

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

**ЦИБУЛЕНКО ВАДИМ ВОЛОДИМИРОВИЧ**



УДК: 621.3; 548.25; 67.02; 67.05

## **РОЗРОБКА МЕТОДУ СКАНУЮЧОЇ РІДИННОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ**

05.27.06 – технологія, обладнання  
та виробництво електронної техніки

### **АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук  
(доктора філософії)

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в лабораторії "Технології матеріалів для оптоелектроніки" №10-2 Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

**Науковий керівник:**

Кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник,  
Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.  
Лашкарьова Національної академії наук України  
**Шутов Станіслав Вікторович**

**Офіційні опоненти:**

Доктор технічних наук,  
професор, завідувач кафедри прикладної фізики,  
Фізико-технічного інституту,  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря  
Сікорського»  
**Воронов Сергій Олександрович;**

Кандидат технічних наук,  
доцент кафедри напівпровідникової електроніки,  
Національного університету «Львівська політехніка»  
**Губа Сергій Костянтинович.**

Захист відбудеться «22» вересня 2021р. о 17 годині 15 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.199.01 в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України за адресою: 03028, м. Київ, пр. Науки, 41

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України за адресою: 03028, м. Київ, пр. Науки, 45

Автореферат розіслано «19» серпня 2021р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради Д 26.199.01

Доктор фізико-математичних наук



О.Б. Охріменко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Рідиннофазна епітаксія (РФЕ) є добре розвиненою 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. 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. 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 маталоорганічна епітаксія з парової фази, металоорганічне хімічне осадження з пару та молекулярно-променева епітаксія вважалися кращими за РФЕ.

Однак, 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, усуваються новими методами та підходами, заснованими на використанні нових хімічних речовин розплаву, альтернативних методах спонукання росту тощо.

Окрім того, унікальні властивості, що відрізняють РФЕ від конкуруючих напівпровідникових технологій епітаксії, 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;
- велика кількість хімічних елементів, що можуть бути використані в якості домішок;
- переважна сегрегація фонових домішок до рідинної фази;
- низька щільність дефектів;
- відсутність високотоксичних первинних матеріалів або побічних продуктів;
- низькі витрати на обладнання та 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 багатошарових гетероструктур з найвищою структурною досконалістю, найкращою стехіометрією, а також з атомарно рівними поверхнями та гетерограницями.

**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-, масо- і електропередачі, 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. Одержані теоретичні і експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

**Практичне значення отриманих результатів.** Визначено недоліки рідиннофазної епітаксії, які обмежують її можливості [1], виконано їх аналіз та розроблені вимоги до нового методу рідиннофазної епітаксії.

Запропоновано новий метод рідиннофазної епітаксії – СРФЕ, завдяки якому можна використовувати:

- великі за площею підкладки, так як підкладки не обмежені розмірами розчину-розплаву;
- 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 та роздільного кріплення підкладки і ростової комірки;
- різку зміну швидкості росту в широких межах в процесі вирощування.

На основі результатів моделювання розроблено методіку розрахунку технологічних параметрів 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.

Визначені та 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» (Акт від 16.03.2021).

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати, отримані в роботі, належать авторові і опубліковані в роботах [1-17]. У роботах, виконаних у співавторстві, особисто Цибуленку В.В. належать такі наукові результати:

Визначення недоліків рідиннофазної епітаксії, які обмежують її можливості [1].

Виконання аналізу виявлених недоліків та розробка вимог до нового методу рідиннофазної епітаксії [1].

Розробка методу скануючої рідиннофазної епітаксії [7, 11, 12, 15], в основу якого поклав три самодостатні винаходи:

- нагріванню підлягає тільки ростова комірка із розчином-розплавом і, за потреби підкладка, які розміщуються в камері.
- 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 [2-6, 13, 16].

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 [14].

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 [14, 16].

Розрахунок режимів та проведення нанесення омичного контактного шару Al/SnAl на Si методом СРФЕ [17].

Дослідження отриманих зразків, зокрема, оптичними методами і методом сферичного шліфу [14, 16, 17].

**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](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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** показана актуальність теми дисертації та її наукова новизна. Сформульована мета та поставлені задачі, вирішення яких необхідне для її досягнення. Визначено об'єкт, предмет та методи дослідження. Показано практичне значення отриманих результатів. Надано відомості щодо апробації результатів дослідження, особистий внесок автора, обсяг і короткий зміст роботи за розділами.

У **першому розділі** розглянуто усі відомі методи вирощування епітаксійних шарів з рідинної фази. Виявлені чинники, що впливають на якість, розміри та склад шарів, що вирощуються. Проведений аналіз виявлених чинників і сформульовані основні вимоги до нового методу вирощування з рідинної фази.

У **другому розділі**, описаний *новий розроблений метод РФЕ – скануюча рідиннофазна епітаксія (СРФЕ)*, який захищений Патентами України [11,12,15].

*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, що діє на розчин-розплав при проходженні крізь нього електричного та магнітного полів в певних напрямках [12]. *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.

Для реалізації описаного методу була *розроблена нова конструкція установки*, схематичне зображення якої показано на рис. 1. В свою чергу, ростова комірка установки СРФЕ складається з елементів показаних на рис. 2.

Камера не контактує з високотемпературними елементами конструкції установки, тому може бути виготовлена з не термостійких матеріалів та будь яких розмірів. Останнє та перелічені вище особливості нового методу дають змогу отримувати епітаксійні шари на підкладках великої площі.

Розроблено і описано нову методику вирощування гетероепітаксійних шарів з рідинної фази методом СРФЕ.

Проведений *порівняльний аналіз* розробленого методу з відомими методами РФЕ і показані його переваги.

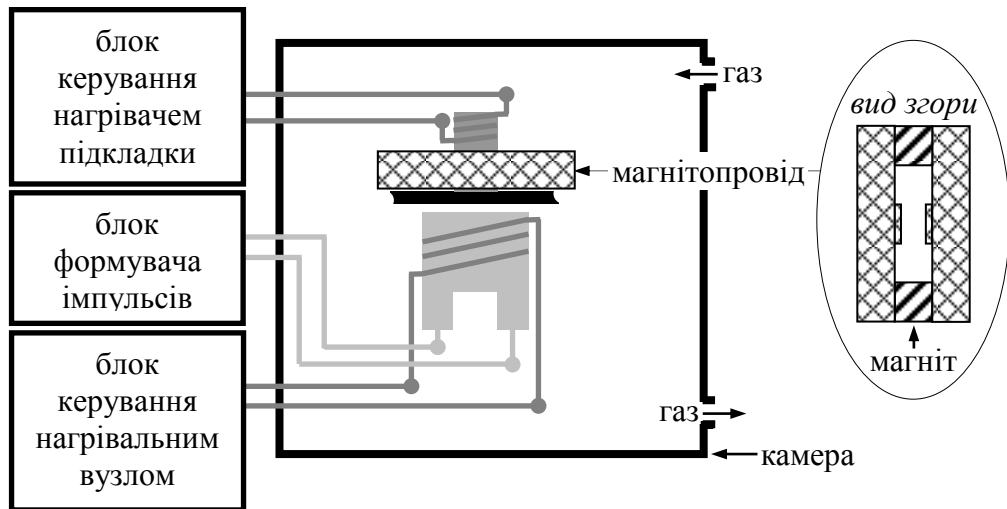


Рис.1. Установа СРФЕ.

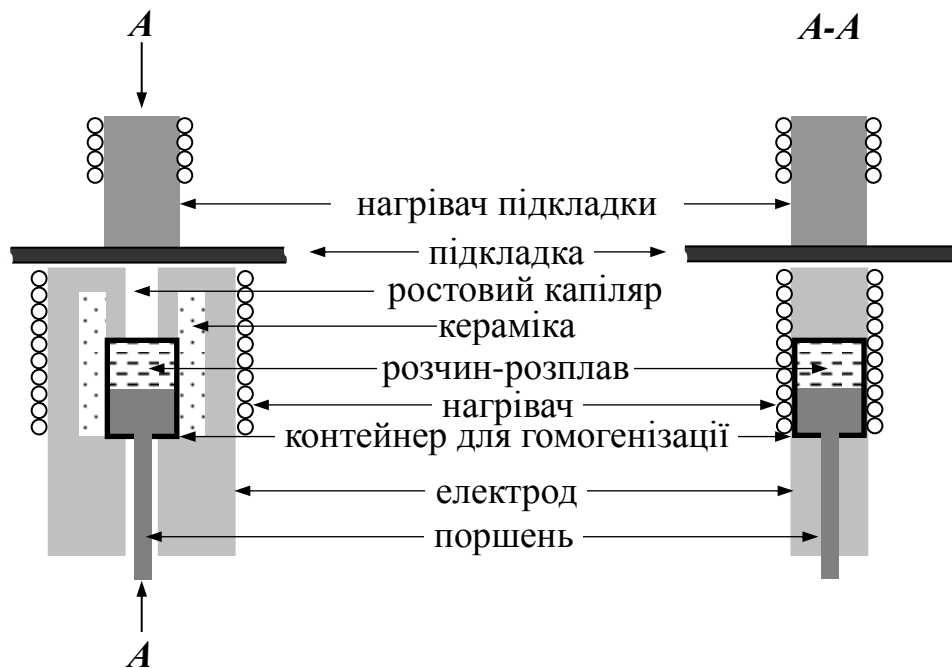


Рис. 2. Ростова комірка установки СРФЕ.

**Третій розділ** присвячений побудові *математичної моделі* росту епітаксійного шару при використанні розробленого методу СРФЕ. Для цього математично описані процеси тепло- та масопередачі в ростовому капілярі ростової комірки, а також встановлений їх зв'язок з іншими процесами і основними технологічними параметрами.

За результатами *моделювання термічних напружень*, 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 теоретичну можливість отримання методом СРФЕ багат шарових металевих *омічних контактних* плівок у вигляді сітки на поверхні напівпровідника.

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

Адаптовано до нового методу СРФЕ *математичну модель процесів теплопередачі* при наявності електричного струму крізь розчин-розплав та тепловідведенні від тильної сторони підкладки вільною та примусовою 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 нагрівання підкладки з її тильної сторони.

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

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

Адаптовано до нового методу СРФЕ *математичну модель процесів масопередачі* при наявності електричного, магнітного та теплового полів, що надає змогу розраховувати товщину шару, що кристалізується під час процесу вирощування. 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 шару методом СРФЕ (з використанням сили Ампера).

Для перевірки працездатності розробленого методу вирощування епітаксійних шарів у розділі 2 та запропонованої моделі росту в розділі 3 була *виготовлена експериментальна установка для СРФЕ*.

У **четвертому розділі** наведений *детальний опис виготовленої установки СРФЕ*, а також наведені дані по вирощуванню різних

гетероепітаксійних шарів за її допомогою. Також у розділі наведені дані по дослідженню отриманих гетероструктур.

Для досліджень було обрано наступні гетероструктури: GaP/Ge та GaAs/Ge. Обґрунтовано вибір зазначених гетероструктур та розчинника, в якості якого обраний Ga. Також, в роботі розглянута можливість отримання омичних металевих плівок до напівпровідникової пластини новим розробленим методом. В якості омичної багат шарової композиції до Si було обрано Al/SnAl.

Для визначення технологічних режимів гетероепітаксії та нанесення зазначених гетерокомпозицій новим розробленим методом СРФЕ було проведено моделювання з використанням чисельного методу скінченних різниць. Для проведення моделювання був розроблений алгоритм та створені програми розрахунку в середовищі програмування Maple 2017.



Рис. 3 Блок-схема розрахунків.

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.3).

За результатами моделювання визначені:

- оптимальні розміри ростового капіляру ростової комірки по висоті при яких у розчині-розплаві не виникає тепла конвекція – 8 мм (взято 7 мм);

- оптимальні розміри ростового капіляру ростової комірки по горизонталі, при яких розчин-розплав буде триматися на підкладці за рахунок сили адгезії –  $9 \times 9 \text{ мм}^2$  (взято  $4 \times 4 \text{ мм}^2$ );
- значення загального струму крізь Ga-Ge розчин-розплав для змочування підкладки та її очищення:  $11 \text{ A} < I_w \leq 39 \text{ A}$  та  $I_c \geq 17 \text{ A}$ , відповідно, включно з випадком контакту Sn-Al розчину-розплаву з поверхнею підкладки *крізь вузькі щілини маски*:  $I_w > 31 \text{ A}$  та  $I_c > 7 \text{ A}$ , відповідно;
- технологічні параметри і режими отримання (рис. 4) гетероепітаксійних шарів Ge на підкладках GaAs та GaP з Ga-Ge розчину-розплаву в умовах короткочасного контакту та значних розбіжностях між сталими ґратки і кристалохімічними властивостями;

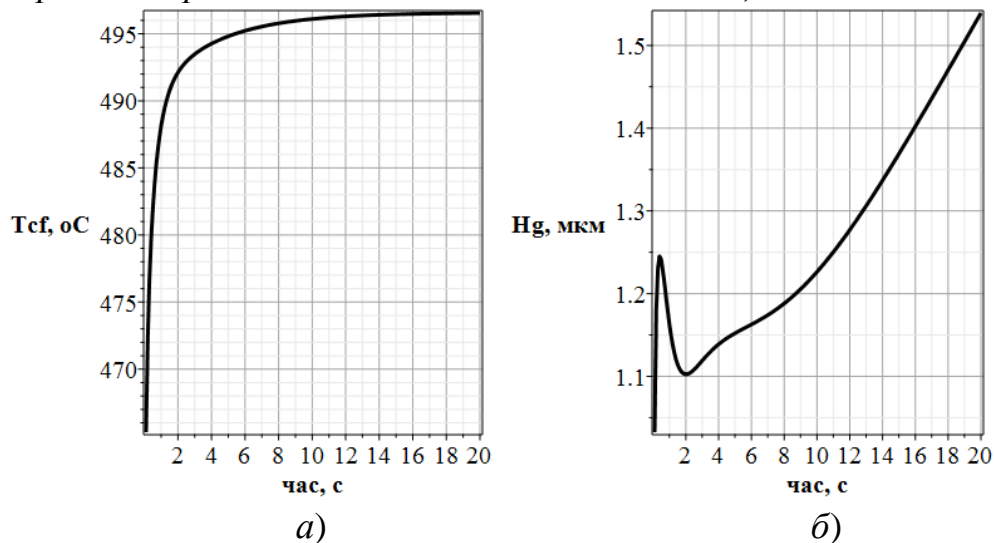


Рис. 4. Залежність температури на фронті кристалізації  $T_{cf}$  від часу (а), та залежність товщини осажденного шару  $H_g$  від часу (б).

- технологічні параметри і режими отримання *товстих гетероепітаксійних шарів* Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву в умовах *градієнту температури*. Моделювання показало (рис.5), що вже менш ніж за 30 с на фронті контакту спостерігається сталий у часі градієнт температури;
- технологічні параметри *нанесення омичного контактного шару* Al/SnAl на Si пластину в умовах *тривалого і сталого у часі градієнту температури*.  
У роботі, за результатами моделювання процесів теплопередачі було *визначено, що*:
- 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 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;

- основний внесок у розподілення товщини епітаксійного шару по поверхні підкладки вносить розподілення тепла в охолодженій підкладці.

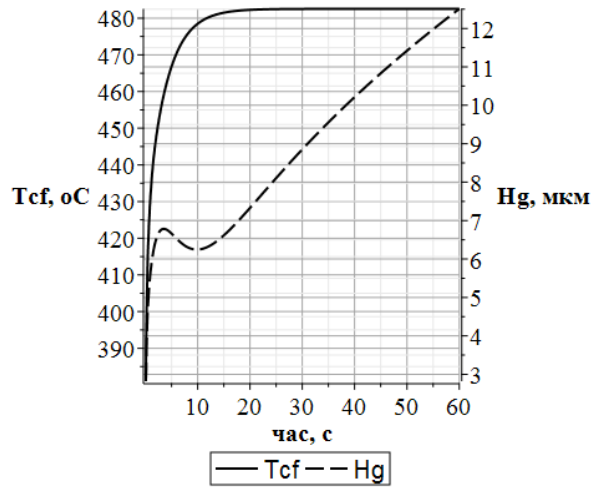


Рис. 5. Залежність температури на фронті кристалізації та товщини шару від часу, при температурі робочої поверхні підкладки на момент контакту  $270^{\circ}\text{C}$ .

За результатами моделювання процесів остигання залишкового шару розчину-розплаву на підкладці, було визначено, що *припинення росту шару відбувається майже миттєво*.

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

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

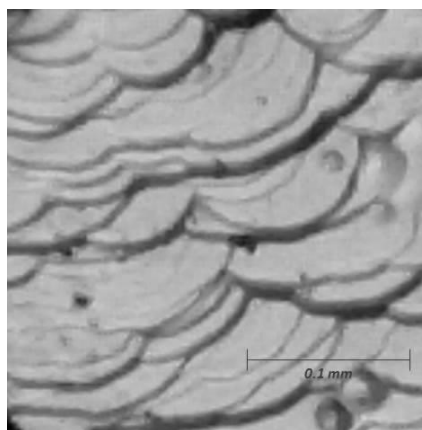


Рис. 6. Морфологія поверхні епітаксійного шару.

На рис. 6 можна побачити сходинок росту на поверхні отриманого зразка. Це говорить про те, що ріст гетероепітаксійного шару був пошарово-спіральною [2\*]. Тобто, градієнт температури, створений на фронті кристалізації, не вплинув на морфологію отриманого епітаксійного шару.

Методом сферичного шліфу визначена товщина отриманого гетероепітаксійного шару, яка становить 12.6 мкм.

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

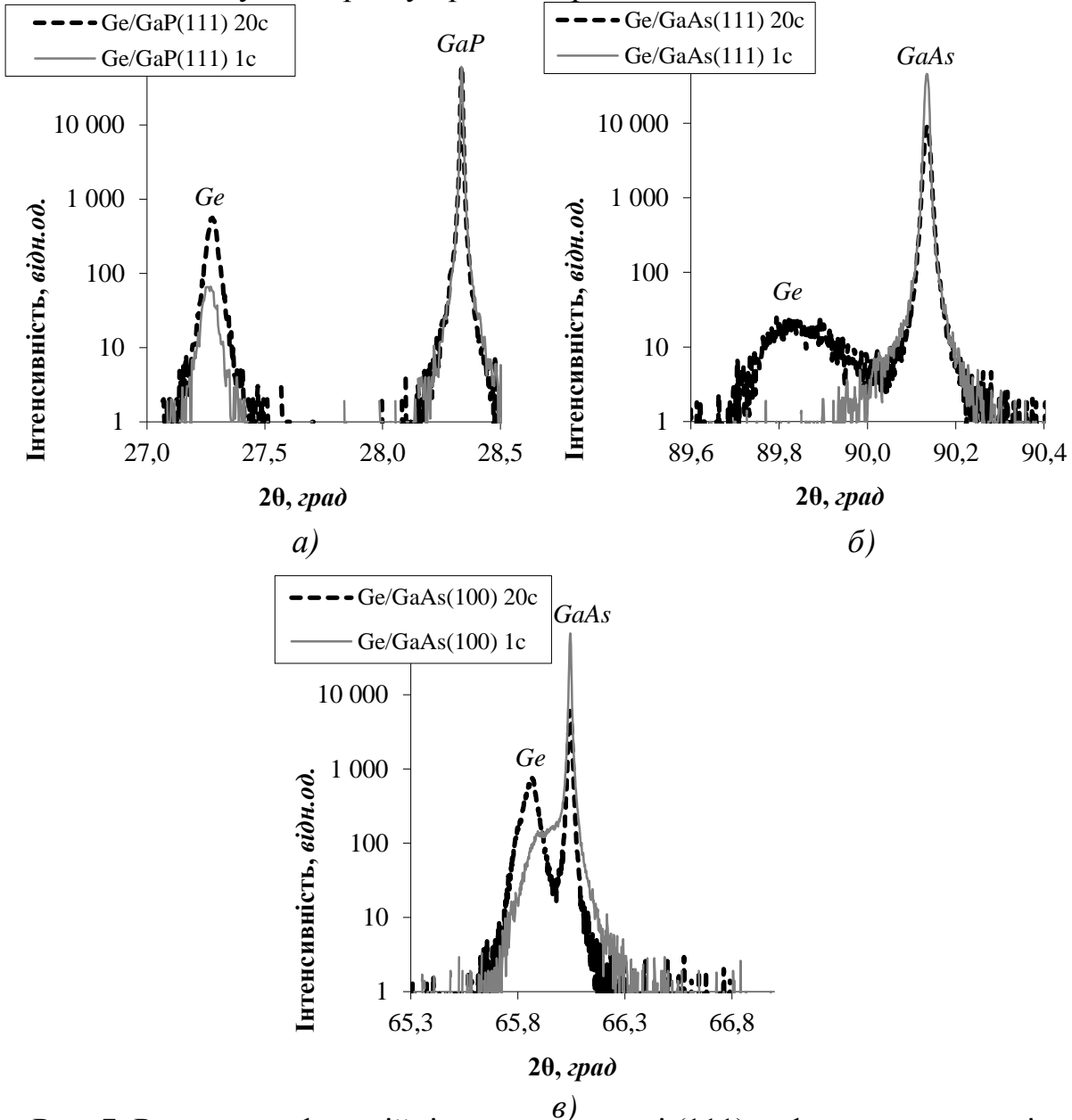


Рис. 7. Рентгенодифракційні спектри в околі (111) рефлексу для зразків Ge/GaP(111) (а), в околі (333) рефлексу для зразків Ge/GaAs(111) (б) та в околі (004) рефлексу для зразків Ge/GaAs(100) (в) при часі вирощування 1 с та 20 с.

Для дослідження вирощених гетероепітаксійних шарів були використані оптичні методи, рентгенодифрактометричний аналіз та метод сферичного шліфу для визначення товщини шару [3\*]. Рентгенодифрактометричний аналіз отриманих зразків було проведено в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, на

дифрактометрі Philips X'Pert PRO з застосуванням Cu K $\alpha$  випромінювання ( $\lambda=0,15406$  нм). Як показало 2Тета-омега сканування всі зразки мають псевдоморфний шар Ge до підкладки – рис.7.

Отримані гетероепітаксійні шари дещо відрізняються по параметру ґратки один від одного. Для підкладок GaP орієнтацією (111), зразок, що отриманий за 20 с (рис.7 а)) має шар Ge із середнім параметром ґратки 5.6580Å, а 1 с зразок (на рис.7 а)) – 5.6614Å. Для підкладки GaAs (111), окремий шар Ge спостерігається тільки у зразка вирощеного за 20 с (рис.7 б)). Середній параметр ґратки цього Ge шару складає 5.6685Å. У зразка вирощеного за 1 с (рис.7 б)) шар, вочевидь, по параметру ґратки збігається з підкладкою. Для підкладки GaAs (100), шар Ge спостерігається у обох зразків (рис.7 в)). Параметр ґратки Ge шару складає 5.664Å та 5.668Å для часів вирощування 1 с та 20 с, відповідно. Отже, усі отримані шари Ge успадкували орієнтацію підкладки і є частково релаксованими. Останнє підтверджується спостереженням морфології поверхні отриманих гетероепітаксійних шарів.

З рис. 8 можна побачити, що на поверхні зразків вирощених за 1 с спостерігаються бугорки росту. Це підтверджується розрахунками наведеними у роботі. Швидкість росту на початковому етапі значно перевищувала критерій морфологічної стійкості. З [4\*] відомо, що подібна морфологія поверхні утворюється унаслідок концентраційного переохолодження. 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. Проте, в нашому випадку, шар залишився суцільним по поверхні, і дендритного росту або зриву росту не відбулося.

У зразків, що вирощені за 20 с (рис. 8), поверхня є більш досконалою. Це можна пояснити тим, що після 2-ої секунди ріст відбувався зі значно меншою швидкістю. 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.

Методом сферичного шліфу 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. Ці значення співпадають з теоретично розрахованими в роботі.

Підкладка GaAs має майже однаковий з Ge період ґратки, а підкладка GaP має велике розузгодження по періоду ґратки з Ge. 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.

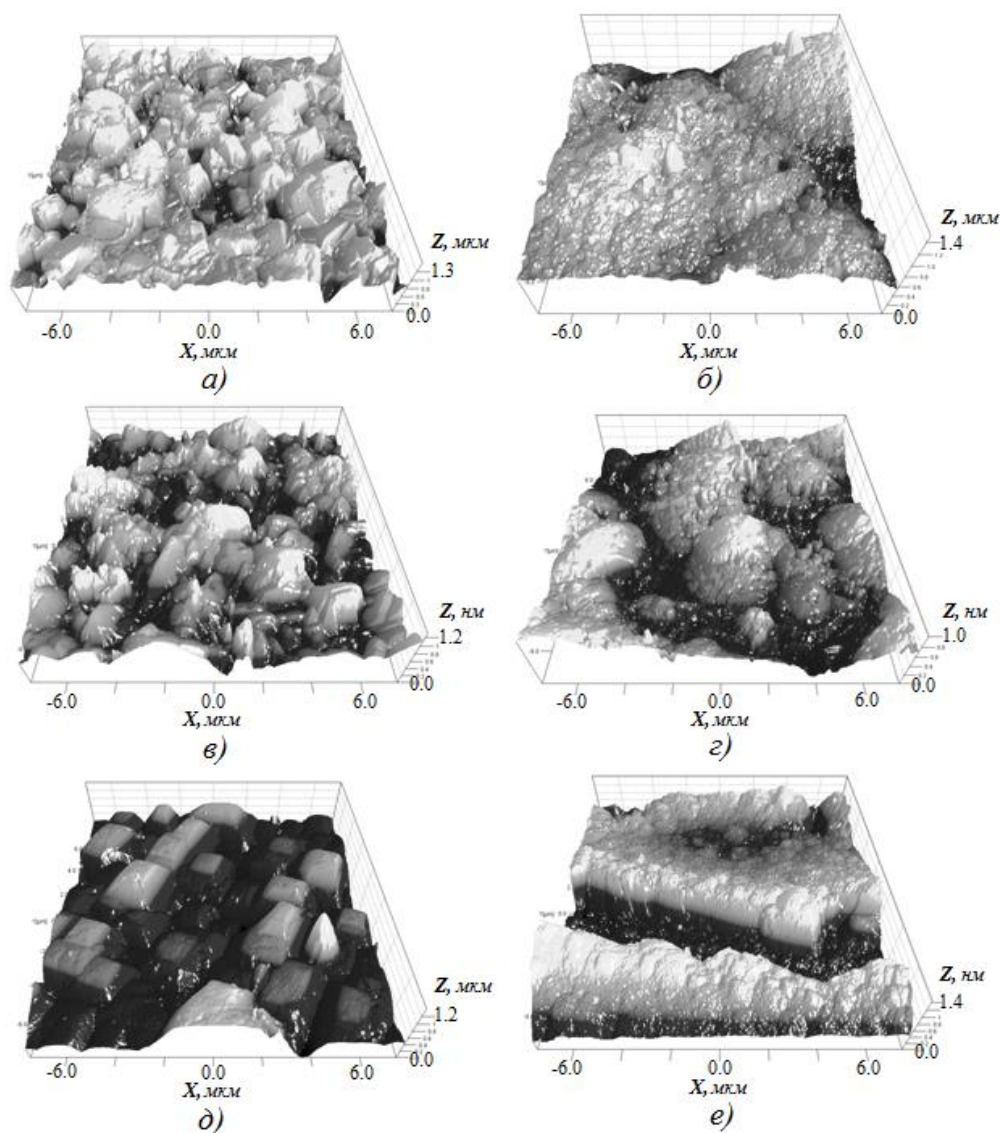


Рис. 8. Морфологія поверхні зразків: підкладка GaP орієнтацією (111) (а,б), GaAs (111) (в,г) та GaAs (100) (д,е), при часі вирощування 1 с (а,в,д) та 20 с (б,г,е).

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

- *Нанесено контактний шар Al/SnAl (Sn 95% по масі) на поверхню Si пластини з Al-Sn розчину-розплаву методом СРФЕ, крізь маску із вузькими щілинами.*

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. 9.

Також, був використаний метод аналізу вольт-амперної характеристики, яка виявилася лінійною незалежно від напрямку струму. Питомий контактний опір отриманого контактного шару, визначений методом LTLM становить  $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

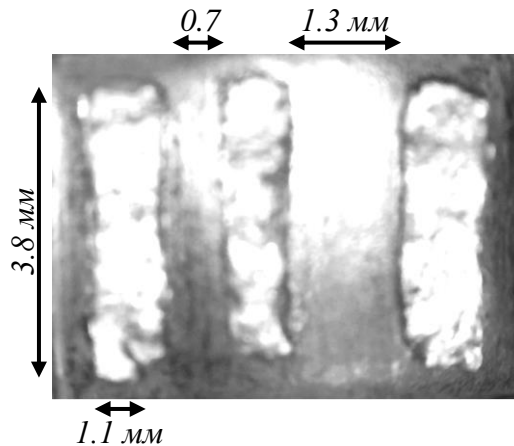


Рис. 9. Зображення структури Al/SnAl на кремнії.

У **Висновках** узагальнено та систематизовано результати дисертаційної роботи:

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

*Розроблено новий метод вирощування з рідинної фази, який отримав назву скануюча рідиннофазна епітаксія – скорочено СРФЕ, що 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.*

*Побудовано математичні моделі технологічних процесів нового методу.*

*Розроблено та виготовлено експериментальну установку СРФЕ, що 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 в контейнер для гомогенізації, а контакт підкладки з розчином-розплавом здійснювати сегментарно по поверхні підкладки.*

*За результатами моделювання встановлено технологічні умови для проведення експериментів.*

*З використанням експериментальної установки СРФЕ:*

- *вирощений епітаксійний шар Ge на підкладці GaAs з Ga-Ge розчину-розплаву, в умовах градієнта температури, товщиною 12.6 мкм;*

- вирощені суцільні по поверхні гетероепітаксійні шари Ge на підкладках GaP та GaAs в умовах надшвидкісного вирощування 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  $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

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

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

- 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\*. Шаскольская М.П. *Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп.* М.: Висш. шк., 1984.
- 3\*. Тилл У., Лаксон Дж. *Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление: Пер. с англ. под ред. Гальперина М.В.* М.: Мир, 1985.
- 4\*. Козлова О.Г. *Рост и морфология кристаллов. 3-е изд.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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
2. 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
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 КПП*, №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 омичного контакту Al/SnAl на кремній з рідинної фази", *Наукові вісті КПП*, №2, С. 74-80, 2021. doi:10.20535/kpism.2021.2.214450.

## 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, на основі якого сформульовані основні вимоги для нового методу. Згідно поставлених вимог розроблено новий метод вирощування з рідинної фази, який отримав назву скануюча рідиннофазна епітаксія. Новий 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 методом.

Побудовано математичну модель та розроблена комп'ютерна програма розрахунку технологічних режимів отримання епітаксійних шарів методом скануючої рідиннофазної епітаксії з урахуванням: напружень, нерівномірного розтікання струму в ростовому капілярі, ефекту Пельтьє, Джоулева нагрівання, електроміграції, кута змочування розчином-розплавом підкладки, а також різних умов тепловідведення від тильної і фронтальної сторони підкладки. За результатами моделювання термічних напружень вперше побудована залежність мінімально необхідної температури підкладки від заданої температури розчину-розплаву, за для уникнення руйнування підкладки, при сегментарному контакті підкладки з розчином-розплавом. 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, побудовані математичні моделі оцінки впливу ефекту Пельтьє, Джоулева нагрівання та електроміграції на якість вирощених методом скануючої рідиннофазної епітаксії шарів. Показана можливість отримання гетероепітаксійних шарів методом скануючої рідиннофазної епітаксії в умовах тривалого і сталого у часі градієнту температури, в умовах короткочасного контакту підкладки з розчином-розплавом, в умовах надшвидкісного вирощування при значних розбіжностях між сталими ґратки та кристалохімічних властивостей, а також можливість нанесення багатшарових металевих омічних контактних плівок у вигляді сітки на поверхні напівпровідника, із одночасною їх термообробкою в процесі нанесення. За результатами моделювання конвекційних потоків у розчині-розплаві показано, що в методі скануючої рідиннофазної епітаксії в широкому діапазоні розмірів ростового капіляру в розчині-розплаві може

виникати концентраційна конвекція, але швидкість потоків є дуже малою, а час їх встановлення є значно більший за час самої епітаксії.

Розроблено та виготовлено установку для скануючої рідиннофазної епітаксії, у якої: 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, що діє на розчин-розплав при проходженні крізь нього електричного та магнітного полів в певних напрямках. По третє, 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.

За результатами моделювання визначені оптимальні параметри і режими експериментів. Також визначено, що на загальний процес епітаксійного росту у методі скануючої рідиннофазної епітаксії впливають: початкові параметри процесу (початкові температури і розміри підкладки і розчину-розплаву у ростовому капілярі ростової комірки установки), 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. Моделювання процесів остигання залишкового шару розчину-розплаву на підкладці, за різних умов тепловідведення від фронтальної поверхні підкладки у методі скануючої рідиннофазної епітаксії, показало, що припинення росту шару відбувається майже миттєво.

Для підтвердження працездатності методу скануючої рідиннофазної епітаксії, 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 скануючої рідиннофазної епітаксії.

**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 ground basic requirements for the new method. The method developed was named "scanning liquid phase epitaxy". The technique of epitaxial layers growing by new method was proposed and described in the thesis manuscript. The mathematical modeling was carried out as well as the computer program was developed for calculation of technological modes of epitaxial layer obtaining by the new method taking into account: stress, inhomogeneous current spreading in the growth capillary, Peltier effect, Joule heating, electromigration, wetting angle between a solution-melt and a substrate, different conditions of the heat removal from the front and rear sides of the substrate. The apparatus for scanning liquid phase epitaxy was designed and built. According to the modelling results the optimal parameters and regimes of experiments were determined. To confirm the efficiency of the new method, as well as the experimental apparatus for it and the mathematical modelling results, the experiments on heteroepitaxial layers growing and contact grid deposition were carried out. Ge epitaxial layer with thickness 12.6  $\mu\text{m}$  was grown on GaAs substrate from Ga-Ge solution-melt in the temperature gradient. Ge continuous heteroepitaxial layers were grown on GaP and GaAs substrates in conditions of ultrafast deposition at the initial growth stage and crystallization times 1 s and 20 s. Al/SnAl contact layer was deposited on Si wafer from Al-Sn solution-melt through the mask with narrow slits. Its contact resistivity made  $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Om} \cdot \text{cm}^2$ . The validity of heat and mass transfer modelling in the method of scanning liquid phase epitaxy was confirmed by the comparison between the calculated heteroepitaxial layer thickness and the one obtained experimentally in the process of Ga epitaxy on GaP and GaAs substrates.

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

Підписано до друку 17.08.2021. Формат 60x90/16.  
Папір офсетний. Друк різнографія. Гарнітура Times New Roman.  
Ум. друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 78.

Віддруковано з готових оригіналів-макетів в ТОВ «Айлант»  
*Свідоцтво про реєстрацію ХС № 1 від 20.08.2000 р.*  
73000, м. Херсон, пров. Пугачова, 5/20.  
тел.: 050-396-08-91.