоті. При цьому, Ge не реагує із концентрованими соляною та сірчаною кислотами, а GaAs не реагує тільки із концентрованою сірчаною кислотою [56]. GaP, в свою чергу, не реагує із концентрованими соляною, сірчаною та азотною кислотами.

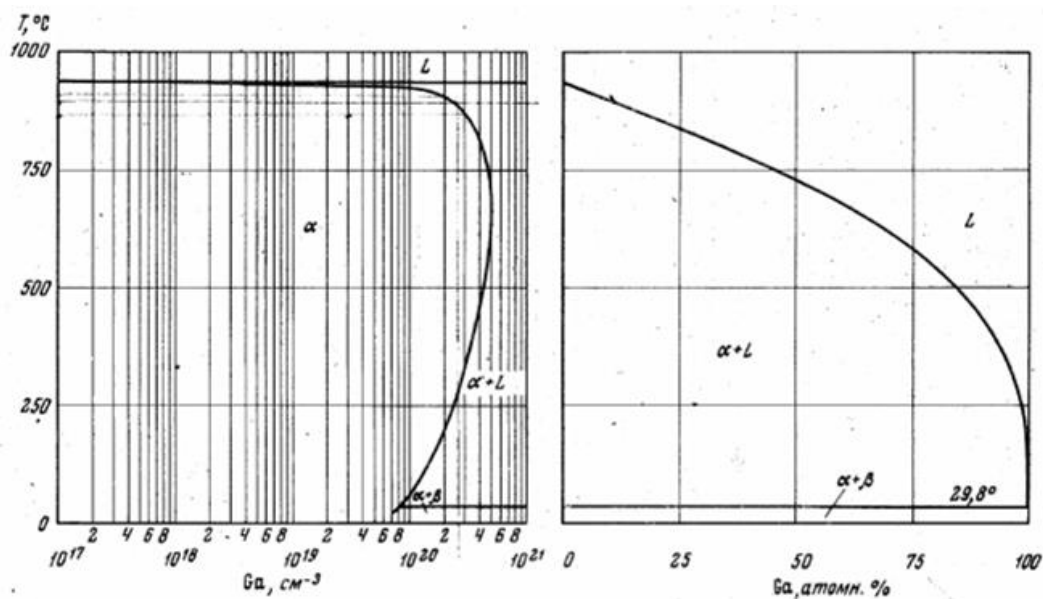


Рис. 4.5. Фазова діаграма системи Ga-Ge [66].

Все вищезазначене говорить про те, що залишки Ga легко можна знімати з поверхні епітаксійного шару Ge та з поверхні підкладок GaAs та GaP. Ga не утворює сполук з Ge, є доступним і достатньо легко змочує підкладки GaAs та GaP. Ga та Ge мають низьку летючість при 500°C . Також, Ga має низьку розчинність у твердих Ge, GaAs та GaP при 500°C та низьку реакційну здатність з матеріалами ростової комірки.

У СРФЕ для змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву використовується струм крізь розчин-розплав. Як результат, у розчині-розплаві буде відбуватися електроміграція розчинених компонентів

[84]. Молекулярний механізм електроміграції обумовлений дією на іон, розчиненого компоненту у рідкому металі, двох сил, кожна з яких пропорційна величині електричного поля. Одна з них визначається власним зарядом іону, рівному числу електронів, які віддані атомом у зону провідності, і завжди направлена до катоду. Друга складова діючих на іон сил викликана розсіюванням іоном електронів провідності і передачею іону імпульсу електрона в кожному акті розсіювання. Ця сила (електронний вітер) завжди направлена до аноду. Як наслідок, результуюча сила може мати будь який напрямок. Для зручності, результуючу силу, що діє на іон в електричному полі, визначають через ефективний заряд. Якщо ефективний заряд від'ємний, то іон рухається до аноду.

Згідно даних [1, 84] електроміграція позитивно заряджених іонів Ge в Ga відбувається до аноду. Рухливість μ Ge в Ga, у свою чергу, можна оцінити за допомогою рівняння Ейнштейна – Нернста:

$$\mu = \frac{D_l q}{k_b T} Z_{ef}, \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}) \quad (4.111)$$

де Z_{ef} – ефективний заряд іону Ge [84]; q – заряд електрону, Кл.

4.3. Контактний шар Al/SnAl до Si.

Нанесення металевої плівки на поверхню напівпровідників широко використовується для створення омичних контактів у приладах сучасної електроніки та оптоелектроніки. На сьогодні, основними методами нанесення контактної сітки є методи термічного випаровування, іонного розпилення та хімічне осадження з газової фази (парогазової суміші) [103-105].

Нажаль, на сьогодні не відомі роботи по нанесення омичних контактних металевих плівок методами осадження з рідинної фази. Адже, у порівнянні із зазначеними вище методами, методи отримання епітаксійних плівок з рідинної фази є найбільш дешевими, простими, а відтак і доступним для широкого застосування [106,107].

Однією з особливостей методу СРФЕ є можливість сегментарного отримання епітаксійних плівок на поверхні напівпровідникової пластини. Тому в роботі буде розглянута можливість отримання омічних металевих плівок до напівпровідникової пластини новим розробленим методом.

Контакт є омічним, якщо на ньому не виникає інжекції і є лінійна залежність струму від напруги при будь якій полярності [56 с.163]. На практиці контакт вважають омічним, якщо падіння напруги на ньому при будь якій полярності набагато менше напруги на пристрої і, відповідно, суттєво не впливає на його характеристики. Тому при малому падінні напруги на контакті фактична лінійність ВАХ контакту не є суттєвою.

Є три основних шляхи отримання омічного контакту. Перший полягає у виборі металу з таким положенням рівня Фермі, щоб бар'єр для термічно збуджених струмів був малий. Якщо метал приведений у щільний контакт з напівпровідником, то тип електричного бар'єру, що виникає, залежить від різниці робіт виходу металу A_M та напівпровідника A_H . Для того, щоб контакт металу із напівпровідником n типу був омічним, величина A_M має бути менше A_H . І навпаки, для напівпровідника p типу A_M має бути більше A_H . Однак, через вплив станів на границі розділу висота бар'єру залишається майже однаковою для усіх металів. Тому омічні контакти для більшості напівпровідників не можна отримати на основі підбору робіт виходу [56 с. 187].

Другим шляхом є сильне легування напівпровідника поблизу переходу. Ця сильно легована область має бути того самого типу провідності, що і напівпровідник до якого створюється омічний контакт. Між металом і сильно легованою поверхневою областю напівпровідника існує бар'єр. Але, оскільки поверхнева область є сильно легованою, то збіднений шар поблизу бар'єра є достатньо тонким настільки, що може мати місце квантовомеханічне тунелювання. Таким чином, бар'єр стає прозорим, і за для пропускання струму крізь контакт потрібні малі напруги.

Третій шлях полягає у введенні багаточисленних центрів рекомбінації в область напівпровідника, що прилягає до границі розділу так, що на всій границі розділу виникає термодинамічна рівновага. Цей рекомбінаційний, або порушений, шар може бути пов'язаний із пошкодженнями або з напруженнями на поверхні, що були створені або при шліфуванні, або введенням домішок, що є активними центрами рекомбінації. Осадження майже будь якого металу на таку пошкоджену поверхню призведе до створення гарного контакту, а процес вплавлення сам по собі може викликати напруження або ввести центри рекомбінації.

Для такого напівпровідника як Si проблема контактів є вивченою достатньо добре. Тому, для дослідження можливості отримання методом СРФЕ омічних металевих плівок до напівпровідника, був обраний саме цій матеріал.

Для планарних Si структур найбільш поширеним внаслідок простоти та технологічності є контакти з чистого Al [108 с.126, 109 с.61]. Наприклад, у дешевих сонячних елементах з монокристалічного Si, Al в якості омічного контакту вже досить тривалий час широко використовується [56, 110-113]. Наноситься він, як правило методами термічного випаровування або іонного розпилення. Сегментарне нанесення такого омічного контакту з рідинної фази, у підсумку, ще більше здешевило б вартість зазначених сонячних елементів.

При визначенні типу електричного бар'єру між Si та Al, виникає проблема пов'язана з експериментальним визначенням роботи виходу з Al [56 с.186]. Вимірювання дають значення від 2.98 до 4.36 eV. Щоб обійти цю проблему у довідниках наводять середнє значення роботи виходу з Al. Таким чином, теоретично виходить, що контакт Al з Si *n*-типу має бути омічним $A_{Al} < A_{Si}$ (3.74 eV < 4.01 eV).

Al є активним металом, що добре взаємодіє з Si та розкислює плівку SiO₂. Тому на малих площах (~1 мм²) можливим є отримання сплавних переходів при температурі, що не перевищує температуру плавлення Al.

перетворюючи її у n^+ -шар. Тоді концентрація Al виявляється недостатньою для утворення p -шару, а отже і $p-n$ перехід не утворюється. Якщо ж n -шар початково є сильно легованим, то у додатковому легуванні немає потреби.

Слід відмітити, що опір Al контакту на Si n -типу на два порядки вище ніж на Si p -типу [109 с.61]. Тому іноді для отримання омічного контакту на Si n -типу використовують складні багат шарові композиції з шарів металів, що чергуються. До того ж, на відкритому повітрі тонка алюмінієва плівка миттєво окислюється, що ускладнює подальше її омічне з'єднання з іншими елементами та пристроями. Саме тому вже тривалий час, тонкі омічні шари Al для Si ФЕП покривають об'ємним шаром Sn одразу після нанесення Al, в одному технологічному процесі. Тому, в якості омічної багат шарової композиції до Si була обрана гетерокомпозиція Al/SnAl. До того ж, Sn і Al добре розчиняється один в одному не утворюючи твердих розчинів і інших фаз.

4.4. Результати моделювання.

Для визначення технологічних режимів епітаксії методом СРФЕ при використанні вільної і примусової конвекції, а також додаткового нагрівача підкладки, в роботі було використане моделювання процесів тепло- і масопередачі. Ці процеси описуються диференційними рівняннями в часткових похідних параболічного типу. Для розв'язку цих рівнянь використовувався стандартний при моделюванні динамічних систем чисельний метод скінченних різниць [115-117]. При розрахунку проводилася дискретизація структури за простором. Завдяки тому, що структура складається з різнорідних матеріалів, використовувалася неоднорідна просторова дискретизація, причому крок дискретизації залежав від термічних параметрів матеріалу елемента.

Для моделювання теплопередачі система диференційних рівнянь у часткових похідних разом з крайовими і початковими умовами замінювалася скінченнорізницевиими їх аналогами, і вихідна система замінювалася

системою лінійних алгебраїчних рівнянь (СЛАР). Побудова СЛАР проводилася за явною схемою [115-117]. Отримана СЛАР є стійкою за умови [115,117]:

$$\tau_i = \frac{h_i^2}{6 \cdot a_i} \quad (4.1)$$

де τ_i , h_i , a_i – крок дискретизації за часом, крок дискретизації за простором та коефіцієнт теплопровідності в i -му елементі, відповідно.

Дискретизація простору проводилася таким чином, щоб величина τ_i була однаковою для всіх елементів, тобто $h_i = h_j (a_j/a_i)^{0.5}$. Вибір кроків дискретизації проводився таким чином, щоб кожен елемент системи містив не менше трьох просторових кроків.

Одночасно з задачею теплопередачі розв'язувалася задача масопередачі в системі, в якій враховувалася зміна температурного поля в часі. Можливість їх одночасного розв'язання забезпечувалася однаковою дискретизацією за часом та дотриманням умов стійкості. У задачі масопередачі крок дискретизації за простором розраховувався з рівняння:

$$h = (6 \cdot D_l \cdot \tau)^{0.5} \quad (4.2)$$

Для розв'язування задач тепло- і, відповідно масопередачі була розв'язана задача розподілення струму в ростовому капілярі ростової комірки при використанні електродів особливої форми. Рівняння Пуассона для скалярного електричного потенціалу (рівняння Лапласа) замінене скінченнорізницеvim аналогом немає залежності кроків дискретизації за часом від кроків дискретизації за простором. Тому, для зручності, ці кроки були взяті по задачі теплопровідності.

Для проведення моделювання був розроблений алгоритм та створені програми розрахунку в середовищі програмування Maple 2017. Для методу СРФЕ вхідними даними були геометричні розміри та теплофізичні параметри елементів системи, а вихідними – залежність температури на фронті кристалізації та товщини епітаксійного шару від часу процесу, а також

струми необхідні для змочування підкладки та її очищення за допомогою сили Ампера (рис.4.7).

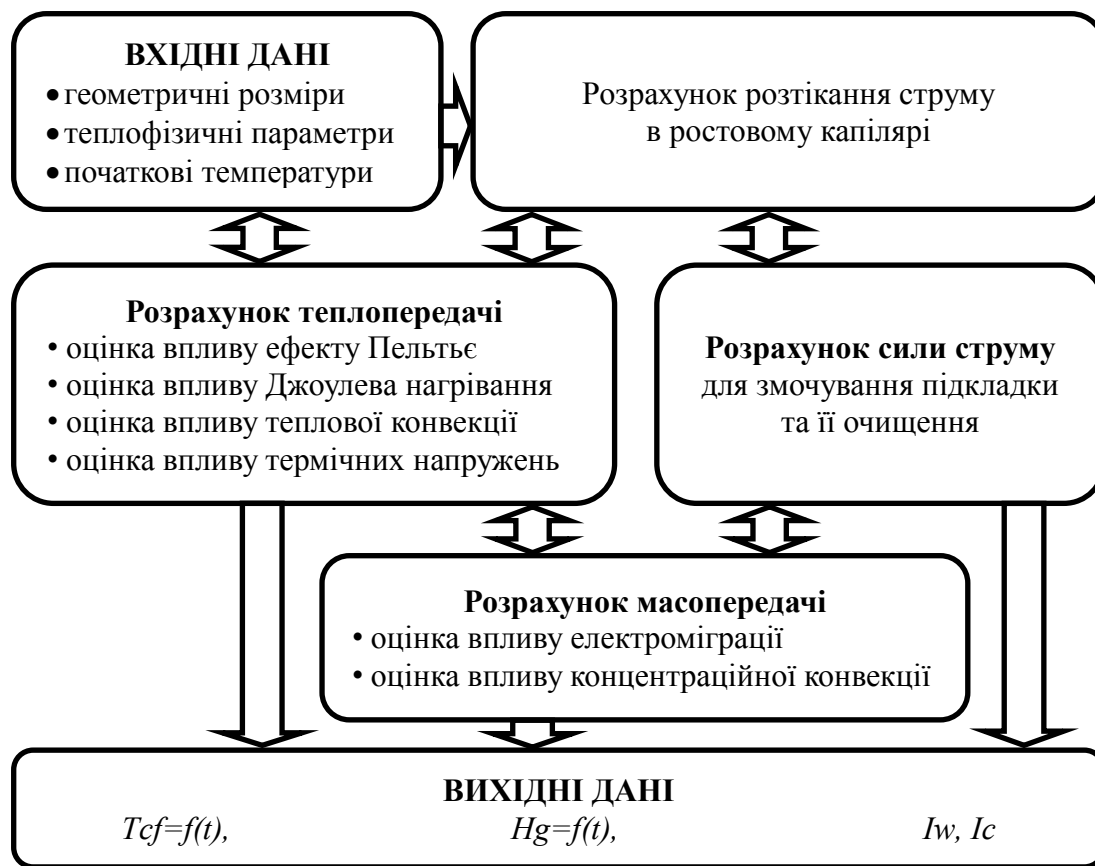


Рис. 4.7. Блок-схема розрахунків.

4.4.1. Змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення.

Розраховані значення загального струму крізь Ga-Ge та Sn-Al розчини-розплави, які необхідні для змочування напівпровідникової підкладки та її очищення.

Для змочування підкладки та її очищення Ga-Ge розчином-розплавом, згідно рис. 3.3 а) необхідно подати: $11A < I_w \leq 39A$ та $I_c \geq 17A$, відповідно. Слід сказати, що отримані значення струму розраховані для вищезазначених розмірів ростового капіляру ростової комірки, температурі вирощування $500^\circ C$ та індукції магнітного поля рис.4.3. Розподілення струму по висоті розчину-розплаву (вісь OZ) у ростовому капілярі ростової комірки показано на рис. 4.8 а). Розрахунок показав слабку зміну струму уздовж осі OY. Це викликано розтіканням струму в підкладку рис. 4.8 б). Градієнтне

розподілення по висоті розчину-розплаву (вісь OZ), а також і в підкладці, виникає завдяки особливій формі електродів ростової комірки – рис. 2.2. Як результат, максимальний струм і максимальне магнітне поле будуть саме на фронті кристалізації, де має відбуватися очищення підкладки від розчину-розплаву. Додатково, це дозволить зменшити "небажане" Джоулеве нагрівання нижньої частини розчину-розплаву.

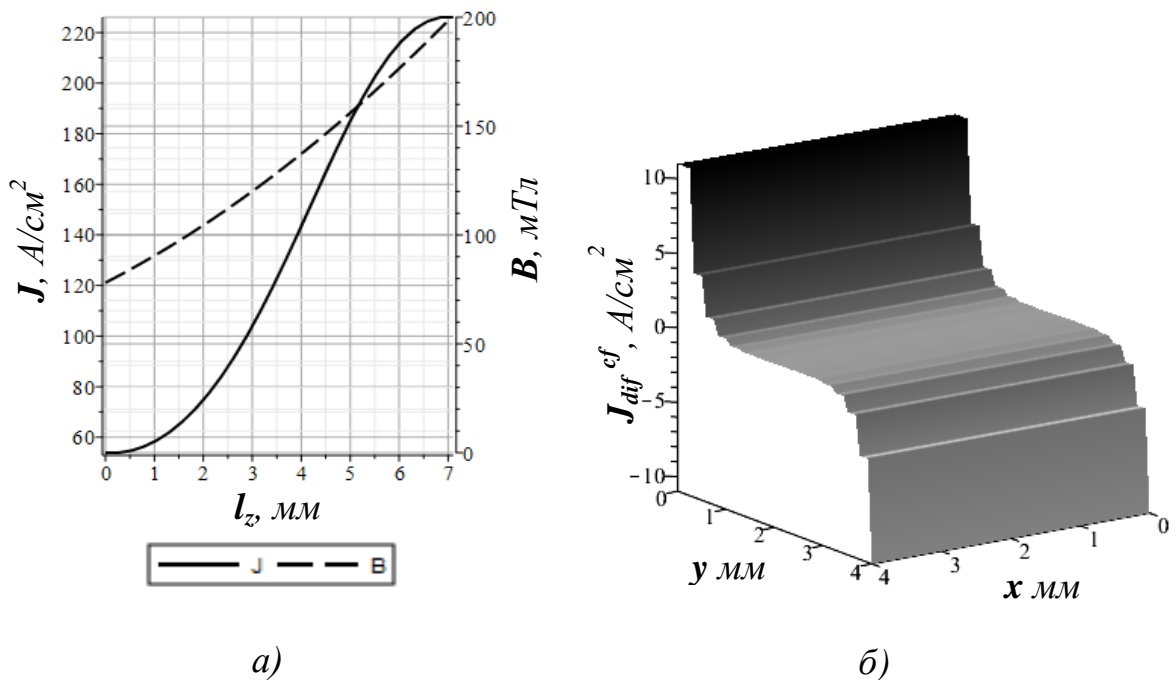


Рис. 4.8. Розподілення щільності струму і індукції магнітного поля по висоті Ga-Ge розчину-розплаву в центрі (а) та розподілення дифузійної складової щільності струму на границі підкладка – розчин-розплав (б).

Для дослідження можливості нанесення омичних контактів до напівпровідникової пластини, що озвучена в розділі 3.3, окремо, був виготовлений більш широкий уздовж осі OY ростовий капіляр ростової комірки: $4 \times 5 \times 7$ мм³.

Результати розрахунку загального струму крізь більш широку ростову комірку для змочування пластини Sn-Al розчином-розплавом крізь вузькі щілини показують, що складова $\vec{F}_{cap} + \vec{F}_g$ є більшою за $\vec{F}_g + \vec{F}_c$. Це означає, що маска має щільно прилягати до ростової комірки за для уникнення виливання розчину-розплаву на зовні. Величина I_w , при цьому, має бути

більшою за 31 А. Загальний струм крізь ростову комірку для очищення пластини від розчину розплаву має бути $I_c > 7A$. Мале, в порівнянні зі струмом для змочування, можна пояснити суттєвим внеском сили тяжіння. У розрахунку вважалося, що розміри однієї щілини в масці мають розміри $1.1 \times 3.8 \text{ мм}^2$.

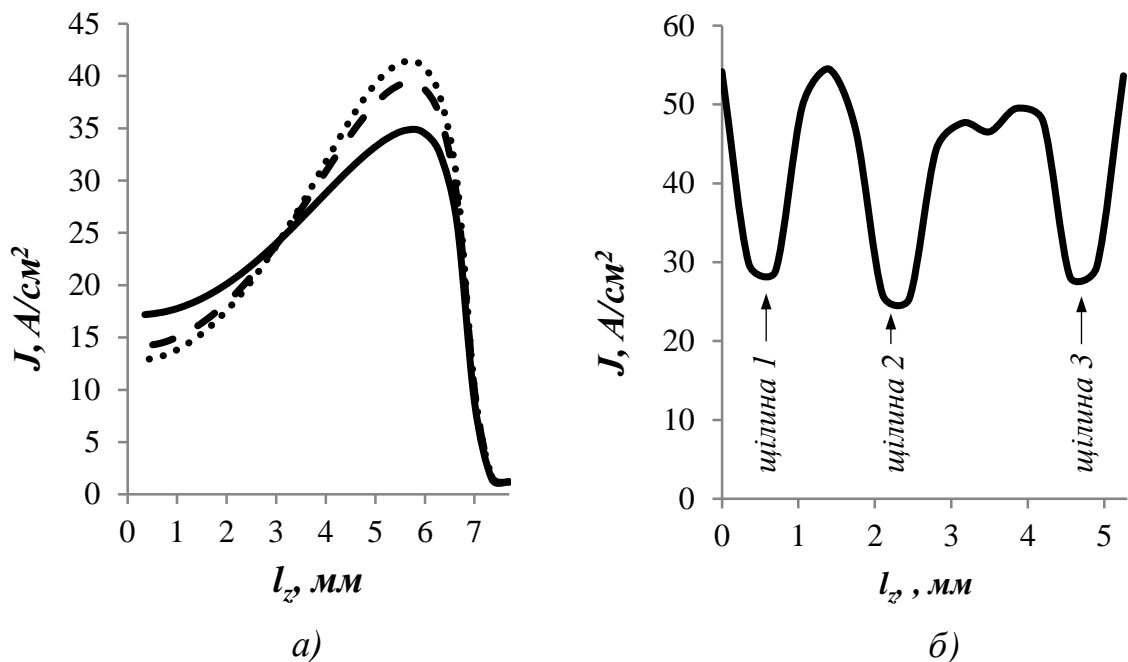


Рис. 4.9. Розподіл щільності струму по висоті Sn-Al розчину-розплаву (..... – навпроти першої щілини, ——— – другої та - - - – третьої) (а) та розподіл щільності струму по ширині розчину-розплаву на межі з маскою (б).

Розрив розчину-розплаву під дією сили Ампера відбудеться там, де прикладена на розрив сила буде максимальною. З рис. 4.9. а) видно, що розрив відбудеться в середині самого розчину-розплаву, на відстані біля 1 mm від фронту контакту.

З рис. 4.9 б) видно, що сила Ампера буде більшою в проміжках між щілинами. Це легко можна пояснити розтіканням струму в розчин-розплав у щілинах. Отже розчин-розплав має легше зніматися з маски і залишатися у щілинах. В принципі, що і треба. Таким чином, на поверхні пластини має

залишитися достатньо товстий шар розчину-розплаву, що був зосереджений у щілинах.

4.4.2. Тепло- та масопередача.

Проведене моделювання теплових процесів, у розробленій і виготовленій ростовій комірці, для теоретичної перевірки реалізації вимог до нового методу, а саме: наявності контрольованого та керованого температурного переохолодження на фронті кристалізації, із можливістю розчинення підкладки в розчині-розплаві на початку процесу вирощування та/або в процесі вирощування, можливості вирощування товстих епітаксійних шарів, а також можливості миттєвого припинення росту.

Моделювання проведене на прикладі вирощування:

- в умовах короткочасного контакту;
- в умовах градієнту температури;
- в умовах розбіжностей кристалохімічних параметрів матеріалів;
- а також на прикладі нанесення омічного контактного шару.

Вважалось, що для експериментальної перевірки працездатності запропонованого методу та запропонованої моделі достатньо вирощування одного сегменту на поверхні підкладки із розмірами ростового капіляру ростової комірки. Тобто однієї "точки" розмірами $4 \times 4 \text{ мм}^2$. Таким чином, загальні розміри підкладки теж можуть бути малими, наприклад $5 \times 5 \text{ мм}^2$ або більше.

Як зазначалося в розділі 3.5, використання способу тепловідведення від тильної сторони підкладки за допомогою природної (вільної) конвекції в методі СРФЕ можливе у випадку, коли кріплення утримувача підкладки знаходяться за геометричними межами ростової комірки. Оскільки це важко виконати для малих за розмірами підкладок, а також за для уникнення врахування у моделі тепловідведення від кріплень до підкладки, у виготовленій експериментальній ростовій комірці підкладка безпосередньо кріпиться на додатковій нагрівач підкладки. Звісно, це унеможлиблює

тепловідведення від тильної сторони підкладки за допомогою вільної (природної) та примусової (штучної) конвекції. Тому, ці способи тепловідведення від тильної сторони підкладки будуть розглянуті тільки теоретично. Розрахунки для експериментальних досліджень виконані для умови тепловідведення від тильної сторони підкладки через додатковий нагрівач підкладки.

Теоретична перевірка можливості вирощування епітаксійних шарів **в умовах короткочасного контакту** здійснювалася на прикладі моделювання вирощування гетероепітаксійних шарів Ge на підкладках GaAs та GaP з Ga-Ge розчину-розплаву. Також, одночасно, для зазначених гетероструктур перевірялася можливість вирощування суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів *в умовах розбіжностей їх сталих ґраток і кристалохімічних властивостей*.

Раніше було сказано, що в умовах близького до граничного пересичення розчину-розплаву можна отримати гетероструктури, шари яких відрізняються за сталими ґратки і кристалохімічними властивостями.

У попередньому розділі було показано, що основними параметрами методу СРФЕ, що дозволяють керувати температурно-часовим режимом росту, є початкові температури і розміри підкладки і розчину-розплаву в ростовому капілярі, умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час самого процесу. У свою чергу, керувати величиною тепловідведення від тильної сторони підкладки можна за допомогою додаткового нагрівача підкладки з її тильної сторони [22].

Основна ідея полягає в тому, що керуючи основними параметрами методу СРФЕ, можна створити умови близькі до граничного пересичення розчину-розплаву. Тобто, розрахувавши початкові температури при заданих розмірах підкладки і розчину-розплаву в ростовому капілярі, а також встановивши режим тепловідведення від тильної сторони підкладки, можна створити умови надшвидкісного охолодження розчину-розплаву і, відповідно, великої швидкості росту. Що, як раніше було сказано, дозволить

отримати гетероструктури, шари яких відрізняються за сталими ґратки і кристалохімічними властивостями.

Як зазначалося в попередньому розділі, в умовах надшвидкісного вирощування необхідно, щоб на початковому етапі росту швидкість росту епітаксійного шару w_1 була рівною або більшою за значення критерію морфологічної стійкості шару w_2 (формула (3.62)) при заданому переохолодженні на фронті кристалізації, але при цьому не досягала значення w_3 (формула (3.63)), за якого атоми, що кристалізуються, не встигають вбудовуватися до кристалічної ґратки.

Моделювання процесів тепло- та масопередачі для випадку використання додаткового нагрівача підкладки дозволило отримати часові залежності температури на фронті кристалізації та товщини осадженого шару та наведені на рис. 4.10. Розраховані значення швидкості росту шару w_1 , максимальної швидкості росту при якій не виникає концентраційного переохолодження w_2 та швидкість руху фронту кристалізації при нормальному рості w_3 наведені на рис. 4.11.

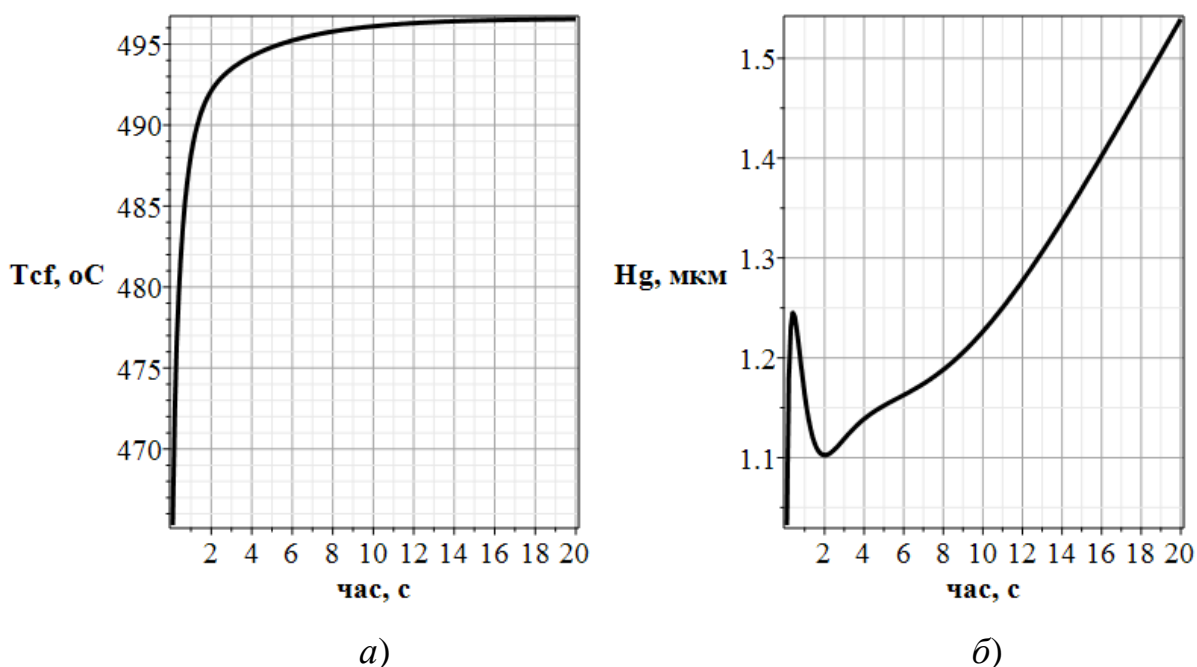


Рис. 4.10. Залежність температури на фронті кристалізації T_{cf} від часу (а), та залежність товщини осадженого шару H_g від часу (б).

З рис. 4.11 видно, що при довготривалому контакті підкладки з розчином-розплавом ріст шару, при використанні методу СРФЕ, має відбуватися в три етапи. На першому, початковому етапі росту (до 0.5 с) розрахункова швидкість росту w_1 є максимальною і значно перевищує критерій морфологічної стійкості w_2 рис. 4.11 а), але не перевищує w_3 рис. 4.11 б). На другому етапі (від 0.5 с до 2 с) відбувається розчинення частини вирощеного шару. Вочевидь, це пов'язано з перерозподілом у часі температури в системі розчин-розплав – підкладка – нагрівач підкладки. Розрахункова швидкість росту w_1 зрівнюється з w_2 , а потім стає від'ємною (розчинення). На третьому етапі (після 2 с) знову відбувається ріст шару, але спостерігається значне зменшення швидкості росту w_1 порівняно з першим етапом. Хоча w_1 знову стає більшим за w_2 . На всіх етапах w_1 не перевищує w_3 , а значить режим росту залишається дифузійним.

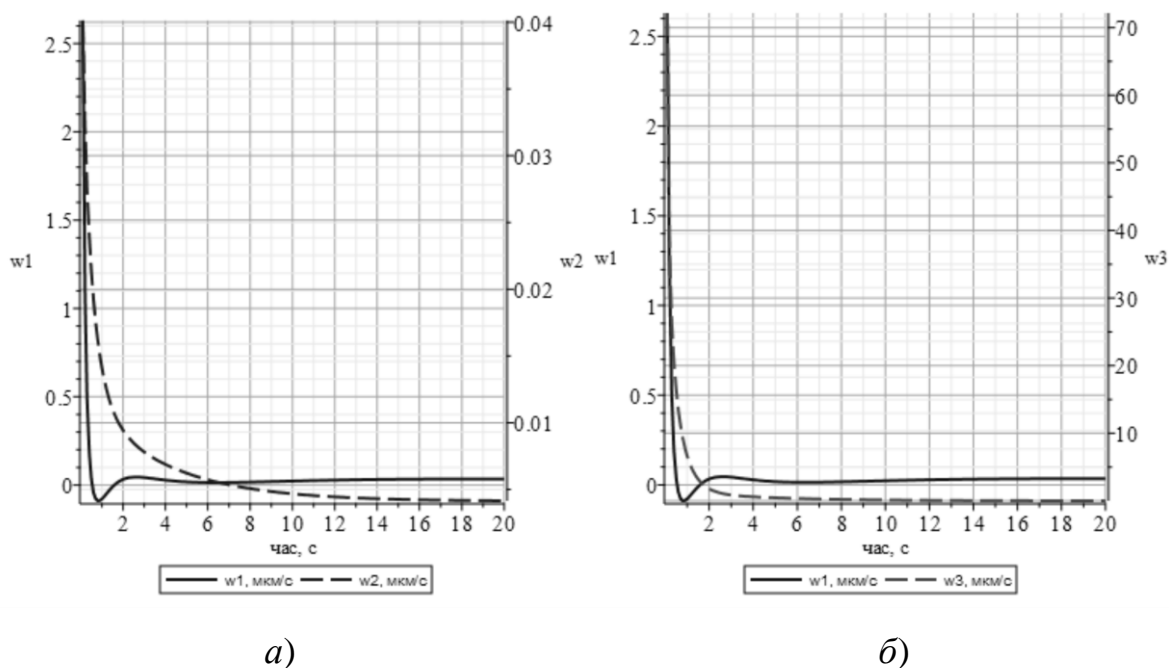


Рис. 4.11. Залежності швидкості росту шару w від часу.

Гетероепітаксійний шар, що вирощений з використанням третього етапу, тобто меншої швидкості росту на кінцевому етапі росту, має бути більш якісним.

Теоретична перевірка можливості вирощування товстих епітаксійних шарів здійснювалася на прикладі моделювання вирощування гетероепітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву в умовах градієнту температури.

Для розрахунку теплопередачі для гетеросистеми Ge/GaAs були прийняті наступні умови. У початковий момент часу вважалося, що розчин-розплав і охолоджена підкладка знаходяться при різних температурах, а розподілення температури по їх товщині є однорідним. Нагрівач підкладки має градієнтне початкове розподілення температури по висоті, а умови тепловідведення від його стінок відповідали вільній (природній) конвекції. Також вважалося, що під час вирощування температура в нижній частині розчину-розплаву дорівнює її початковій температурі, а температура верхньої границі нагрівача підкладки теж є сталою і дорівнює 800°C.

Коефіцієнт тепловіддачі α , для охолоджуваної ділянки нагрівача підкладки знаходився за умови тепловідведення вільною (природною) конвекцією.

Для розрахунків були використані значення параметрів, що наведені у Додатку М.

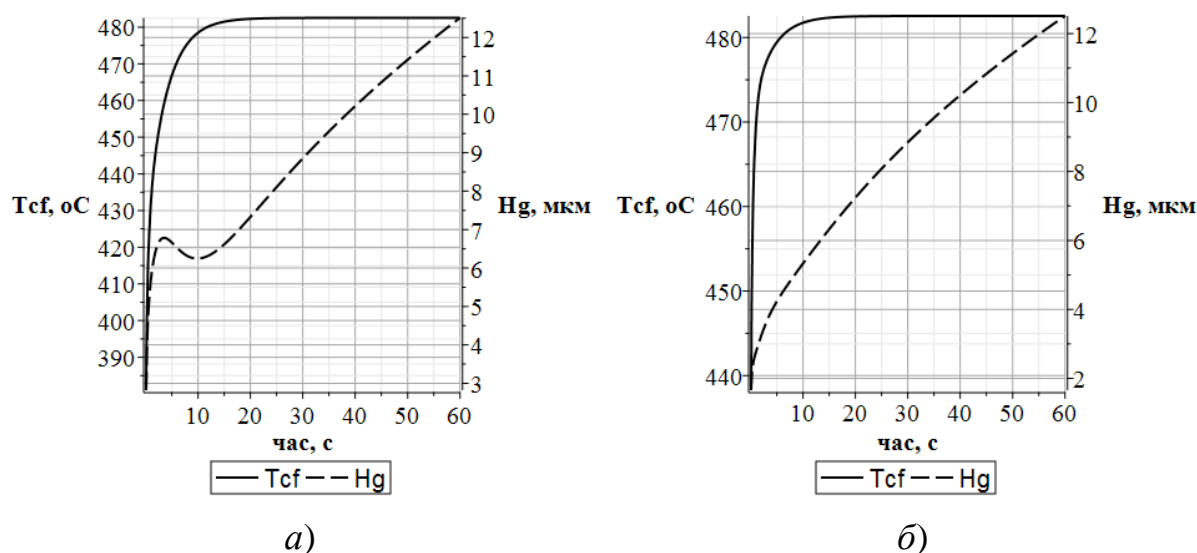


Рис. 4.12. Залежність температури на фронті кристалізації і товщини шару від часу, при (а) температурі робочої поверхні підкладки на момент контакту 270°C; (б) 370°C.

На відміну від короткочасного контакту (біля 1 с) при більш довготривалому контакті (більше 1 с) в методі СРФЕ на кривій росту з'являється ділянка від'ємного росту, тобто ділянка розчинення епітаксійного шару – рис. 4.12 а). Це при тому, що температура на фронті кристалізації менша за початкову температуру розчину-розплаву. Тобто є переохолодження розчину-розплаву. Вочевидь, це пов'язано з початковими умовами. Холодний кінець нагрівача підкладки приводиться у контакт з тильною стороною підкладки. Спочатку розчин-розплав охолоджується на певну глибину, а потім – прогрівається. За певних умов, як у випадку рис. 4.12 а), початкове охолодження розчину розплаву є надто великим, через що подальше нагрівання розчину-розплаву призводить до розчинення, а потім знову до росту епітаксійного шару. Для порівняння, був зроблений розрахунок для умов, коли температура робочої поверхні підкладки на момент контакту складала б на 100°C більше – рис. 4.12 б). Видно, що ділянка розчинення зникає. Таким чином, наявність ділянки розчинення пов'язана з величиною початкового охолодження (нагрівання) нагрівача підкладки.

Наявність цієї ділянки розчинення, також говорить про те, що в методі СРФЕ можна проводити процеси розчинення підкладки та/або шару на початку і в процесі вирощування. Очевидно, що керувати цим процесом можна за рахунок умов тепловідведення від нагрівача підкладки. Наприклад, за допомогою його обдування або за допомогою зміни положення його власного нагрівача.

Важливо, що з рис. 4.12 видно, що завдяки додатковому нагрівачу підкладки ріст епітаксійного шару відбувається як би в градієнті температури. Фронт кристалізації стає холоднішим за початкову температуру розчину-розплаву на певну величину миттєво. Причому, вже за ~ 15 с росту температура на фронті кристалізації стає сталою і меншою за початкову температуру розчину-розплаву. Тобто ріст відбувається вже у сталому в часі градієнті температури.

Тримати підкладку у такому стані можна доти, доки пересичення розчину-розплаву не буде знято. Обмежувати цей процес будуть тільки коефіцієнт взаємодифузії компонентів у розчині-розплаві при даній температурі та розміри самого розчину-розплаву в ростовому капілярі уздовж напрямку градієнта температури. Для ростової комірки з ростовим капіляром висотою 0.7 см, та типовому значенні коефіцієнту взаємодифузії $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с характеристичний час дифузії [72] складе ~ 2.7 год.

Отже, завдяки додатковому нагріву підкладки з її тильної сторони можна створити умови для вирощування товстих епітаксійних шарів у методі СРФЕ. Очевидно, що керуючи параметрами нагрівача підкладки на початку процесу вирощування та/або під час вирощування можна керувати зміною температури на фронті кристалізації.

Також, в умовах градієнту температури розглянуто можливість нанесення методом СРФЕ омічного контактного шару Al/SnAl на Si пластину.

При нанесенні з рідинної фази багатошарова плівка буде осаджуватися на поверхні напівпровідникової пластини в результаті зміщення фазової рівноваги через зниження температури. Наприклад, для системи Al-Sn при зниженні температури першим буде осаджуватися більш високотемпературний Al. Проте, для створення омічного контакту з напівпровідником необхідно, щоб метал частково дифундував у напівпровідникову пластину. Для цього проводять термообробку [108 с.126, 114]. Режим термообробки, або відпалення, складає 5 хвилин при температурі 550°C. Операція термообробки Al призводить до твердофазної реакції розчинення Si в Al. Для цієї операції необхідній тривалій у часі градієнт температури на фронті контакту. Металевий шар, що прилягає до напівпровідникової пластини повинен дифундувати в неї але при цьому, не розчиняти підкладку у розчині-розплаві. У роботі [22] ми показали, що в методі СРФЕ такий градієнт температури можна досягти при використанні додаткового нагрівача пластини з її тильної сторони.

Наступним важливим елементом, який треба врахувати, є те, що згідно фазової рівноваги Si-Al [70, 111], Si починає розчинюватися в Al вже при 577°C . Тому, за для уникнення розчинення матеріалу напівпровідникової пластини з подальшим його осадженням, процес нанесення контактного шару і його термообробку слід проводити при температурах нижче за 577°C .

Для зазначеного часу контакту розчину-розплаву з пластиною для структури Si/Al/SnAl проведений розрахунок теплопередачі згідно [21, 22]. Розрахунок товщини осадженого при зниженні температури Al не проводився, оскільки її величина немає принципового значення.

Моделювання температурно-часового режиму (рис. 4.13) нанесення Al/SnAl плівки методом СРФЕ з використанням додаткового нагрівача пластини показало, що для досягнення температури 550°C на фронті контакту необхідно, щоб початкова температура Sn-Al розчину-розплаву була 610°C .

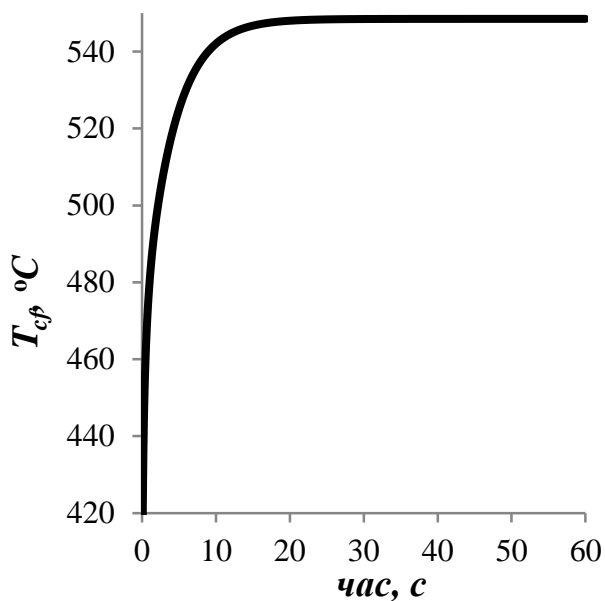


Рис. 4.13. Залежність температури на фронті контакту T_{cf} від часу.

З рис. 4.13 видно, що вже менш ніж за 30 с на фронті контакту спостерігається сталий у часі градієнт температури, який не перевищує температуру початку розчинення Si в Al.

Для дослідження ефектів, що виникають на краях підкладки було проведено моделювання росту шару Ge з Ga-Ge розчину-розплаву при використанні додаткового нагрівача підкладки з її тильної сторони.

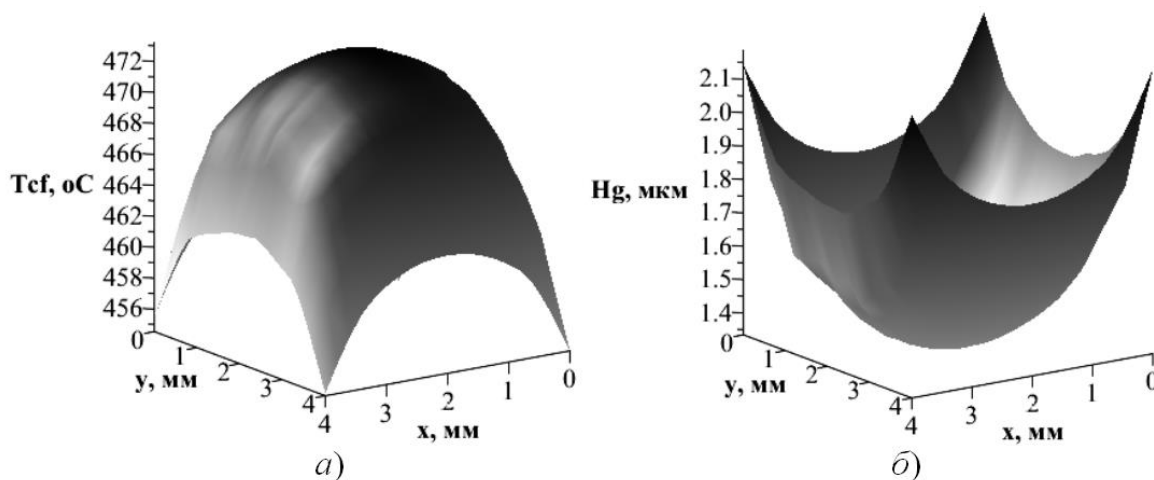


Рис. 4.14. Розподілення температури на фронті кристалізації (а) і товщини шару (б) по поверхні підкладки.

У напрямку проходження струму може відбуватися нелінійна і несиметрична відносно центру осі ОУ зміна температури на фронті кристалізації. Це пов'язано із двома факторами: розтіканням тепла по охолодженій підкладці та ефектом Пельтьє. Як можна побачити на рис. 4.14 а) результат дії ефекту Пельтьє практично відсутній – на границях області не спостерігається різниця температур. Зміна температури по осі ОХ може бути пов'язана тільки із розтіканням тепла в підкладку. З рис. 4.14 а) видно, що найбільший внесок у зміну температури на фронті кристалізації вносить саме розтікання тепла в охолоджену підкладку. Отриманий результат збігається з висновками, отриманими в роботі [21] при моделюванні росту тієї ж гетероструктури, але при тепловідведенні від тильної сторони підкладки вільною (природною) конвекцією.

Оцінимо розкид товщини шару по діаметру підкладки за рахунок ефекту Пельтьє. Діапазон щільності струмів для змочування підкладки та її очищенні від розчину-розплаву, згідно рис. 3.3. б) становить, приблизно, від 50 до 150 А. З рис. 3.4. знаходимо, що максимальна дифузійна складова

щільності струмів для низькоомних підкладок становить біля 30 A/cm^2 . По останній величині, з рис. 3.5. б) знаходимо, що розкид товщини шару по діаметру підкладки становитиме біля $20 \cdot 2 = 40 \text{ нм}$. Отже, якщо вважати що якісний епітаксійний шар повинен мати розкид товщини шару по діаметру підкладки не більше $1/10$ від загальної товщини шару, то при обраних розмірах ростового капіляру ростової комірки і температурі вирощування 500°C необхідно вирощувати епітаксійні шари товстіші за 400 нм .

У розрахунках вважалося, що змочування підкладки розчином-розплавом відбувалося за допомогою сили Ампера. Тобто крізь розчин-розплав і підкладку проходить струм, який викликає Джоулеве нагрівання. Оцінимо зміну товщини шару за рахунок Джоулевого нагрівання. З рис. 3.2 та рис. 3.3 а) видно, що при розмірах ростового капіляру ростової комірки $4 \times 4 \times 7 \text{ мм}^3$, для змочування підкладки необхідні струми біля $50\text{-}150 \text{ A/cm}^2$. Це буде відповідати перегріву розчину-розплаву на $0.004\text{-}0.035^\circ\text{C}$, що рівнозначно додатковому розчиненню епітаксійного шару лише на $0.1\text{-}1.1 \text{ нм}$ – рис. 3.6. Таким чином, Джоулеве нагрівання має не суттєвий вплив на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок і їм теж можна знехтувати.

У роботі [21] для виявлення впливу Джоулевого нагрівання на процес епітаксійного росту було проведено моделювання зі складовою Джоулевого нагрівання та без неї. Порівнявши результати отримано, що Джоулеве нагрівання дає внесок у зміну товщини епітаксійного шару біля $+0.7\%$. Очевидно, що складова Джоулевого нагрівання стає досить суттєвою при використанні великої маси розчину-розплаву, через що необхідно подавати великі струми для створення більшої сили Ампера для досягнення змочування підкладки розчином-розплавом. Також, суттєве збільшення сили струму крізь розчин-розплав буде призводити до того, що величина переохолодження на фронті кристалізації буде зменшуватися, аж до зникнення переохолодження і початку розчинення підкладки. Також, одночасно, збільшиться і внесок ефекту Пельтьє.

Оцінимо розкид товщини шару по діаметру підкладки за рахунок електроміграції. З рис. 3.11 в) видно, що при значеннях щільності струму 50-150 A/cm^2 для змочування підкладки рис. 3.3, для відповідних розмірів ростового капіляру рис. 3.2, складова електроміграції складає біля 1-4 nm і є суттєво меншою за дифузійну складову при максимально очікуваних переохолодженнях розчину-розплаву. Отже, складовою електроміграції теж можна знехтувати. Підтвердженням цьому є моделювання, проведене в [21] при $500^\circ C$ і розмірах ростового капіляру з Ga-Ge розчином-розплавом $3.9 \times 3.9 \times 7.1$ mm^3 . Очевидно, що такий результат пов'язаний із малою електричною рухливістю Ge в Ga та відносно дуже малим часом росту.

Визначимо час встановлення конвекційних потоків, що виникають за рахунок градієнту концентрації. Згідно рис. 3.10 цей час становить біля 2 $xв$. Тобто, за для уникнення виникнення конвекції в ростовому капілярі ростової комірки за рахунок градієнту концентрації, необхідно щоб час вирощування епітаксійного шару був менший за 2 $xв$.

Підсумовуючи, можна сказати, що розтікання тепла в охолоджену підкладку, дає внесок у зміну товщини епітаксійного шару по поверхні біля 30%. Внесок ефекту Пельтьє в загальний процес епітаксійного росту незначний – менше 1% зміни товщини епітаксійного шару по поверхні. На рис. 4.14 б) можна побачити загальну кінцеву картину росту, яка підтверджує вищесказане.

Слід зауважити, що моделювання проведене при розмірах нагрівача підкладки рівних розмірам ростового капіляру ростової комірки уздовж осей OX та OY. У разі збільшення розмірів нагрівача підкладки уздовж зазначених осей, очевидно, зменшиться градієнт температури по поверхні підкладки.

4.4.3. Остигання

Вивчення процесу припинення росту здійснювалася на прикладі моделювання остигання підкладки GaAs із тонким залишковим шаром Ga-Ge розчину-розплаву в умовах тепловідведення від фронтальної поверхні підкладки вільною (природною) та примусовою (штучною) конвекцією – рис.4.15 та 4.16.

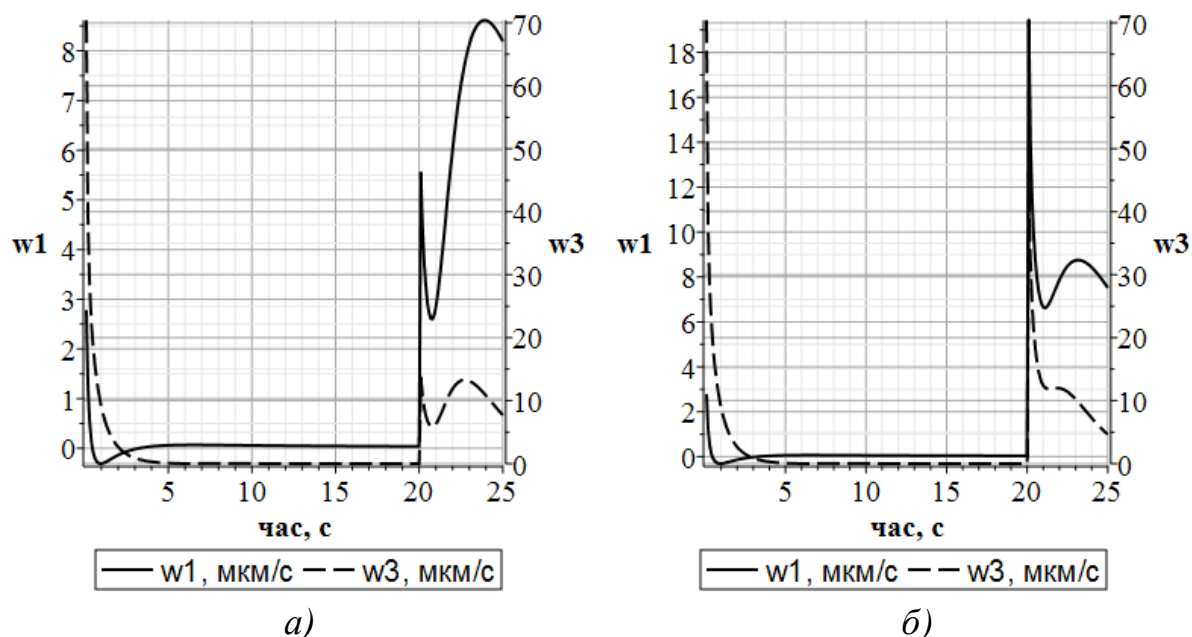


Рис. 4.15 Залежності швидкості росту шару w від часу при тепловідведенні вільною (а) та примусовою (б) конвекцією, відповідно.

(де w_1 – швидкість росту епітаксійного шару;

w_3 – максимальна швидкість, за якої атоми, що кристалізуються не встигають вбудовуватися до кристалічної ґратки).

З рис. 4.15 а) та б) видно, що на 20 с, коли припиняється контакт підкладки з розчином-розплавом, відбувається майже миттєва зміна режиму росту. Атоми речовини, що кристалізуються на підкладці починають не встигати вбудовуватися до кристалічної ґратки. У результаті відбувається гомогенне зародкоутворення і ріст кристалів у рідинній фазі. Цей момент можна вважати моментом припинення росту. Також, з рисунків видно, що

цей момент триває достатньо довго – 5 с, а ж до зниження температури до критично малої, коли теж припиняється ріст – рис. 4.16.

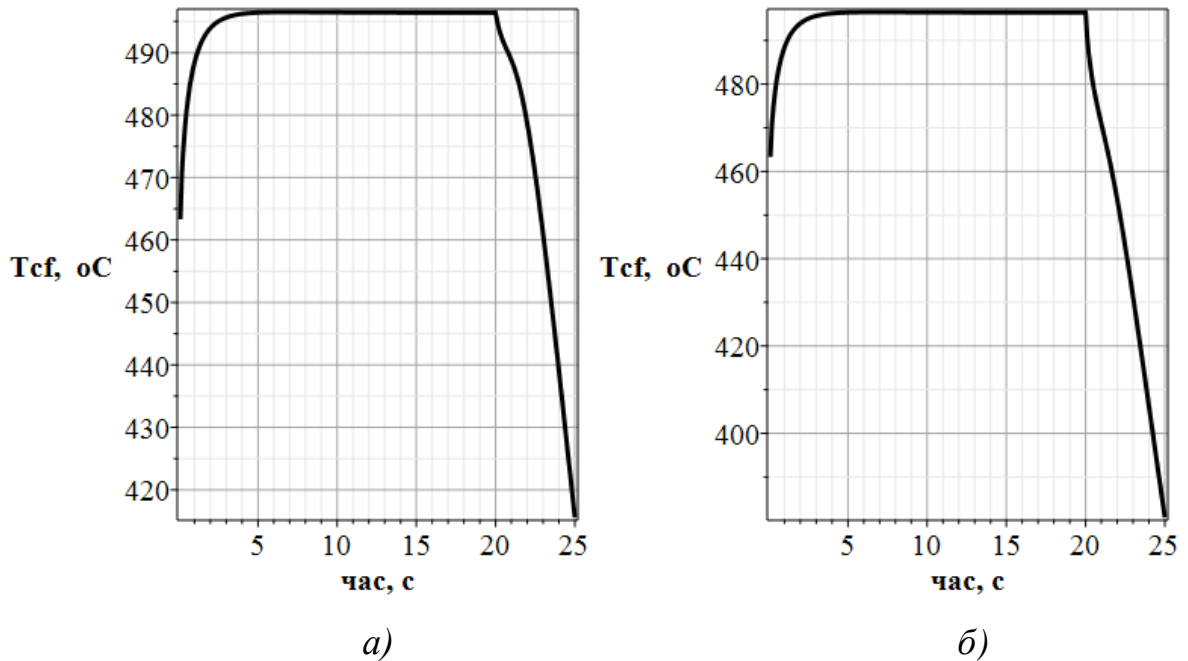


Рис. 4.16 Залежність температури на фронті кристалізації T_{cf} від часу при тепловідведенні вільною (а) та примусовою (б) конвекцією, відповідно.

Таким чином, при використанні і вільної (природної) чи примусової (штучної) конвекції для припинення процесу росту, можна досягти майже миттєвого припинення росту епітаксійного шару.

4.5. Підготовка зразків та компонентів розчину-розплаву до процесу вирощування.

Ростова комірка відпалювалися в атмосфері азоту при температурі 850°C на протязі 5 годин.

Для отримання гетероструктур використовувалися наступні матеріали:

- Монокристалічні підкладки GaAs марки АГЧО орієнтацією (111), а також орієнтацією (100);
- Монокристалічні підкладки GaP марки ФГЕТ орієнтацією (111);
- Полікристалічний Ge;
- Монокристалічний Si марки КЕС/КЕФ орієнтацією (111);

- Галій марки ГЛ-0000;
- Алюміній марки А999 / SAP-06;
- Олово марки ОВЧ-0000.

Галій передепітаксійній обробці не піддавали. Обробка інших матеріалів проводилася наступним чином. Знежирення проводилося кип'ятінням на протязі 10 хвилин у толуолі, а потім 10 хвилин в ізопропіловому спирті і сушкою в парах ізопропілового спирту. Хімічне травлення матеріалів проводилося в травильних композиціях:

- для Al: $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.5$ на протязі 2 хв. [118 с.400];
- для Sn: $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ на протязі 2 хв. [119 с.161];
- для Ge: $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=1:1.5:3$ при температурі 20°C 2 хв. (швидкість травлення 2.5 мкм/хв.) [118 с.119, 120, 121].

Після травлення проводилася промивання матеріалів у дистильованій воді, і сушка на фільтрувальному папері.

Хімічне полірування підкладок проводилося в наступних травниках:

- для GaAs – $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$ при температурі $\sim 70^\circ\text{C}$ 10 хв. (швидкість травлення 8-10 мкм/хв.) [118 с.119, 120 с.71, 121];
- для GaAs – $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:0.5:1$ при температурі $\sim 25^\circ\text{C}$ 1 год. (швидкість травлення ~ 1 мкм/хв.) [118,120];
- для GaP – $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ при температурі $\sim 65^\circ\text{C}$ 10 хв. (швидкість травлення 12-13 мкм/хв.) [118,120, 121];
- для Si – $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=3:1:1$ при температурі 20°C 3 хв. (швидкість травлення 8 мкм/хв.) [118,120, 121].

Далі проводилося відмивання підкладок у дистильованій воді. Сушка підкладок проводилася у парах етилового спирту.

Для полегшення компонування ростової комірки компонентами розчину-розплаву, були виготовлені таблетки, які мали розміри контейнеру для гомогенізації і являли собою попередньо сплавлені і гомогенізовані розчини-розплави.

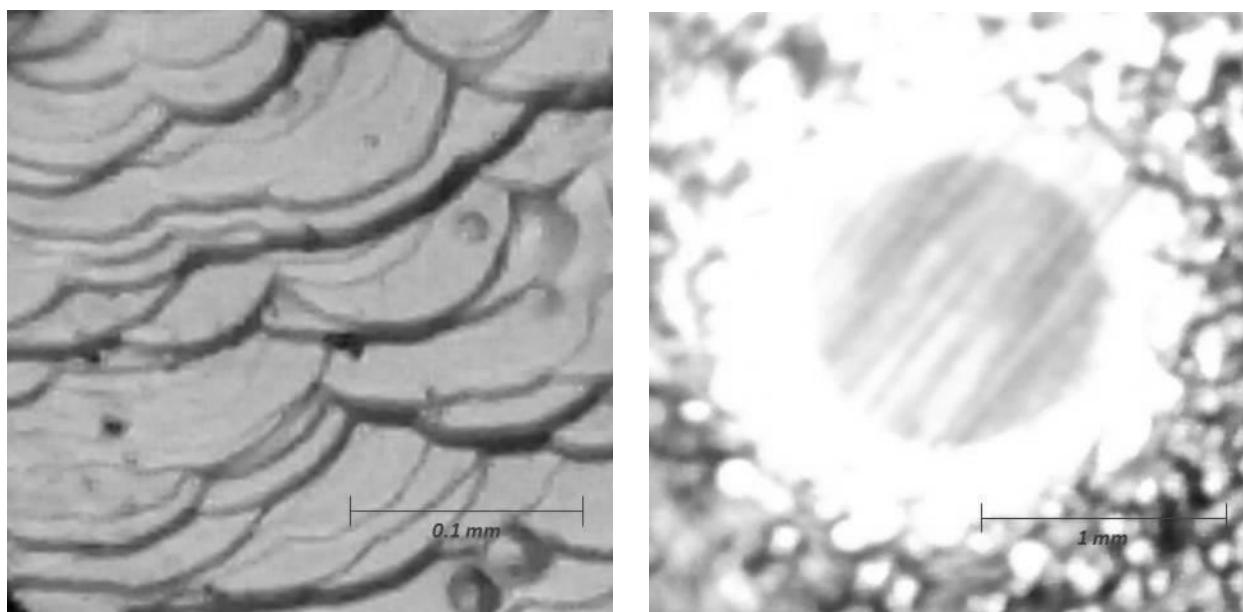
Маси компонентів, що необхідні для виготовлення насичених розчинів-розплавів, розраховувалися за діаграмами стану систем Ga-Ge та Al-Sn [65,66,70,71]. Зважування компонентів проводилося на мікроаналітичних вагах ВЛР-200 класу точності 2.

4.6. Результати вирощування епітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву методом СРФЕ в умовах градієнту температури.

Проведений експеримент з вирощування епітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву методом СРФЕ в умовах градієнту температури. Після компоновки комірки і установки була проведена продувка камери інертним газом, азотом. Потім, був проведений процес вирощування епітаксійного шару по методиці описаній у [18]. Початкові температури розчину-розплаву і робочої поверхні підкладки на момент контакту складали 500°C і 270°C, відповідно. Час додаткової гомогенізації 30 хв. Час контакту розчину-розплаву із підкладкою складав 60 с. Під час цього контакту відбувався ріст епітаксійного шару Ge. Після завершення вирощування епітаксійного шару підкладка очищувалася від розчину розплаву за допомогою сили Ампера.

Після процесу вирощування на підкладці залишився тонкий шар розчину-розплаву – "залишковий" шар. На нашу думку це сталося через невеликий кут змочування розчином-розплавом підкладки – тобто через високу адгезію розчину-розплаву до підкладки. Проте, підкладка після процесу вирощування, або розриву контакту із розчином-розплавом, майже миттєво остигає до початкової температури. А отже і миттєво має припиняється ріст епітаксійного шару. Через це "залишковий" шар не вплинув на кінцеву товщину епітаксійного шару. Зняття "залишкового" шару проводилося в концентрованій соляній кислоті.

Нижче, на рис. 4.17 *a*), можна побачити світлину поверхні отриманого зразка, при збільшенні 230X.



а)

б)

Рис. 4.17. Морфологія поверхні епітаксійного шару (а)
та зображення поверхні шар-шліфу (б).

При великій швидкості кристалізації, або великому градієнті температури на фронті кристалізації, може виникнути концентраційне переохолодження розчину-розплаву, через накопичення речовини біля фронту кристалізації. У такому разі спостерігається комірковий ріст шару на поверхні підкладки [122]. У разі значного концентраційного переохолодження ріст міг бути взагалі припинений [72 с.101]. Проте, на рис. 4.17 а) ми бачимо сходинки росту. Це говорить про те, що ріст гетероепітаксійного шару був пошарово-спіральний [123 с.340]. Тобто, градієнт температури, створений на фронті кристалізації, не вплинув на морфологію отриманого епітаксійного шару.

Оскільки очікувана товщина шару є достатньо великою, для її вимірювання був використаний метод шар-шліфу [113, 124, 125].

Для визначення товщини гетероепітаксійного шару методом сферичного шліфу, спочатку, на зразку з гетероепітаксійною структурою була зроблена лунка. Для цього, тримач зразка був знятий з установки та

розміщений на увімкненій електроплитці для розігріву. На диск утримувача був нанесений віск. Після розплавлення воску, на утримувач був наклеєний зразок гетероепітаксійним шаром на ззовні. Потім було проведення охолодження на повітрі для застигання воску. Утримувач із наклеєним зразком був закріплений на установці так, що досліджувана ділянка гетероструктури торкалася сталюї кульки. Діаметр кульки становив 51 мм. Утримувач своєю вагою прижимав зразок до кульки. Абразив, у вигляді розведеної в дистильованій воді алмазної пасти АСМ 0.5/0 ПВМХ, подавався в місце контакту. Після увімкнення установки і, відповідно, початку обертання кульки було проведено шліфування. Час шліфування становив 40 с. У разі, коли лунка не мала правильної форми із чіткими краями проводилося повторне шліфування на іншій ділянці зразка. По закінченні шліфування утримувач знімався з установки та нагрівався на плитці для розм'якшення воску для зняття зразка з утримувача. Залишки воску на зразку були зняті у бензолі.

Зазвичай, після створення сферичного шліфу (лунки) проводиться фарбування шару або підкладки у травниках для можливості чіткого спостереження границі між підкладкою і шаром. Але оскільки Ge, GaAs та GaP і так мають різні кольори, додаткового їх фарбування не проводилося.

Після створення сферичного шліфу, у вигляді лунки – рис. 4.17 б), було проведено вимірювання товщини вирощеного гетероепітаксійного шару. Для цього, зразок зі шліфом був розміщений на мікроскопі (USB digital microscope 20x-200x). У полі зору спостерігалися два концентричних кола різного кольору рис. 4.17 б) та 4.18. Зовнішнє коло являє собою лінію перетину поверхні шару зі сферичною лункою, зробленою кулькою діаметром D . Внутрішнє коло відноситься до підкладки і є лінією перетину сфери діаметром D з площиною границі шар-підкладка. Користуючись окулярною шкалою мікроскопа з мікрометричною насадкою була виміряна довжина хорди.

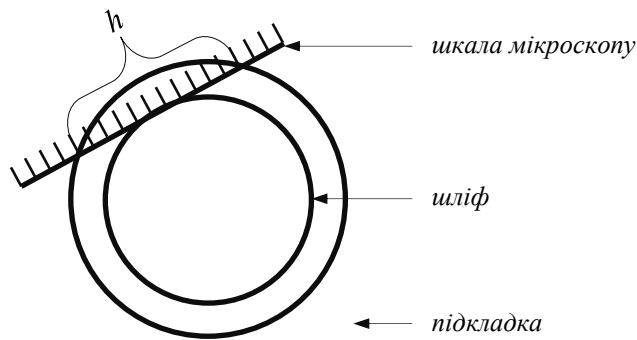


Рис.4.18 Вид шліфу під мікроскопом.

Товщина гетероепітаксійного шару була розрахована за наступною формулою:

$$d = \frac{h^2 \cdot k^2}{4 \cdot D}, \text{ мкм} \quad 4.3$$

де D – діаметр кульки для шліфу, мкм ; k – ціна поділки шкали, мкм ; h – довжина хорди в поділках шкали; d – товщина гетероепітаксійного шару, мкм .

Діаметр кульки складав 51мм. Для створення шліфу була використана алмазна паста АСМ 0.5/0 ПВМХ.

Після фотографування поверхні шар-шліфу на мікроскопі зі збільшенням 40X – рис. 4.17 б), була розрахована товщина вирощеного епітаксійного шару Ge. Яка склала 12.6 мкм . Як бачимо, отримане значення товщини епітаксійного шару співпадає з теоретично розрахованим – рис. 4.12 а).

4.7. Результати вирощування методом СРФЕ суцільних по поверхні гетероепітаксійних шарів на підкладках, які відрізняються від шару за сталою ґратки та кристалохімічними властивостями.

Проведений експеримент з вирощування гетероепітаксійного шару Ge на підкладці GaP та GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву в умовах короткочасного контакту. Вирощування було проведено на експериментальній установці

СРФЕ із додатковим нагрівачем підкладки з її тильної сторони [22, 24]. За допомогою зміни параметрів нагрівача підкладки можна керувати градієнтом температури біля фронту кристалізації і, відповідно, переохолодженням. Для проведення експерименту був виготовлений нагрівач підкладки. Він складався з двох елементів: нагрівального тіла і його власного нагрівача. Нагрівальне тіло мало розміри $4\text{мм} \times 4\text{мм} \times 12\text{мм}$. Максимальна температура нагрівача підкладки складала 775°C , у верхній його частині. Розрахунок температурно-часового режиму росту при зазначених параметрах нагрівача підкладки показаний на рис. 4.10 а).

Підготовка та проведення процесу вирощування описані в [18, 24]. Початкові температури розчину-розплаву і поверхні підкладки складали 500°C та 420°C , відповідно. Час контакту розчину-розплаву із підкладкою для різних зразків складав 1 с та 20 с .

Для дослідження вирощених гетероепітаксійних шарів були використані оптичні методи, рентгенодифрактометричний аналіз та метод шар-шліф для визначення товщини шару [113, 124, 125]. Результати цих досліджень наведені на рис. 4.19 – 4.21.

Рентгенодифрактометричний аналіз отриманих зразків було проведено в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, на дифрактометрі Philips X'Pert PRO з застосуванням $\text{Cu K}\alpha 1$ випромінювання ($\lambda=0,15406\text{ нм}$). Як показало 2Тета-омега сканування всі зразки мають псевдоморфний шар Ge до підкладки – рис.4.19.

Період ґратки отриманих гетероепітаксійних шарів можна розрахувати по рис.4.19 з використанням наступних формул [126]:

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.4)$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (4.5)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань; θ – кут між падаючим (відбитим) променем та площинами (h, k, l) ; n – порядок рефлексу; λ – довжина хвилі дифрагованого випромінювання; a – період ґратки.

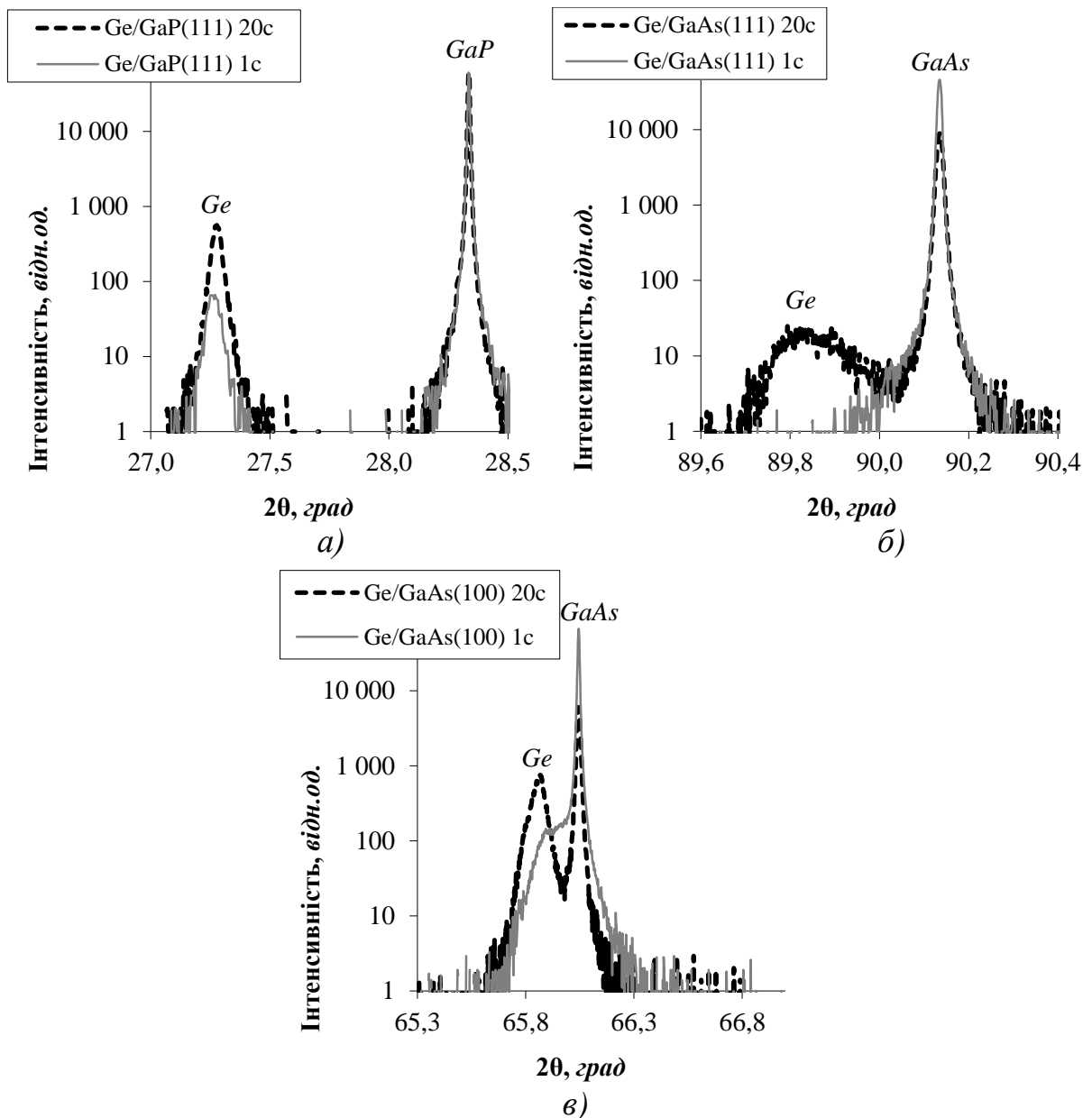


Рис. 4.19. Рентгенодифракційні спектри в околі (111) рефлексу для зразків Ge/GaP(111) (а), в околі (333) рефлексу для зразків Ge/GaAs(111) (б) та в околі (004) рефлексу для зразків Ge/GaAs(100) (в) при часі вирощування 1 с та 20 с.

Результати розрахунку показують, що отримані гетероепітаксійні шари дещо відрізняються по параметру ґратки один від одного. Для підкладок GaP орієнтацією (111), зразок, що отриманий за 20с (рис.4.19 а)) має шар Ge із середнім параметром ґратки 5.6580\AA , а 1с зразок (рис.4.19 а)) – 5.6614\AA . Для

підкладки GaAs (111), окремий шар Ge спостерігається тільки у зразка вирощеного за 20с (рис.4.19 б)). Середній параметр ґратки цього Ge шару складає 5.6685Å .У зразка вирощеного за 1с (рис.4.19 б)) шар, вочевидь, по параметру ґратки збігається з підкладкою. Для підкладки GaAs (100), шар Ge спостерігається у обох зразків (рис.4.19 в)). Параметр ґратки Ge шару складає 5.664Å та 5.668Å для часів вирощування 1с та 20с, відповідно.

Отже, усі отримані шари Ge успадкували орієнтацію підкладки і є частково релаксованими. Останнє підтверджується спостереженням морфології поверхні отриманих гетероепітаксійних шарів.

З рис. 4.20 а) можна побачити, що на поверхні зразків вирощених за 1 с спостерігаються бугорки росту. Це підтверджується розрахунками наведеними вище. Швидкість росту на початковому етапі, рис. 4.10 б) та 4.11 а), значно перевищувала критерій морфологічної стійкості [72, 122]. З [127] відомо, що подібна морфологія поверхні утворюється внаслідок концентраційного переохолодження, що викликане накопиченням розчиненої речовини біля фронту кристалізації. Коли теплове і концентраційне переохолодження біля фронту кристалізації стають достатньо великими, то бугорки росту перетворюються на комірки, а при ще більшому переохолодженні – структура поверхні переходить у дендритну. Перехід відбувається тоді, коли від комірок починають рости бокові гілки. Проте, в нашому випадку, шар залишився суцільним по поверхні, і дендритного росту або зриву росту не відбулося.

У зразків, що вирощені за 20 с, поверхня є більш досконалою. Це можна пояснити тим, що після 2-ої секунди ріст відбувався зі значно меншою швидкістю (рис. 4.10 б). В результаті цього отримані на початковому етапі бугорки заросли і отриманий епітаксійний шар став більш досконалим.

Останнє говорить про працездатність різкої зміни швидкості росту в новому методі СРФЕ.

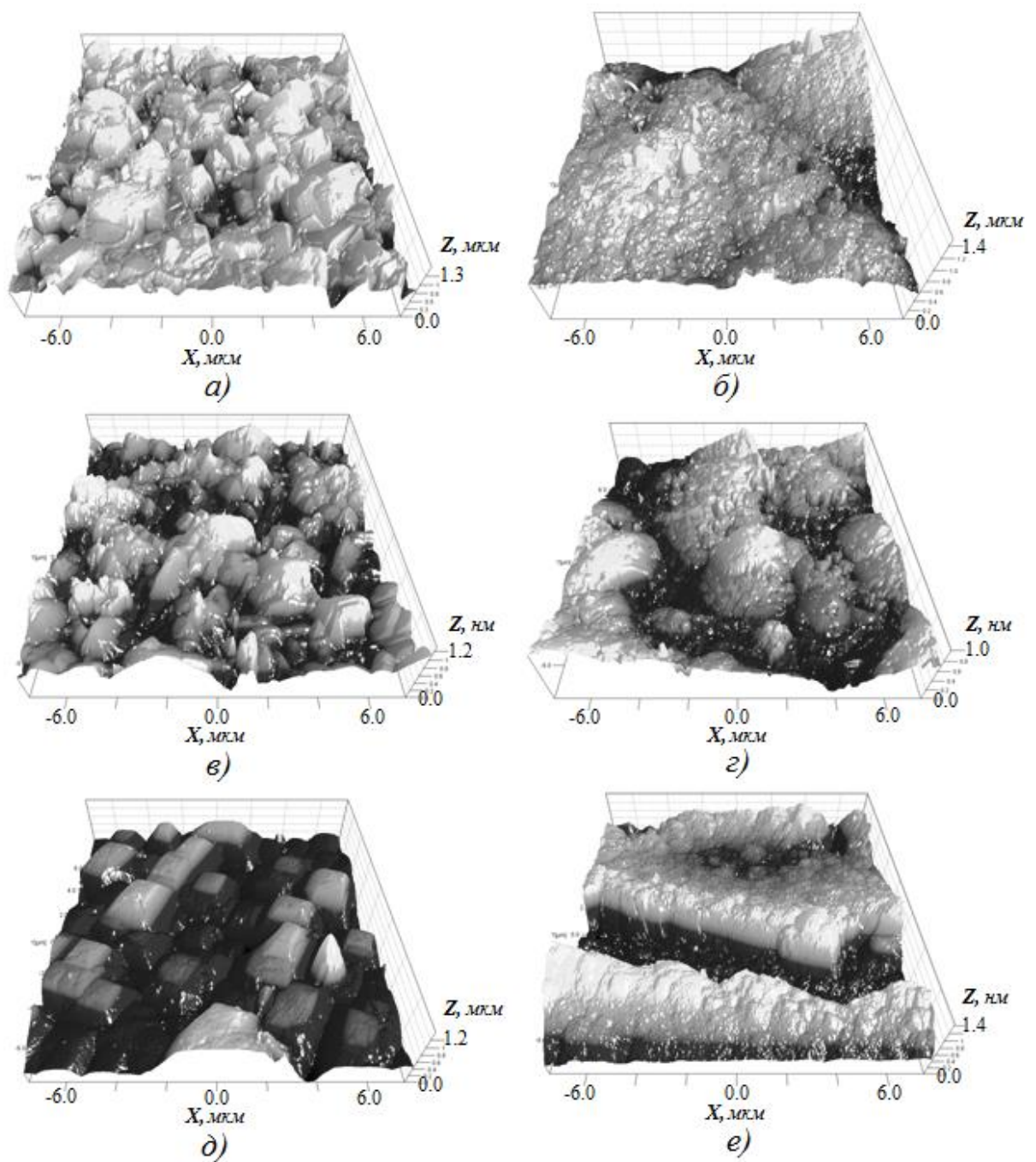


Рис. 4.20. Морфологія поверхні зразків: підкладка GaP орієнтацією (111) (а,б), GaAs (111) (в,г) та GaAs (100) (д,е), при часі вирощування 1 с (а,в,д) та 20 с (б,г,е).

Методом сферичного шліфу [124, 125] визначено товщини гетероепітаксійних шарів Ge на підкладці GaP для часів вирощування 1 с і 20 с. Вони складають 1.2 мкм і 1.5 мкм, відповідно – рис. 4.21 а) і б). Як

бачимо ці значення співпадають з теоретично розрахованими (рис. 4.10 б)), що підтверджує коректність запропонованих моделей тепло- та масопередачі.

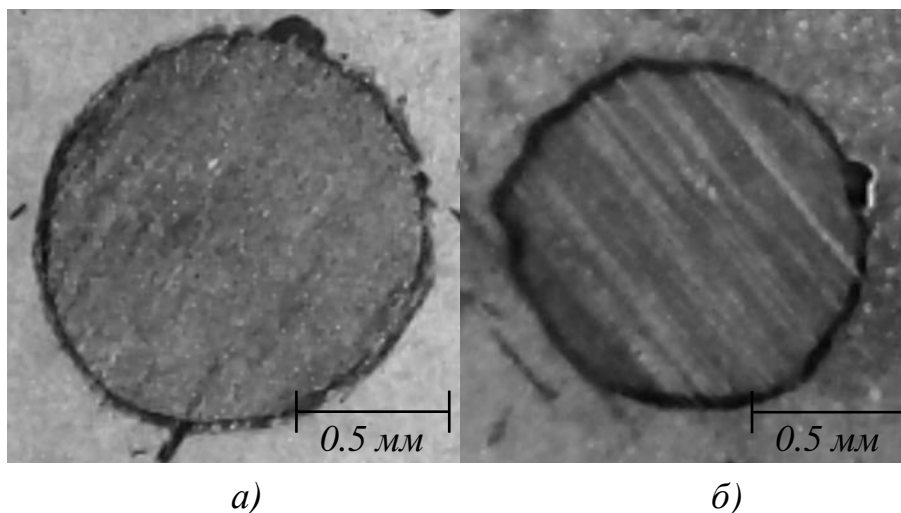


Рис. 4.21. Зображення поверхні шар-шліфу зразків: підкладка GaP при часі вирощування 1 с (а) та 20 с (б).

Підкладка GaAs має майже однаковий з Ge період ґратки (розузгодження 0.07%), а підкладка GaP має велике розузгодження по періоду ґратки з Ge (розузгодження 3.7%). Проте, отримані зразки, на різних підкладках із різною невідповідністю по параметру ґратки між шаром і підкладкою, мають майже однакову морфологічну структуру поверхні гетероепітаксійного шару. Це говорить про те, що морфологію гетероепітаксійного шару визначав режим його росту.

Отже, саме завдяки підібраним режимам росту, на різних етапах росту, і вдалося отримати суцільні по поверхні гетероепітаксійні шари на підкладках, що значно відрізняються від шару за сталою ґратки і кристалохімічними властивостями.

4.8. Результати нанесення методом СРФЕ омічного контактного шару Al/SnAl на Si.

Проведений експеримент з нанесення шару Al/SnAl (Sn 95% по масі) на Si пластину з Al-Sn розчину-розплаву. Пластина монокристалічного Si мала *n*-тип провідності, орієнтацію (111) та питомий опір $0.03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Маса компонентів, що необхідні для виготовлення насиченого розчину-розплаву, розраховувалися за діаграмами стану системи Al-Sn [70, 71].

Нанесення проводилося на експериментальній установці СРФЕ із додатковим нагрівачем пластини з її тильної сторони [22]. Технологічні параметри процесу нанесення були наступні. Початкові температури розчину-розплаву і поверхні пластини складали 610°C та 270°C , відповідно. Час контакту розчину-розплаву із напівпровідниковою пластиною складав 5 хв.

Для нанесення сегментів росту (контактної сітки) на поверхні напівпровідникової пластини була виготовлена маска зі слюди з відповідними розмірами щілин. Ця маска розміщувалася між ростовою коміркою і пластиною. Нанесена методом СРФЕ крізь маску металева контактна сітка на поверхні пластини показана на рис. 4.22 а), а її розміри – на рис. 4.22 б).

Такий вибір контактної сітки, яка складається з ряду ідентичних прямокутних доріжок з шириною W і довжиною L , розташованих зі змінним інтервалом Li , продиктований подальшим використанням методу LTLM (Linear Transmission Line Method) для дослідження якості отриманого омічного контакту [128-130].

Для дослідження якості отриманих контактних шарів був використаний метод аналізу вольт-амперної характеристики та планарний метод лінії передачі з використанням лінійної конфігурації контактних площадок (LTLM). Результати вимірювання вольт-амперних характеристик між 1-2 та 2-3 контактними доріжками наведені на рис. 4.23.

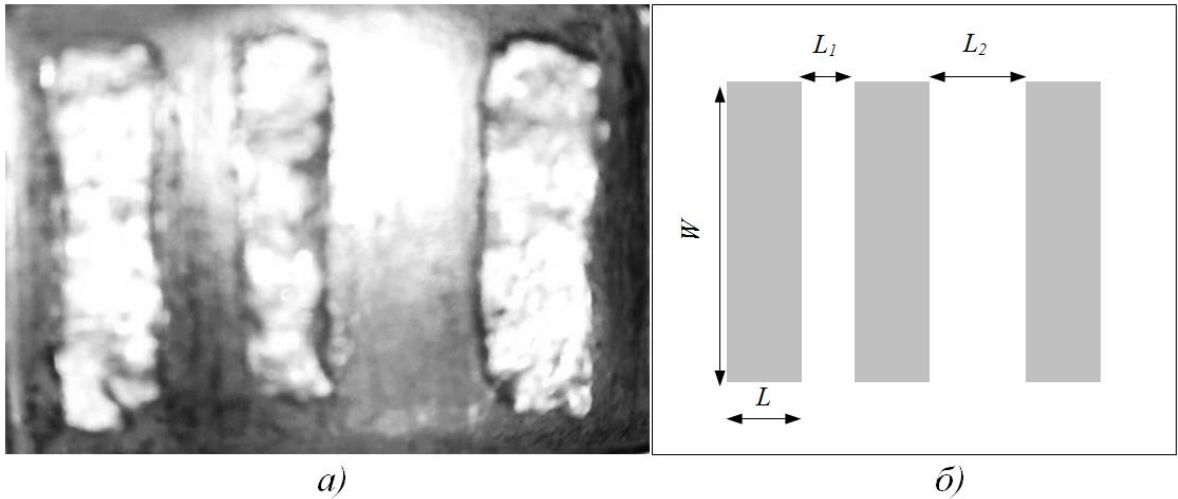


Рис. 4.22. Зображення поверхні Si пластини

з нанесеним контактним шаром Al/SnAl *a*

та його розміри *b*: $W=3.8$ мм, $L=1.1$ мм, $L_1=0.7$ мм та $L_2=1.3$ мм.

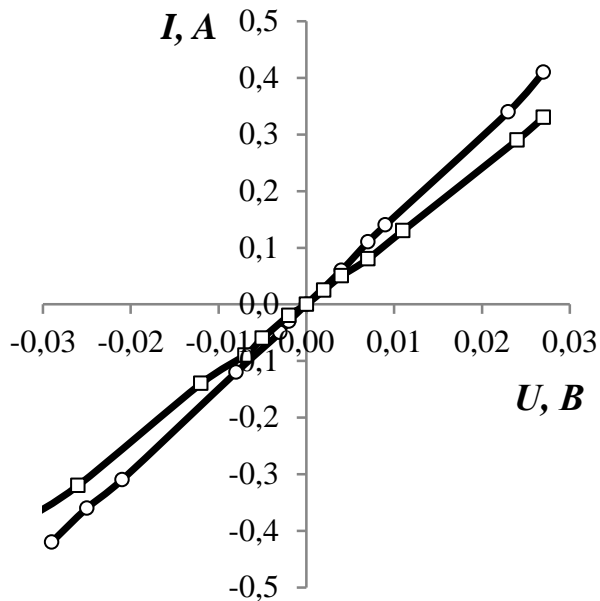


Рис. 4.23. Вольт-амперна характеристика планарної структури Al/SnAl

на кремнії (– між 1–2 та – 2–3 контактними доріжками)

З рис. 4.23 видно, що форма вольт-амперної характеристики виявилася лінійною незалежно від напрямку струму, що свідчить про невідпрямлючі властивості контакту, тобто нанесена на напівпровідник металева плівка формує омичний контакт.

Оцінимо питомий контактний опір. Для цього використаємо метод LTLM. Якщо через два найближчі контакти (рис. 4.22) пропускати струм, то повний опір складається з двох компонентів [105, 128-130]:

$$R = \frac{U}{I} = 2 \cdot R_c + \frac{R_{sh}L_i}{W} \quad (4.6)$$

де U – напруга між двома найближчими доріжками, V (вимірюється); I – струм між двома найближчими доріжками, A (вимірюється); R – загальний опір між двома найближчими доріжками, Ω ; R_c – контактний опір доріжки, Ω ; R_{sh} – питомий поверхневий опір напівпровідникової пластини між двома найближчими доріжками, Ω/\square ; L_i – відстань між двома найближчими доріжками, cm ; W – ширина доріжок, cm .

Таким чином, вимірюючи струм і падіння напруги між кожними найближчими доріжками можна побудувати залежність рис. 4.24.

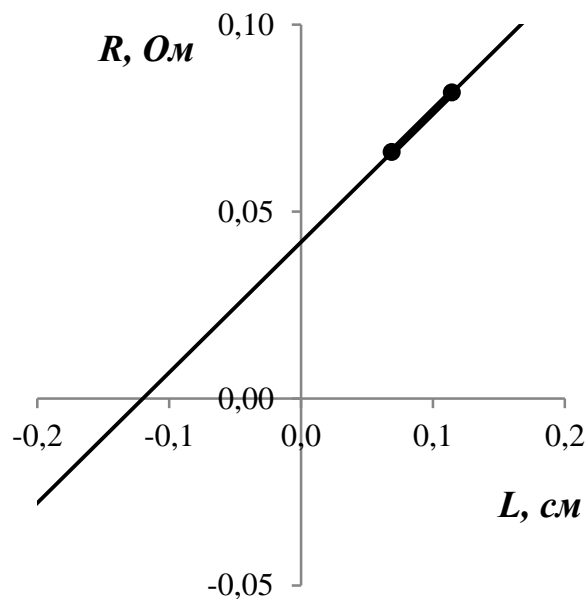


Рис. 4.24. Залежність загального опору R від відстані між контактними доріжками L_i планарної структури Al/SnAl на Si.

З рис. 4.24 можна визначити контактний опір доріжок. Для початку знайдемо контактний опір нанесеної контактної сітки. Він визначається графічно: точка перетину лінії тренду на опорів покаже контактний опір двох

доріжок, тобто $2 \cdot R_c$. Якщо вважати контактні опори доріжок однаковими, то розділивши це значення на два отримуємо значення контактного опору однієї доріжки. Питомий поверхневий опір напівпровідникової пластини між двома найближчими доріжками можна записати:

$$R_{sh} = \frac{\Delta R \cdot W}{\Delta L_x} \quad (4.7)$$

де $\Delta R/\Delta L_x$ – тангенс кута нахилу прямої на рис. 4.24.

Тоді питомий контактний опір можна знайти по формулі:

$$\rho_c = R_{sk} L_T^2 \quad (4.8)$$

де L_T – довжина перенесення, *см*; R_{sk} – питомий поверхневий опір шару напівпровідника під металізацією, *Ом/□*.

Довжина перенесення це є відстань, на яку переноситься струм від краю вглиб контакту. Якщо вважати, що $R_{sk}=R_{sh}$ та $L_T=L_x/2$ (де L_x довжина відрізка, яку лінія тренду відсікає на осі довжин), то питомий контактний опір становитиме: $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

4.9. Висновки

1. За результатами моделювання визначені:

- оптимальні розміри ростового капіляру ростової комірки по висоті при яких у розчині-розплаві не виникає теплова конвекція. Для Ga-Ge розчину-розплаву це значення склало 8 *мм* при максимальній різниці температур 20 *град*. Для розрахунків і, відповідно, виготовлення комірки було взяте значення висоти ростового капіляру 7 *мм*.

- оптимальні розміри ростового капіляру ростової комірки по горизонталі, при яких розчин-розплав буде триматися на підкладці за рахунок сили адгезії. Для Ga-Ge розчину-розплаву розміри по горизонталі не повинні перевищувати $9 \times 9 \text{ мм}^2$. Для розрахунків і виготовлення ростової комірки взято $4 \times 4 \text{ мм}^2$.

- значення загального струму крізь Ga-Ge розчин-розплав для змочування напівпровідникової підкладки та її очищення. Вони становлять: $11A < I_w \leq 39A$ та $I_c \geq 17A$, відповідно. Також, визначені значення загального струму крізь Sn-Al розчин-розплав, які необхідні для змочування та очищення напівпровідникової підкладки при наявності на її поверхні маски з вузькими щілинами: $I_w \leq 31A$ та $I_c > 7A$, відповідно, за умови, що одна щілина в масці має розміри $1.1 \times 3.8 \text{ мм}^2$. Показано, що розрив розчину-розплаву під дією сили Ампера відбудеться там, де прикладена на розрив сила буде максимальною. А саме, розрив відбудеться в середині самого розчину-розплаву, на відстані біля 1 мм від фронту контакту. Таким чином, на поверхні пластини залишиться достатньо товстий шар розчину-розплаву, що сформує необхідну контактну сітку.

- визначені технологічні параметри вирощування методом СРФЕ гетероепітаксійних шарів Ge на підкладках GaAs та GaP з Ga-Ge розчину-розплаву *в умовах короткочасного контакту, при значних розбіжностях між сталими ґратки і кристалохімічних властивостей.*

- визначені технологічні параметри вирощування методом СРФЕ *товстих* гетероепітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву *в умовах градієнту температури.* Показано, що при використанні додаткового нагрівача підкладки на температурно-часовому графіку росту може з'являтися ділянка розчинення епітаксійного шару. Тобто, в методі СРФЕ можна проводити процеси розчинення підкладки та/або шару на початку, а за необхідності, і в процесі вирощування. Показано, що ця ділянка пов'язана з величиною початкового охолодження (нагрівання) нагрівача підкладки.

- визначені технологічні параметри *нанесення омічного контактного шару Al /SnAl на Si пластину в умовах тривалого і сталого у часі градієнта температури.*

- час встановлення конвекційних потоків, що виникають за рахунок градієнту концентрації. Цей час виявився більшим за час контакту підкладки з розчином-розплавом в експериментах.

За результатами моделювання процесів остигання залишкового шару розчину-розплаву на підкладці, в умовах тепловідведення від фронтальної поверхні підкладки вільною (природною) та примусовою (штучною) конвекцією, було визначено, що припинення росту шару відбувається майже миттєво.

Також, за результатами моделювання процесів теплопередачі було визначено:

- ефект Пельтьє та Джоулеве нагрівання майже не впливають на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок;
- електроміграцією і конвекцією в розчині-розплаві можна нехтувати внаслідок короткочасності контакту підкладки з розчином розплавом;
- на загальний процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок впливають: початкові параметри процесу (початкові температури і розміри підкладки і розчину розплаву у ростовому капілярі), умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час самого процесу;
- основний внесок у розподілення товщини епітаксійного шару по поверхні підкладки вносить розподілення тепла в охолодженій підкладці.

2. Розроблена та виготовлена експериментальна установка СРФЕ.

3. На експериментальній установці СРФЕ:

- вирощений в умовах градієнту температури епітаксійний шар Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву, товщиною 12.6 мкм.
- вирощені суцільні по поверхні гетероепітаксійні шари Ge на підкладках GaAs та GaP в умовах надшвидкісного вирощування на початковому етапі росту при часі кристалізації 1 с та 20 с. Показано, що більш якісні гетероепітаксійні шари можна отримати при

використанні меншої швидкості росту на кінцевому етапі вирощування.

- *Нанесено методом СРФЕ контактний шар Al/SnAl на поверхні Si пластини з Al-Sn розчину-розплаву, крізь маску із вузькими щілинами, що має питомий контактний опір $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.*

4. Описані обладнання і методика, що використовувалися під час дослідження морфології поверхні та вимірювання товщин отриманих шарів.

5. Порівняння розрахункових та експериментально визначених товщин епітаксійних шарів Ge, отриманих методом СРФЕ на підкладках GaAs та GaP, *підтвердило коректність* запропонованих моделей тепло- та масопередачі.

6. Основні результати досліджень по розділу опубліковані в роботах [21,22,24,25].

ВИСНОВКИ

1. *Проведено аналіз літературних даних по методах вирощування з рідинної фази. На основі проведеного аналізу сформульовані основні вимоги до нового методу вирощування з рідинної фази.*

2. Розроблено новий метод вирощування з рідинної фази, який отримав назву скануюча рідиннофазна епітаксія. Спосіб отримання епітаксійних шарів з рідинної фази, що дозволяє отримувати сегментарні по поверхні підкладки епітаксійні шари на великій і надвеликих по площі підкладках захищено Патентом України на корисну модель №93097. Спосіб змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву при епітаксії з рідинної фази, який реалізується за допомогою сили Ампера, що діє на розчин-розплав при пропусканні крізь нього електричного і магнітного полів в певних напрямках захищено Патентом України на винахід №115873.

3. Вперше побудовано математичну модель змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера, включно з випадком контакту розчину-розплаву з поверхнею підкладки крізь вузькі щілини маски.

Також вперше побудована залежність мінімально необхідної температури підкладок GaAs, GaP та Si від температури розчину-розплаву, за для уникнення руйнування підкладки, при сегментарному контакті підкладки з розчином-розплавом у методі СРФЕ.

Знайдено залежність максимальних розмірів ростового капіляру від різниці температур у розчині-розплаві при яких не виникає конвекційних потоків, що дає змогу створити умови для дифузійного механізму росту у методі СРФЕ. Показано, що в широкому діапазоні розмірів ростового капіляру в розчині-розплаві може виникати *концентраційна конвекція*, але швидкість конвекційних потоків, що можуть виникати в розчині-розплаві, є дуже малою, а час їх встановлення є значно більший за час самої епітаксії.

Адаптовано до нового методу СРФЕ математичні *моделі процесів тепло- та масопередачі* в ростовій комірці установки СРФЕ при наявності електричного та магнітного полів, при різних умовах тепловідведення від тильної сторони підкладки. Показано, що у методі СРФЕ ефект Пельтьє та Джоулеве нагрівання майже не впливають на процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок. Електроміграцією і конвекцією в розчині-розплаві теж можна нехтувати внаслідок короткочасності контакту підкладки з розчином розплавом. На загальний процес епітаксійного росту напівпровідникових плівок у методі СРФЕ впливають: початкові параметри процесу (початкові температури і розміри підкладки і розчину-розплаву у ростовому капілярі), умови тепловідведення від тильної сторони підкладки та час самого процесу, а основний внесок у розподілення товщини епітаксійного шару по поверхні підкладки вносить розподілення тепла в охолодженій підкладці. Також, у методі СРФЕ, досягнуто майже миттєве припинення росту після припинення контакту підкладки з розчином-розплавом за різних умов тепловідведення від фронтальної сторони підкладки.

Показано можливість отримання методом СРФЕ:

- багат шарових металевих *омічних контактних* плівок у вигляді сітки на поверхні напівпровідника, із одночасною їх термообробкою в процесі нанесення в умовах сегментарного контакту розчину-розплаву з напівпровідниковою пластиною та сталого і тривалого в часі градієнта температури на границі контакту;
- *товстих епітаксійних шарів* методом СРФЕ при створенні градієнта температури на фронті кристалізації за рахунок додаткового нагріву підкладки з її тильної сторони;
- гетероепітаксійних шарів в умовах *надшвидкісного вирощування*.

4. Розроблено та виготовлено експериментальну установку СРФЕ, яка дозволяє:

- нагрівати безпосередньо розчин-розплав і підкладку окремо один від одного, що в свою чергу, дає можливість: створювати початкове переохолодження на фронті кристалізації, проводити розчинення підкладки та/або епітаксійного шару в розчині-розплаві на початку процесу вирощування та/або в процесі вирощування, а також створювати тривалий у часі градієнт температури на фронті кристалізації;
- проводити процеси змочування підкладки та/або її очищення від розчину-розплаву за допомогою сили Ампера і менш інерційно;
- створювати контакт розчину-розплаву з підкладкою, зокрема короткочасний, тільки під час росту епітаксійного шару;
- повертати розчин-розплав у контейнер для гомогенізації після вирощування кожного шару для стабілізації складу розчину-розплаву;
- здійснювати контакт підкладки з розчином-розплавом сегментарно по поверхні підкладки, що зменшує вплив процесів дифузії в твердій фазі, а також дає можливість отримувати сегментарні по поверхні підкладки епітаксійні шари на великих і надвеликих по площі підкладках.

5. За результатами моделювання встановлено технологічні умови, що забезпечують:

- вирощування методом СРФЕ гетероепітаксійних шарів Ge на підкладках GaAs та GaP з Ga-Ge розчину-розплаву *в умовах короткочасного контакту та значних розбіжностями між сталими ґратки і кристалохімічних властивостей*;
- вирощування методом СРФЕ *товстих* гетероепітаксійних шарів Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву *в умовах градієнту температури*;
- нанесення методом СРФЕ *омічного контактного шару* Al/SnAl на Si пластину.

6. З використанням експериментальної установки СРФЕ:

- вирощений епітаксійний шар Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву, товщиною 12.6 мкм, чим *підтверджена можливість вирощування*

товстих епітаксійних шарів новим методом в умовах градієнта температури.

- *вирощені суцільні по поверхні гетероепітаксійні шари Ge на підкладках GaP та GaAs при часі кристалізації 1 с та 20 с, чим підтверджена можливість створення короткочасного контакту підкладки з розчином-розплавом, можливість створення початкового переохолодження на фронті кристалізації, мала інерційність способу змочування підкладки розчином-розплавом та її очищення за допомогою сили Ампера, а також можливість отримання епітаксійних шарів в умовах надшвидкісного вирощування. Показано, що за допомогою різкої зміни швидкості росту (зокрема зменшення) у методі СРФЕ можна отримати більш якісні гетероепітаксійні шари.*

- *нанесено контактний шар Al/SnAl на поверхні Si пластини з Al-Sn розчину-розплавом, крізь маску із вузькими щілинами, що має питомий контактний опір $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.*

7. *На прикладі гетероепітаксії шару Ge на підкладках GaAs та GaP експериментально підтверджено працездатність запропонованого методу СРФЕ, розробленої і виготовленої експериментальної установки до нього та доведено коректність побудованої математичної моделі технологічних режимів.*

Можливі напрями продовження досліджень за тематикою дисертації:

Метод СРФЕ, як і інші різновиди РФЕ, є достатньо простим методом отримання епітаксійних структур, а від так і має бути доступним до широкого застосування. До того ж, використання методів вирощування з рідинної фази дозволяє отримувати найбільш досконалі, з кристалографічної точки зору, шари сполук III-V і їх твердих розчинів. Саме тому є актуальними подальші дослідження щодо пристосування розробленого методу до вимог по вирощуванню епітаксійних структур для сучасних напівпровідникових приладів.

Розроблена технологія може бути використана при виготовленні приладових гетероструктур, які неможливо отримати іншими класичними методами рідиннофазної епітаксії, через суттєві відмінності сталих ґраток та/або кристалохімічних властивостей.

До того ж, метод СРФЕ дозволяє отримувати сегментарні по поверхні пластини шари будь-яких матеріалів, що розчиняються в легкоплавких металах-розчинниках. Ці метали-розчинники, в свою чергу, теж можуть бути використані в якості металевих контактних шарів до напівпровідників. Тому нанесення металевих багат шарових омічних контактних плівок на напівпровідникові пластини з рідинної фази, зокрема методом СРФЕ, має перспективи подальшого дослідження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Peter Capper, Michael Mauk (Ed.) *Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials*. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, 2007. doi:10.1002/9780470319505.
2. Roychowdhury R., Dixit V.K., Vashisht G., *et al.* "Surface and interface properties of ZrO₂/GaAs, SiO₂/GaAs and GaP/GaAs hetero structures investigated by surface photovoltage spectroscopy", *Applied Surface Science*, vol. 476, pp. 615-622, 2019. doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.103.
3. Oshima R., France R., Geisz J., Norman A., Steiner M. "Growth of lattice-matched GaInAsP grown on vicinal GaAs(001) substrates within the miscibility gap for solar cells", *J. Cryst. Growth*, vol. 458, pp. 1-7, 2017. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.10.025.
4. Barrutia L., Garcia I., Barrigjn E., Ochoa M., Algora C., Rey-Stolle I. "Impact of the III-V/Ge nucleation routine on the performance of high efficiency multijunction solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 207, 110355, 2020. doi:10.1016/j.solmat.2019.110355.
5. Li X., Zhao Y., Wu Q., Teng Y., Hao X., Huang Y. "Exploring the optimum growth conditions for InAs/GaSb and GaAs/GaSb superlattices on InAs substrates by metalorganic chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth*, vol. 502, pp. 71-75, 2018. doi:10.1016/j.jcrysgro.2018.09.003.
6. Ghosh S., Rodrigues L., Moura L., Ferreira S. "Epitaxial growth and characterization of Cd_{1-x}Mn_xTe films on Si (111) substrates", *J. Cryst. Growth*, vol. 522, pp. 25-29, 2019. doi:10.1016/j.jcrysgro.2019.06.009.
7. Desplanque L., Bucamp A., Troadec D., Patriarche G., Wallart X. "Selective area molecular beam epitaxy of InSb nanostructures on mismatched substrates", *J. Cryst. Growth*, vol. 512, pp. 6-10, 2019. doi:10.1016/j.jcrysgro.2019.02.012.
8. Nakasu T., Sun W., Kobayashi M., Asahi T. "Effect of Zn and Te beam intensity upon the film quality of ZnTe layers on severely lattice mismatched sapphire

- substrates by molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth*, vol. 468, pp. 635-637, 2017. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.11.035.
9. R. Kour, S. Arya, S. Verma *et al.* "Review – Recent advances and challenges in indium gallium nitride ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) materials for solid state lighting", *ECS J. Solid State Sci. Technol*, vol. 9, 015011, 2020. doi:10.1149/2.0292001JSS.
 10. Izyumskaya N., Avrutin V., Ding K. *et al.* "Emergence of high quality sputtered III-nitride semiconductors and devices", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 34, 093003, 2019. doi:10.1088/1361-6641/ab3374.
 11. Niu S., Wei Z., Fang X. *et al.* "Brief review of epitaxy and emission properties of GaSb and related semiconductors", *Crystals*, vol. 7, p. 337, 2017. doi:10.3390/cryst7110337.
 12. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Марончук О.І. "Аналіз умов отримання тонких та надтонких епітаксійних шарів методом рідиннофазної епітаксії", *Труди XV міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні інформаційні та електронні технології"*. Том II. Україна, Одеса, 26-30 травня 2014, с. 132-133
 13. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Масоперенос в рідинній фазі при наявності теплового, електричного і магнітного полів", *Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції "Актуальні проблеми прикладної фізики"*. Україна, Севастополь, 24-28 вересня 2012, с.237-238
 14. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Особливості вирощування напівпровідникових шарів імпульсними методами рідиннофазної епітаксії", *Матеріали науково-технічної конференції "Фізика, електроніка електротехніка"*. Україна, Суми, 18-22 квітня 2016, с.92
 15. Цибуленко В.В., Шутов С.В. Марончук О.І. "Вплив гомогенного зародкоутворення на якість шарів при імпульсних методах РФЕ", *Труди XVII міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні інформаційні та електронні технології"*. Україна, Одеса, 23-27 травня 2016, с. 174-175
 16. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Критичні напруження в підкладці, що виникають при вирощуванні імпульсними методами рідиннофазної

- епітаксії", *Матеріали науково-технічної конференції "Фізика, електроніка електротехніка"*. Україна, Суми, 17-21 квітня 2017, с.76
17. V. Tsybulenko *at al.* "Conditions of growing of epitaxial layers for semiconductor structures from undersaturated solution-melt", in *XVII International young scientists' conference on applied physics*, Ukraine, Kyiv, 23-27 May 2017, pp.107-108.
 18. Tsybulenko V.V., Shutov S.V., Yerochin S.Yu. "LPE application technique for obtaining of thin film semiconductor materials", in *Proceedings of The 1st International Electronic Conference on Crystals (IECC 2018)*, vol. 1, 21-31 May 2018. doi: 10.3390/IECC_2018-05250.
 19. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Євдокимов О.В., Боскін О.О. "Спосіб отримання епітаксійних шарів з рідинної фази", Патент України на корисну модель №93097, Опубл. 25.09.2014р., Бюл. №18.
 20. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Єрохін С.Ю., Боскін О.О. "Спосіб змочування підкладки та її очищення від розчину-розплаву при епітаксії з рідинної фази", Патент України на винахід №115873, Опубл. 10.01.2018р., Бюл. №1.
 21. V. Tsybulenko, S. Shutov, S. Yerochin, "Determination of crystallization conditions of Ge/GaAs heterostructures in scanning LPE method", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, v. 23, no 3, pp. 294-301, 2020. doi:10.15407/spqeo23.03.294
 22. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Боскін О.О. "Особливості використання методу скануючої рідиннофазової епітаксії для вирощування товстих епітаксійних шарів", *Наукові вісті КІІІ*, №3, С. 58-64, 2020. doi:10.20535/крі-сп.2020.3.197877.
 23. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Установка для отримання епітаксійних шарів з рідинної фази", Патент України на корисну модель №145588, Опубл. 28.12.2020р., Бюл. №24.
 24. Цибуленко В.В., Шутов С.В. "Вирощування гетероепітаксійних шарів на неізоперіодних підкладках методом скануючої рідиннофазної епітаксії",

Технологія та конструювання в електронній апаратурі, №5-6, С. 33-39, 2020.
doi:10.15222/ТКЕА2020.5-6.33.

25. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Боскін О.О. "Нанесення омичного контакту Al/SnAl на Si з рідинної фази", *Наукові вісті КПП*, №2, С. 74-80, 2021.
doi:10.20535/kpispn.2021.2.214450.
26. Карпухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. *Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов*. М.: Металлургия, 1982.
27. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. *Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов*. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003.
28. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н.. *Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов*. М.: Сов.радио, 1975.
29. Кулюткина Т.Ф., Марончук И.Е., Шорохов А.В. "Выращивание субмикронных слоев при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава", *Письма в ЖТФ*, т.21, в.20, с.1-5, 1995.
30. Баганов Є.О. Керування умовами гетероепітаксійного росту з рідкої фази у неізоперіодній системі GaSb/InAs: дис... канд. техн. наук: 05.27.06. Херсон, 2006. 178с.
31. Абрамов А.В., Дерягин Н.Г., Третьяков Д.Н., Фалеев Н.Н. "Исследование параметров слоев GaAs, выращенных на подложках Si методом жидкофазной эпитаксии", *Письма в ЖТФ*, т.19, в.23, с.45-49, 1993.
32. Абрамов А.В., Бер Б.Я., Дерягин Н.Г., Меркулов А.В., Третьяков Д.Н., "Исследование параметров слоев GaAs и Al_xGa_{1-x}As, выращенных методом жидкофазной эпитаксии в условиях сверхвысоких скоростей охлаждения раствора-расплава", *Письма в ЖТФ*, т.21, в.3, с.34-38, 1995.
33. Абрамов А.В., Дерягин Н.Г., Третьяков Д.Н., "Применение сверхбыстрого (10²-10³ °C/c) охлаждения раствора-расплава в жидкофазной эпитаксии полупроводников", *Физика и техника полупроводников*, т.33, в.9, с.1130-1133, 1999.

34. Абрамов А.В., Дерягин А.Г., Дерягин Н.Г., Кохановский С.И., Кучинский В.И., Рафаилов Э.У., Соколовский Г.С., Третьяков Д.Н., "Фотолюминесцентные свойства эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$, выращенных в условиях сверхбыстрого охлаждения раствора-расплава", *Письма в ЖТФ*, т.23, в.5, с.8-13, 1997.
35. Liu Y.C., Okano Y., Dost S. "The effect of applied magnetic field on flow structures in liquid phase electroepitaxy – a three-dimensional simulation model", *Journal of Crystal Growth*, vol. 244, pp.12-26, 2002. doi: 10.1016/S0022-0248(02)01603-2.
36. Геворкян В.А., Голубев Л.В., Хачатрян А.Е., Шмарцев Ю.В. "К вопросу о кинетике роста в равновесной электрожидкостной эпитаксии", *Журнал технической физики*, т.53, в.3, с.545-549, 1983.
37. Геворкян В.А., Арутюнян В.М., Гамбарян К.М., Аракелян А.О., Андреев И.А., Голубев Л.В., Яковлев Ю.П. "Термофотовольтаические преобразователи на основе соединений арсенида индия", *Журнал технической физики*, т.77, в.3, с.49-54, 2007.
38. Цибуленко В.В., Шутов С.В., Єрохін С.Ю. "Установка для рідиннофазної електроепітаксії", Патент України на корисну модель №21855, Опубл. 10.04.2007р., Бюл. №4.
39. Nelson H., et al. "Semiconductor devices and methods of making them", US Patent №US003158512, RCA Corporation, a corporation of Delaware, Publ. 24.11.1964.
40. Gramann W. "Apparatus for liquid phase epitaxy", US Patent №US003791344, Licentia Patent-Verwaltungs-G.m.b.H, Frankfurt am Main, Germany, Publ. 12.02.1974.
41. Цибуленко В.В., Марончук І.Є., Єрохін С.Ю. "Установка для рідкофазної епітаксії", Деклараційний патент України на корисну модель №14276, Опубл. 15.05.2006р., Бюл. №5.

42. Pohl D.W., et al. "Apparatus for manufacturing multi-layered semiconductor elements by means of liquid-phase epitaxy", US Patent №US004258647, International Business Machines Corporation, Armonk, N.Y., Publ. 31.03.1981.
43. Цибуленко В.В., Марончук І.Є., Курак В.В., Калашников А.В., Журба О.М. "Установка для рідкофазної епітаксії", Деклараційний патент України на винахід №62234, Опубл. 15.12.2003р., Бюл. №12.
44. Nelson H. "Depositing successive epitaxial semiconductive layers from the liquid phase", US Patent №US003565702, RCA Corporation, a corporation of Delaware, Publ. 23.02.1971.
45. Huiyong D., et al. "Liquid phase epitaxy device for preparing InAsSb films and method", CN Patent №103290477A, Shanghai institute of technical physics, Chinese academy of sciences, Publ. 11.09.2013.
46. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.И.. *Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$* . Ростов н/Д: Издательство СКНЦ ВШ, 2003.
47. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С.. *Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов*. М.: Металлургия, 1991.
48. Гиваргизов Е.И., Горин С.Н. *Материалы для оптоэлектроники. Сборник статей*. М.: Мир, 1976.
49. Литвин А.А., Марончук И.Е. Особенности выращивания эпитаксиальных слоев из ограниченного объема раствора-расплава. / Кристаллография, 1977, Т. 22, Вып. 2, С. 23-25.
50. Сапаев Б., Саидов А.С. "Исследование условий роста и фотоэлектрических свойств эпитаксиальных структур $Si-(Si_2)_{1-x}(ZnS)_x$ ", *Письма в ЖТФ*, т.30, в.17, с.14-18, 2004.
51. Сапаев Б., Саидов М.С., Саидов А.С., Каражанов С.Ж. "Твердые растворы $(C^{IV}_2)_{1-x}(A^{III}B^V)_x$, полученные из ограниченного объема оловянного раствора-расплава", *Физика и техника полупроводников*, т.38, в.11, с.1285-1293, 2004.

52. Sheibani H., Liu Y., Sakai S., Lent B., Dost S. " The effect of applied magnetic field on the growth mechanisms of liquid phase electroepitaxy", *International Journal of Engineering Science*, vol. 41, pp. 401-415, 2003. doi:10.1016/S0020-7225(02)00219-7.
53. Dost S. *Single crystal growth of semiconductors from metallic solution*. Elsevier Science, 2007. doi:10.1016/B978-0-444-52232-0.X5000-7.
54. Dost S. Liu Y., Lent B. "A numerical simulation study for the effect of applied magnetic field in liquid phase electroepitaxy", *Journal of Crystal Growth*, vol. 240, pp.39-51, 2002. doi:10.1016/S0022-0248(02)00830-8.
55. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. *Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников*. М.: Металлургия, 1985.
56. Milnes A.G. and Feucht D.L. *Heterojunctions and metal semiconductor junctions*.Pittsburg, Pennsylvania: Academic Press, 1972. doi:10.1016/B978-0-12-498050-1.X5001-6.
57. Yang V.K., Groenert M., Leitz C.W. *et al.* "Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates", *J. Appl. Phys*, vol. 93, no 7. p. 3861, 2003. doi:10.1063/1.1558963.
58. Ayers J.E. *Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth and characterization*. CRC Press Inc., Boca Raton, 2007. doi:10.1201/9781315221915.
59. Shuvalov L.A. (Ed.) *Modern crystallography IV: Physical properties of Crystals*. Springer Science & Business Media, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-81838-7.
60. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/mechanic.html>
61. Vaclavik J., Vapenka D. "Gallium Phosphide as a material for visible and infrared optics", *EPJ Web of Conferences*, vol. 48, 00028, 2013. doi:10.1051/epjconf/20134800028.
62. Pecht M. *Electronic Packaging Materials and Their Properties*. CRC Press Inc., Bosa Roca, USA 1998.
63. Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgovoy A.G., Pokrasin M.A. "Density and surface tension of heavy liquid-metal coolant. Gallium and Indium", *Perspektivnye Materialy*, vol. 3, pp.46-52, 2011. doi: 10.1134/S2075113311050108.

64. Кикоин И.К. *Таблицы физических величин. Справочник*. М.: Атомиздат, 1976.
65. Лякишев Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 2*. М.: Машиностроение, 2000.
66. Глазов В.М., Земсков В.С. *Физико-химические основы легирования полупроводников*. М.: Наука, 1967.
67. Scheel H.J. "A new technique for multilayer LPE", *Journal of Crystal Growth*, vol. 42, pp. 301-308, 1977. doi:10.1016/0022-0248(77)90210-X.
68. Nemcsics A. "Formation Kinetics of the Self-organized III-Vbased Nanostructures Grown by Droplet Epitaxy", *Acta Polytechnica Hungarica*, vol. 8, no. 4, pp. 5-21, 2011.
69. Гермогенов В.П. "От сплавных контактов к эпитаксиальным гетероструктурам", *Вестник Томского государственного университета*, №285, с.103-111, 2005.
70. Glazov M. *et al. Casting aluminium alloys. Their physical and mechanical metallurgy*. Butterworth-Heinemann, 2018. doi:10.1016/C2015-0-02446-7.
71. Лякишев Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 1*. М.: Машиностроение, 2000.
72. Соколов И.А. *Расчеты процессов полупроводниковой технологии*. М.: Металлургия, 1994.
73. Dost S. "Numerical simulation of liquid phase electroepitaxial growth of GaInAs under magnetic field", *ARI - An International Journal for Physical and Engineering Sciences*, vol. 51, pp. 235–246, 1998. doi:10.1007/s007770050059.
74. Киреев П.С. *Физика полупроводников. Учеб. пособие для вузов*. М.: Высшая школа, 1969.
75. Чепурний М.М. *Тепломасообмін в прикладах і задачах: навчальний посібник*. Вінниця: ВНТУ, 2011.
76. Ромашко О. В., Березняк І. Є. *Методичні вказівки для проведення практичних занять, виконання курсової роботи та самостійної роботи з дисципліни «Тепломасообмін»*. Харків: ХНАМГ, 2012.

77. Уонг Х. *Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров. Справочник.* М.: Атомиздат, 1979.
78. Михеев М.А., Михеева И.М. *Основы теплопередачи. 2-е изд.* М.: Энергия, 1977.
79. Лыков А.В. *Тепломассобмен. Справочник.* М.: Энергия, 1978.
80. Lienhard J.H. IV, Lienhard J.H. V *A heat transfer textbook. Fifth edition.* Cambridge, MA: Phlogiston Press, 2020.
81. Бухмиров В.В. *Расчет коэффициента конвективной теплоотдачи. Методические указания к выполнению практических и лабораторных занятий.* Иваново: ИГЭУ, 2007.
82. Яремчук В.П. Численное моделирование пространственных конвективных процессов в условиях космического полета: дис... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05. Москва, 2004. 163 с.
83. Полежаев В.И. Исследование естественной конвекции жидкостей и газов при нормальной и пониженной гравитации: дис... док. физ.-мат. наук: Москва, 1872. 319 с.
84. Михайлов В.А. *Электронперенос и его приложения.* Новосибирск: Наука, 1982.
85. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: Учебник для студ. вузов специальностей "Полупроводники и диэлектрики" и "Полупроводниковые и микроэлектронные приборы".* М.: Высш. шк., 1983.
86. Chernov A.A. *Modern Crystallography III: Crystal Growth.* Springer Science & Business Media, 2012. doi:10.1007/978-3-642-81838-7.
87. Li Q., May Lau K. "Epitaxial growth of highly mismatched III-V materials on (001) silicon for electronics and optoelectronics", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 63, pp. 105-120, 2017. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2017.10.001.

88. Zhao C., Xu B., Wang Z., Wang Z. Boron-doped III–V semiconductors for Si-based optoelectronic devices. *Journal of Semiconductors*, 2020, vol. 41, iss. 1, 011301. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011301>.
89. Mishra P., Nguyen A., Chen P.W., Tseng C.K., Lee M.C. Implementation of lateral Ge-on-Si heterojunction photodetectors via rapid melt growth and self-aligned microbonding for Si photonics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 58, SJJC02. doi:10.7567/1347-4065/ab24b3.
90. Viheriala J., Aho A., Isoaho R., Aho A., Tukiainen A., Guina M. "Quantum-well laser diodes operating at 1.28 μ m monolithically integrated on Ge substrate", *Proceedings 10537. Silicon Photonics XIII*. 105370U (2018). doi:10.1117/12.2292738.
91. Lan D., Green M. "Up-conversion of sunlight by GaInP/GaAs/Ge cell stacks: Limiting efficiency, practical limitation and comparison with tandem cells", *Energy Procedia*, vol. 130, pp. 60-65, 2017. doi:10.1016/j.egypro.2017.09.396
92. Tournet J., Parola S., Vauthelin A., *et al.* "GaSb-based solar cells for multi-junction integration on Si substrates", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, pp. 444-450, 2019. doi:10.1016/j.solmat.2018.11.035.
93. Baidus N.V., Aleshkin V.Y., Dubinov A.A. *et al.* "On the Application of Strain-Compensating GaAsP Layers for the Growth of InGaAs/GaAs Quantum-Well Laser Heterostructures Emitting at Wavelengths above 1100 nm on Artificial Ge/Si Substrates", *Semiconductors*, vol. 52, pp. 1547-1550, 2018. doi:10.1134/S1063782618120060.
94. Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Соколов Л.В., Чикичев С.И. "Искусственные подложки GeSi для гетероэпитаксии – достижения и проблемы. Обзор", *Физика и техника полупроводников*, т. 37, № 5, с. 513-538, 2003.
95. Theristis M., O'Donovan T.S. "Electrical-thermal analysis of III-V triple-junction solar cells under variable spectra and ambient temperatures", *Solar Energy*, vol. 118, pp. 533-546, 2015. doi:10.1016/j.solener.2015.06.003.

96. Kim D.-S., Jeong Y., Jeong H., Jang J.-H. "Triple-junction InGaP/GaAs/Ge solar cells integrated with polymethyl methacrylate subwavelength structure", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 901-907, 2014. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.138.
97. Sharma B.L., Purohit R.K. *Semiconductor heterojunctions*. Pergamon Press, 1974. doi:10.1016/C2013-0-10076-1.
98. Алешкин В.Я., Дикарева Н.В., Дубинов А.А., Звонков Б.Н., Кудрявцев К.Е., Некоркин С.М. "Наблюдение прямозонной электролюминесценции из GaAs-структуры с квантовыми ямами Ge", *Физика и техника полупроводников*, т. 49, № 2, с. 175-178, 2015.
99. Rostoczy F.E. and Stein W.W. "The growth of Ge-GaAs and GaP-Si heterojunction by liquid phase epitaxy", *J. Electrochem. Soc.* vol. 119, pp. 1119–1121, 1972.
100. Ci J.-W., Lian C.-Y., Uen W.-Y. *et al.* "Formation mechanism of high Ge content SiGe epilayer on Si by liquid phase epitaxy using Ge–Sn solution", *Thin Solid Films*, vol. 704, p. 137981, 2020. doi:10.1016/j.tsf.2020.137981.
101. Long J., Xiao M., Huang X., *et al.* "High efficiency thin film GaInP/GaAs/InGaAs inverted metamorphic (IMM) solar cells based on electroplating process", *J. Cryst. Growth*, vol. 513, pp. 38-42, 2019. doi:10.1016/j.jcrysgr.2019.02.057.
102. Reisinger M., Ostermaier C., Tomberger M., *et al.* "Matching in-situ and ex-situ recorded stress gradients in an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterostructure: Complementary wafer curvature analyses in time and space", *Scripta Materialia*, vol. 147, pp. 50-54, 2018. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.12.016
103. Ozkartal A. "Characterization of the ITO/p-Si/Al contacts produced by thermal evaporation", *Vacuum*, vol. 168, 108799, 2019. doi:10.1016/j.vacuum.2019.108799.
104. Zhu G., Sun J., Zhang L., Gan Z. "Molecular dynamics simulation of temperature effects on deposition of Cu film on Si by magnetron sputtering", *J. Crystal Growth*, vol. 492, pp. 60-66, 2018. doi:10.1016/j.jcrysgr.2018.04.002.

105. Wahid S., Chowdhury N., Alam Md K., Palacios T. "Barrier heights and Fermi level pinning in metal contacts on p-type GaN", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, 213506, 2020. doi:10.1063/5.0010699.
106. Noorzad C. "A Cost-Effective Liquid Phase Epitaxy Process for High-Efficiency AlGaAs/GaAs Solar Cells", *ProQuest Dissertations and Thesis*, no. 10608572, University of California, Davis, 2017.
107. Xin Z. "Applications of Liquid Phase Epitaxy in Optoelectronic Devices", *ProQuest Dissertations and Thesis*, no. 10165853, University of California, Davis, 2016.
108. Курносков А.И., Юдин В.В. *Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: Учеб. пособие для вузов по спец. "Полупроводники и диэлектрики" и "Полупроводниковые приборы". 3-е изд., перераб. и доп.* М.: Высш. шк., 1986.
109. Курносков А.И. *Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10-ти кн.: Учеб. пособие для ПТУ. Кн. 2. Материалы.* М.: Высш. шк., 1989.
110. Bendjebbar K., Rahal W.L., Rached D., Bahlouli S. "Numerical analysis of metal-semiconductor junctions ITO/p-a-Si:H and n-c-Si/Al on silicon heterojunction solar cells", *Optik*, vol. 212, 164741, 2020. doi:10.1016/j.ijleo.2020.164741.
111. Herguth A. "Finite Element Simulation of the Local Al/Si Contact Formation", *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 75-81, 2016. doi:10.1016/j.egypro.2016.07.018.
112. Urrejola E., Peter K., Plagwitz H., Schubert G. "Al-Si alloy formation in narrow p-type Si contact areas for rear passivated solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 107, 124516, 2010. doi:10.1063/1.3437070.
113. Курносков А.И., Юдин В.В. *Технология и оборудование производства полупроводниковых приборов.* Л.: Судостроение, 1971.
114. Степаненко И.П. *Основы микроэлектроники: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп.* М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001.

115. Копченова Н.В., Марон И.А. *Вычислительная математика в примерах и задачах*. М.: Наука, 1972.
116. Поттер Д. *Вычислительные методы в физике*. М.: Мир, 1975.
117. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. *Численные методы*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
118. Готра З.Ю. *Технология микроэлектронных устройств: Справочник*. М.: Радио и связь, 1991.
119. Курносов А.И. *Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: Учеб. пособие для сред. проф.-тех. училищ. 2-е изд.* М.: Высш. школа, 1980.
120. Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н., Свердлин И.А., Марин К.Г. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. М.: Радио и связь, 1982.
121. Clawson A.R. "Guide to references on III–V semiconductor chemical etching", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 31, no.1-6, pp. 1-438, 2001. doi:10.1016/S0927-796X(00)00027-9.
122. Случинская И.А. *Основы материаловедения и технологии полупроводников*. М.: Мир, 2002.
123. Шаскольская М.П. *Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп.* М.: Висш. шк., 1984.
124. Тилл У., Лаксон Дж. *Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление: Пер. с англ. под ред. Гальперина М.В.* М.: Мир, 1985.
125. Бургер Р., Донован Р. *Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление диффузия эпитаксия: Пер. с англ. под ред. Мордковича В.Н., Пресса Ф.П.* М.: Мир, 1969.
126. Глотка О.А., Степанова Л.П. *Конспект лекцій з дисципліни “Методи структурного аналізу матеріалів” для студентів спеціальності 132 “Матеріалознавство” денної і заочної форм навчання*. Запоріжжя: ЗНТУ, 2018.

127. Козлова О.Г. *Рост и морфология кристаллов. 3-е изд.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.
128. Benharrat L., Moussi A., Meziani S., Chaouchi S., Djelloul A. "Stabilization of copper solar cell contacts by spin coated titanium dioxide thin films", *in Proc. Solartr conference and exhibition, Turkiye, Istanbul, 29-30 Nov. 2018*, pp. 11-19.
129. van Maasakkers M.J.C.P "Characterisation of ohmic contacts on n-InP and p-InGaAs based materials", *Student thesis: Master*, 2003.
130. Reeves G.K., Harrison H. "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 3, no. 5, pp. 111-113, 1982. doi:10.1109/EDL.1982.25502.
131. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition.* CRC Press, 2014-1015.
132. Корицкий Ю.В., Пасынков В.В., Тареева Б.М *Справочник по электротехническим материалам. Том 3.* Л.: Энергоатомиздат, 1988.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А. Акт про впровадження результатів дисертаційної роботи.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Бериславське шосе, 24, м. Херсон, 73008, Тел./Факс +38(0552) 32-69-10,
Тел. +38(0552)-32-69-09, E-mail: kntu@kntu.net.ua код ЄДРПОУ 05480298

№ _____


ЗАТВЕРДЖУЮ
Перший проректор ХНТУ
Ю.Г. Розов
« 16 » 03 2021 р.

АКТ
про використання результатів дисертаційної роботи
Цибуленка Вадима Володимировича
«Розробка методу скануючої рідиннофазної епітаксії»
у навчальному процесі Херсонського національного технічного університету

Ми, що нижче підписалися, начальник навчального відділу ХНТУ Рязанова О.Ю., в.о. завідуючого кафедри автоматизації, робототехніки і мехатроніки Дмитрієв Д.О., доцент кафедри автоматизації, робототехніки і мехатроніки Лебеденко Ю.О., доцент кафедри автоматизації, робототехніки і мехатроніки Поливода О.В., склали цей акт про використання результати дисертаційної роботи Цибуленка Вадима Володимировича «Розробка методу скануючої рідиннофазної епітаксії», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, у навчальному процесі підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» на кафедрі автоматизації, робототехніки і мехатроніки при викладанні дисциплін «Основи комп'ютерної електроніки», «Інформаційно-вимірювальні системи», «Комп'ютерно-інтегровані системи управління технологічними процесами».

Використовуються такі наукові положення та результати дисертаційної роботи:

- методи формування функціональних напівпровідникових матеріалів і приладових структур;
- принципи побудови інформаційно-вимірювальних систем для контролю функціонування технологічного обладнання;
- процедури визначення оптимальних параметрів технологічних режимів шляхом моделювання процесів з використанням чисельного методу скінченних різниць.

Начальник навчального відділу ХНТУ		О.Ю.Рязанова
В.о. завідувача кафедри автоматизації, робототехніки і мехатроніки д.т.н., доцент		Д.О.Дмитрієв
доцент кафедри автоматизації, робототехніки і мехатроніки к.т.н., доцент		Ю.О. Лебеденко
доцент кафедри автоматизації, робототехніки і мехатроніки к.т.н., доцент		О.В. Поливода









 УКРАЇНА (11) **14276**
(19) (UA) (51) МПК (2006)
H01L 21/208

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

**Деклараційний патент
на корисну модель**

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності   М. Паладій

(21) u 2005 09903
(22) 21.10.2005
(24) 15.05.2006
(46) 15.05.2006. Бюл.№ 5

(72) Марончук Ігор Євгенович, Цибуленко Вадим Володимирович, Єрохін Сергій
Юрійович
(73) ХЕРСОНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(54) УСТАНОВКА ДЛЯ РІДКОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ



207



УКРАЇНА

(11) 62234 A

(19) (UA)

(51) 7 H01L21/208

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту
інтелектуальної власності



М. Паладій

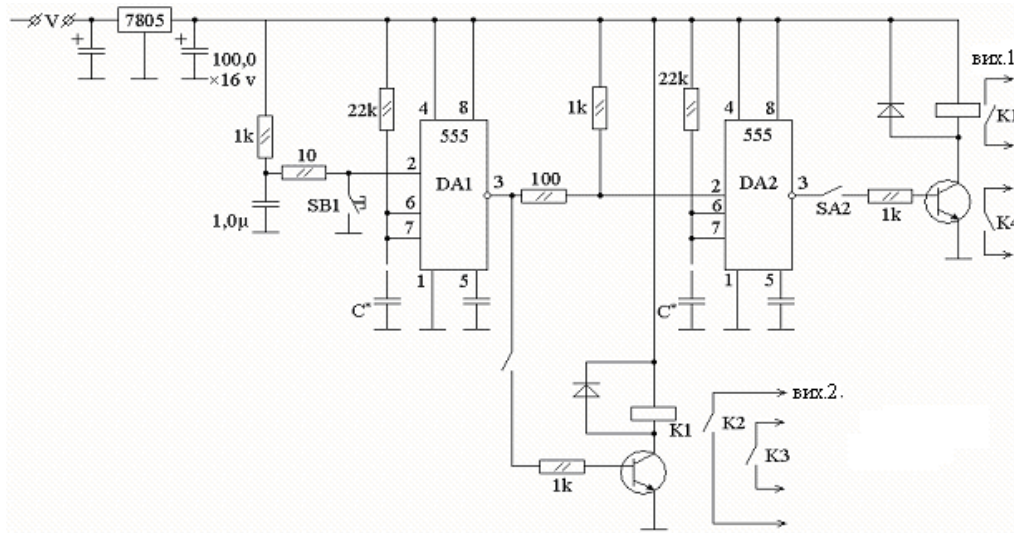
(21) 2003021058
(22) 06.02.2003
(24) 15.12.2003
(46) 15.12.2003. Бюл. № 12

(72) Марончук Ігор Євгенович, Цибуленко Вадим Володимирович, Курак Владислав
Володимирович, Калашников Андрій Веніамінович, Журба Олександр Михайлович
(73) Херсонський державний технічний університет

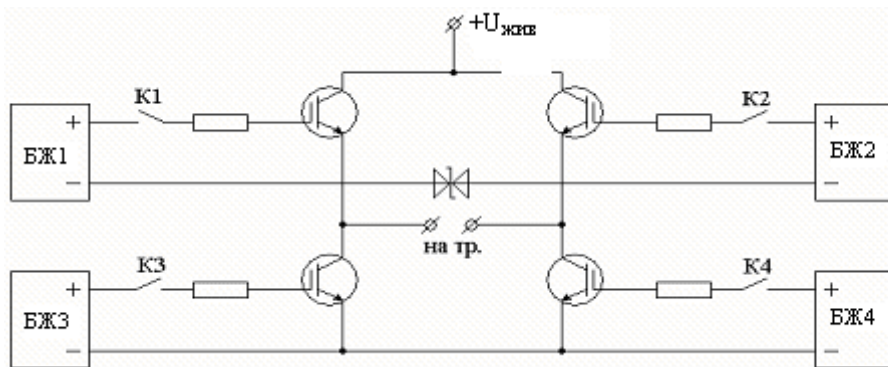
(54) УСТАНОВКА ДЛЯ РІДКОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

УКРАЇНА

ДОДАТОК 3. Схема формувача імпульсів (а) та його силового блоку (б).

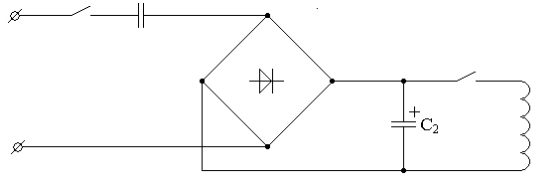


а)

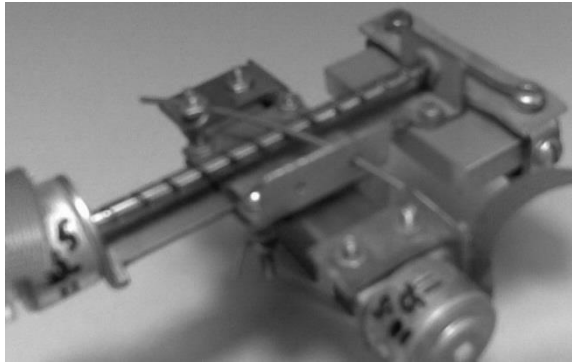


б)

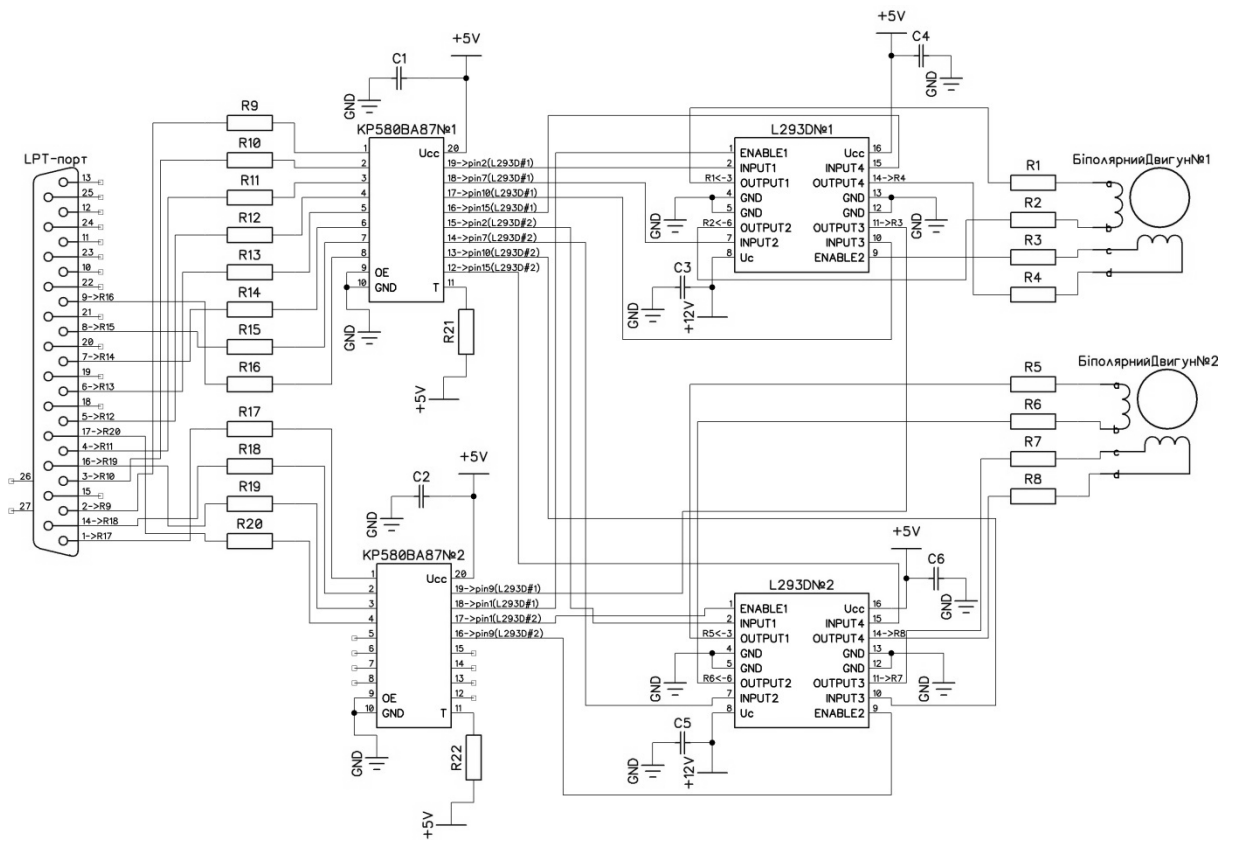
ДОДАТОК І. Схема живлення блоку керування поршнем.



ДОДАТОК К. Тримач підкладки (а) та схема блоку його керування (б).



а)



б)

ДОДАТОК Л. Код програми керування сигналами LPT-порту.

```
unit Unit1;  
interface  
uses  
Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, StdCtrls;  
function Inp32(PortAdr: word): byte; stdcall; external 'inpout32.dll';  
function Out32(PortAdr: word; Data: byte): byte; stdcall; external 'inpout32.dll';  
type  
TForm1 = class(TForm)  
Button1: TButton; Button2: TButton; Button3: TButton; Button4: TButton;  
procedure Button1Click(Sender: TObject); procedure FormCreate(Sender: TObject);  
procedure Button2Click(Sender: TObject); procedure Button3Click(Sender: TObject);  
procedure Button4Click(Sender: TObject);  
private  
{ Private declarations }  
public  
{ Public declarations }  
end;  
  
var  
Form1: TForm1; DT:Integer;  
implementation  
  
{ $R *.dfm }
```

```
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject); begin {Двигун 1. Рух прямо;} Button2.Enabled:=False;  
Button3.Enabled:=False; Button4.Enabled:=False; Out32(890, 7); sleep(10); Out32(888, 254);sleep(DT);{увімкн.  
обм. a} Out32(888, 251); sleep(DT);{увімкн. обм. c} Out32(888, 253);sleep(DT);{увімкн. обм. b} Out32(888,  
247);sleep(DT);{увімкн. обм. d} Out32(888, 255); Out32(890, 4); Button2.Enabled:=True;  
Button3.Enabled:=True; Button4.Enabled:=True; end;
```

```
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject); begin DT:=50; {ЗАТРИМКА, в мілі сек.!!!} Out32(888,  
255);{255=Вимкнути усі обмотки Двигунів 1 та 2} Out32(890, 4); {4=Вимкнути Двигуни 1 та 2;  
11=Увімкнути Двигуни 1 та 2; pin 17, 14, 1 - інвертні; pin 16 - прямий} {див.: Інструкція Керування  
Двигунами.doc Дес.числа для KP580BA87 - з інверсією} end;
```

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject); begin {Двигун 1. Рух обратно;} Button1.Enabled:=False;  
Button3.Enabled:=False; Button4.Enabled:=False; Out32(890, 7); sleep(10); Out32(888, 247);sleep(DT);{увімкн.  
обм. d} Out32(888, 253);sleep(DT);{увімкн. обм. b} Out32(888, 251);sleep(DT);{увімкн. обм. c} Out32(888,  
254);sleep(DT);{увімкн. обм. a} Out32(888, 255); Out32(890, 4); Button1.Enabled:=True;  
Button3.Enabled:=True; Button4.Enabled:=True; end;
```

```
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject); begin {Двигун 2. Рух прямо;} Button1.Enabled:=False;  
Button2.Enabled:=False; Button4.Enabled:=False; Out32(890, 8); sleep(10); Out32(888,  
239);sleep(DT);{увімкн. обм. a} Out32(888, 191);sleep(DT);{увімкн. обм. c} Out32(888,  
223);sleep(DT);{увімкн. обм. b} Out32(888, 127);sleep(DT);{увімкн. обм. d} Out32(888, 255); Out32(890, 4);  
Button1.Enabled:=True; Button2.Enabled:=True; Button4.Enabled:=True; end;
```

```
procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject); begin {Двигун 2. Рух обратно;} Button1.Enabled:=False;  
Button2.Enabled:=False; Button3.Enabled:=False; Out32(890, 8); sleep(10); Out32(888, 127);sleep(DT);{увімкн.  
обм. d} Out32(888, 223);sleep(DT);{увімкн. обм. b} Out32(888, 191);sleep(DT);{увімкн. обм. c} Out32(888,  
239);sleep(DT);{увімкн. обм. a} Out32(888, 255); Out32(890, 4); Button1.Enabled:=True;  
Button2.Enabled:=True; Button3.Enabled:=True; end.  
end.
```

ДОДАТОК М. Вхідні данні для розрахунків.

Таблиця М.1.

Параметр	Значення	Джерело
α (GaAs), 1/K	$2.173 \cdot 10^{-9} \cdot T + 5.407 \cdot 10^{-6}$	[56-58]
α (GaP), 1/K	$2.034 \cdot 10^{-6} \cdot \ln(T) - 7.29 \cdot 10^{-6}$	[56,58]
α (Si), 1/K	$1.749 \cdot 10^{-6} \cdot \ln(T) - 7.425 \cdot 10^{-6}$	[56-58]
α (Ga), 1/K	$18.1 \cdot 10^{-6}$	[132]
α (Sn), 1/K	$23.0 \cdot 10^{-6}$	[132]
c_{11} (GaAs), ГПа	$(12.17 - 1.44 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot 10^4$	[60]
c_{12} (GaAs), ГПа	$(5.460 - 0.64 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot 10^4$	[60]
c_{11} (GaP), ГПа	$14.05 \cdot 10^4$	[60]
c_{12} (GaP), ГПа	$6.2 \cdot 10^4$	[60]
c_{11} (Si), ГПа	$(16.38 - 1.28 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot 10^4$	[60]
c_{12} (Si), ГПа	$(5.520 - 0.48 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot 10^4$	[60]
σ_{sm} (Ga), Н/м	$-3.739 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.812$	[63,64]
σ_{sm} (Sn), Н/м	$-2.986 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.704$	[64]
ρ_{Ga} , кг/м ³	$(-0.000627 \cdot T + 6.269838) \cdot 10^3$	[72]
ρ_{Ge} , кг/м ³	$(-0.000550 \cdot T + 6.266187) \cdot 10^3$	[72]
ρ_{Sn} , кг/м ³	$(-0.000652 \cdot T + 7.308214) \cdot 10^3$	[64]
ρ_{Al} , кг/м ³	$(-0.000311 \cdot T + 2.667263) \cdot 10^3$	[64]
ρ_{Si} , кг/м ³	$(-0.000360 \cdot T + 3.177320) \cdot 10^3$	[72]
ρ_{GaAs} , кг/м ³	5320	[72]
ρ_{GaP} , кг/м ³	4130	[72]
ρ_{Fe} , кг/м ³	$(-0.000926 \cdot T + 8.712493) \cdot 10^3$	[131]
ρ_{N2} , кг/м ³	$337.568110 \cdot T^{-1.000348} \cdot 10^3$	[131]
x (Ge)	$4.702 \cdot 10^{-19} \cdot T^6 - 7.687 \cdot 10^{-16} \cdot T^5 - 2.737 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 + 8,989 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 7.963 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2.895 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.383$	[65,66]
θ (Ga-GaAs), град	28	[67,68]
θ (Sn-GaAs), град	135	[69]
k_{Ga} , Дж/(см·с·К)	$0.0906 \cdot T^{0.1845}$	[131]
k_{Ge} , Дж/(см·с·К)	$4.688 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1.004 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.705$	[131]

$k_{Sn}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$3.898\cdot 10^{-8}\cdot T^2 - 1.172\cdot 10^{-4}\cdot T + 0.392$	[131]
$k_{Al}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$-1.494\cdot 10^{-5}\cdot T^2 + 2.405\cdot 10^{-2}\cdot T - 6.72$	[131]
$k_{Si}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$5.656\cdot 10^{-7}\cdot T^2 - 1.617\cdot 10^{-3}\cdot T + 1.372$	[131]
$k_{GaAs}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$0.51018\cdot e^{-0.001696E-03\cdot T}$	[132]
$k_{GaP}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$2.0123\cdot e^{-0.0032\cdot T}$	[132]
$k_{Fe}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$4.369\cdot 10^{-7}\cdot T^2 - 1.226\cdot 10^{-3}\cdot T + 1.122$	[131]
$k_{N_2}, \text{Дж}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	$0.3314\cdot T^{0.7661}$	[131]
$c_{Ga}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$0.00018\cdot T + 0.3003$	[72]
$c_{Ge}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$-6.687\cdot 10^{-9}\cdot T^2 + 6.798\cdot 10^{-5}\cdot T + 0.301$	[72]
$c_{Sn}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	0.257	[72]
$c_{Al}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$0.623\cdot T^{0.0805}$	[72]
$c_{Si}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$-3.184\cdot 10^{-8}\cdot T^2 + 2.03\cdot 10^{-4}\cdot T + 0.767$	[72]
$c_{GaAs}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$-7.085\cdot 10^{-9}\cdot T^2 + 7.402\cdot 10^{-5}\cdot T + 0.325$	[72]
$c_{GaP}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	0.416	[72]
$c_{Fe}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$0.001172\cdot T - 0.138503$	[64]
$c_{N_2}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$1.5398\cdot 10^{-7}\cdot T^2 - 1.00893\cdot 10^{-5}\cdot T + 1.0274$	[131]
π_{sl}, B	0.3	[73,74]
$\eta (N_2), H\cdot\text{с}/\text{м}^2$	$3.160\cdot 10^{-7}\cdot T^{0.715}$	[72]
$\nu (Ga), \text{м}^2/\text{с}$	$5.53\cdot 10^{-8}\exp(633/T)$	[72]
$\bar{u}, \text{м}/\text{с}$	1.5	
$d, \text{см}$	1.0	
$D_l \text{ см}^2/\text{с} (Ge-Ga)$	$1.227\cdot 10^{-7}\cdot T - 3.962\cdot 10^{-5}$	[72]
$Z_{эф}$	3	[84]
$a_{GaAs}, \text{нм}$	0.565325	[28,47,56]
$a_{GaP}, \text{нм}$	0.54509	[28,47,56]
$a_{Si}, \text{нм}$	0.54307	[28,97]
$a_{Ge}, \text{нм}$	0.56575	[28,97]
$E, \text{Дж}$	$5.636\cdot 10^{-20}$	[28,66,86]