

УДК 532.529.2+548.25

© 1994 г. Н. А. ВЕРЕЗУБ, В. И. ПОЛЕЖАЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ И ПРИ МЕДЛЕННОМ ВРАЩЕНИИ ЯЧЕЙКИ

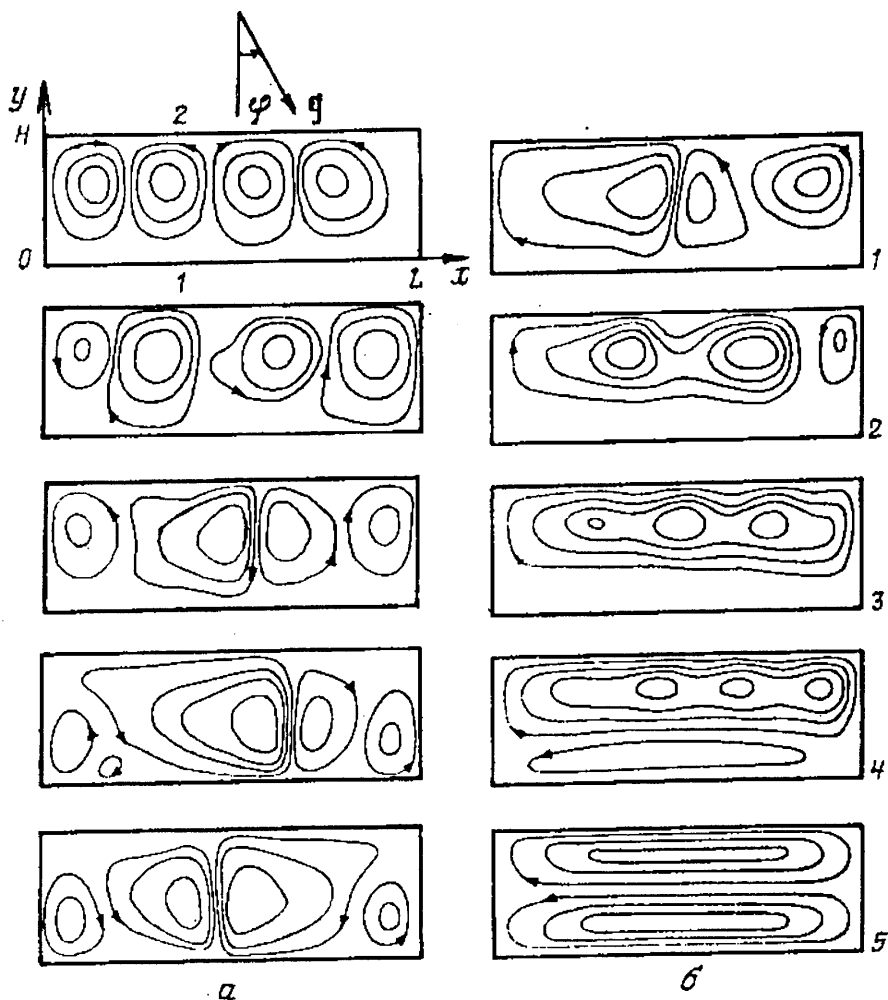
Выполнено исследование гидродинамических процессов в растворе-расплаве при росте эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов с использованием методов математического моделирования с целью выявления эффектов конвективного массообмена при жидкостной эпитаксии и возможностей управления ими.

Характеристики материалов, в том числе полупроводниковых, зависят от гравитационно-чувствительных процессов в расплаве при их получении. Недостаточная изученность этих процессов делает целесообразной реализацию в условиях микрогравитации простых методов получения материалов, результаты которых можно прогнозировать с помощью математического моделирования. Одним из таких методов является метод жидкостной эпитаксии, при котором на подложке, изготовленной из объемного монокристалла, осаждается слой материала из разбавленного раствора кристаллизующего компонента [1]. При этом важным параметром является однородность слоя по толщине в отличие от объемных монокристаллов, при получении которых ставится задача однородного распределения примесей по кристаллу [2].

В земных условиях процесс жидкостной эпитаксии реализуется в двух вариантах: горизонтальном и вертикальном. В случае горизонтального расположения подложек на верхней подложке вырастает слой, характеризующийся большими толщиной и неоднородностью по толщине по сравнению с нижней. При вертикальном расположении подложек растут слои клинообразной структуры, одинаковые на обеих подложках. Результаты экспериментов по получению слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ и Si , а также их теоретический анализ приведены в [3, 4]. При горизонтальном расположении подложек в расплаве возникает ячеистая конвекция типа Рэлея—Бенара, при вертикальном конвекция развивается в виде пограничных слоев.

В космических условиях появляется возможность изменять величину вектора остаточных ускорений, непосредственно влияющих на качество эпитаксиальных слоев из-за высокой гравитационной чувствительности полупроводниковых систем [5]. Технологические эксперименты по получению эпитаксиальных слоев GaAs различной кристаллографической ориентации проводились на борту космических аппаратов «Салют» и «Космос» [6, 7] и на ракете-зонде [8, 9]. На ракете-зонде время невесомости (порядка 10^{-4}g) составляет 6 мин, поэтому насыщение и гомогенизация раствора-расплава проводились предварительно в земных условиях. Космические образцы имели более неоднородную поверхность по сравнению с земными, что объясняется авторами влиянием конвекции [8]. При проведении всех циклов эксперимента (нагрев, выдержка, регулируемое и пассивное охлаждение раствора-расплава) в орбитальных условиях [6] слои выросли однородные по толщине и с лучшими свойствами по сравнению с земными образцами, полученными в аналогичных условиях.

Причиной возникновения конвекции при росте эпитаксиальных слоев является неоднородность плотности из-за обеднения раствора-расплава кристаллизующим



Фиг. 1

компонентом. Для систем $A^3-A^3B^5$ (к примеру, галлий—арсенид галлия Ga—GaAs, индий—фосфид индия In—InP) в расплаве доминирует концентрационная конвекция [10], что позволяет ограничиться изучением одного механизма движения при моделировании процессов, имеющих место в жидкой фазе при получении эпитаксиальных слоев.

1. Математическая модель. Модель процесса жидкостной эпитаксии строится для варианта получения слоев из ограниченного объема насыщенного раствора-расплава в изотермических условиях на две подложки 1, 2 (фиг. 1,а). При этом предполагается, что поля течения и концентрации двумерные; физико-химические параметры раствора-расплава, за исключением концентрации, постоянные; зависимость концентрации от температуры по диаграмме состояния [11] линейная; исходная поверхность подложек гладкая; изменение размеров области за счет роста слоев не учитывается; кристаллизация имеет место только на подложках; кинетические явления на границе подложки с расплавом не рассматриваются.

Моделирование осуществляется на основе нестационарных уравнений Навье—Стокса в приближении Буссинеска с использованием методики, рассмотренной в [12]. Исходная система двумерных уравнений в переменных вихрь ω , функция тока ψ , концентрация C в декартовой системе координат в безразмерной форме имеет вид

$$\omega_t + u\omega_x + v\omega_y = \omega_{xx} + \omega_{yy} + F, \quad \psi_{xx} + \psi_{yy} = \omega$$

$$C_t + uC_x + vC_y = \frac{1}{Sc} (C_{xx} + C_{yy})$$

$$u = \psi_y, \quad v = -\psi_x, \quad C = \frac{c}{c_0}, \quad F = Gr_c (C_x \cos \varphi + C_y \sin \varphi)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad Gr_c = \frac{g\beta_c H^3 (c_0 - c_e)}{\nu^2} = \frac{Ra_c}{Sc}$$

Здесь u, v — проекции вектора скорости на оси x, y ; φ — угол между вектором ускорения g , создаваемого массовыми силами, и осью y ; c_0, c_e — размерные значения концентрации по диаграмме состояния в начале и конце процесса; c, C — текущие значения размерной и безразмерной концентрации; ν — коэффициент кинематической вязкости; D — коэффициент диффузии растворенного компонента B^5 в расплаве A^3 ; β_c — коэффициент изменения плотности при изменении концентрации; H — толщина слоя раствора-расплава между двумя подложками; Sc, Gr_c, Ra_c — число Шмидта и концентрационные числа Грасгофа и Рэлея соответственно. В качестве масштабов длины, времени, скорости и концентрации выбраны соответственно $H, H^2/\nu, \nu/H$ и c_0 .

Граничные и начальные условия задаются в следующем виде:

$$0 \leq x \leq \frac{L}{H}, \quad y = 0, \quad y = 1: C = C_{PD}, \quad \psi = \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$$

$$x = 0, \quad x = \frac{L}{H}, \quad 0 < y < 1: \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad \psi = \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$$

$$\omega_0 = 0, \quad \psi_0 = 0, \quad C_0 = 1$$

где L — длина подложки; C_{PD} — безразмерное значение концентрации по диаграмме состояния ($c_e/c_0 \leq C_{PD} \leq 1$), n — нормаль к границе.

Искомое решение может быть представлено в виде $C = f(t, x, y, Sc, Gr_c, G_1, G_2, G_3, \varphi)$, где G_1 — геометрия области, G_2 — начальные условия, G_3 — граничные условия.

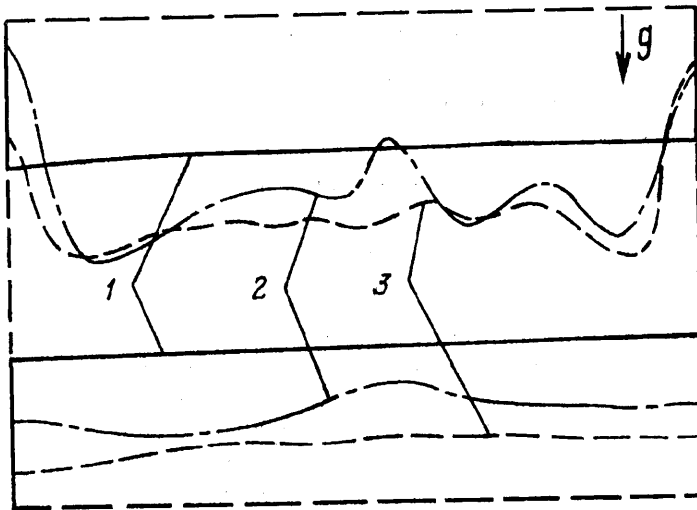
Численное моделирование осуществляется на основе методики и комплекса программ, рассмотренных в [12]. В процессе счета вычислялись значения функций

$$Q(y) = \frac{1}{Sc} \int_t \frac{\partial C}{\partial y} d\tau, \quad Q'_i = \frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{Q_{\max} + Q_{\min}} \cdot 100\%, \quad i = 1, 2$$

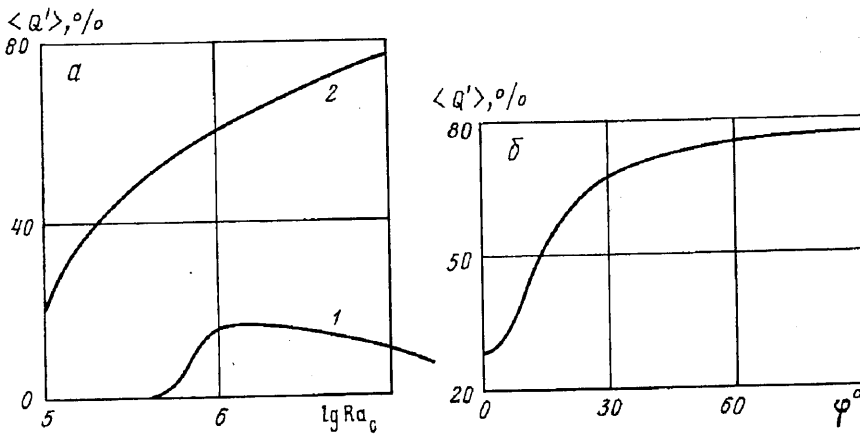
характеризующих конфигурацию слоя и геометрическую неоднородность слоев (Q_{\max}, Q_{\min} — максимальное и минимальное значения толщины слоя в конце процесса). При $Q(y) > 0$ происходит растворение подложки, при $Q(y) < 0$ — рост эпитаксиального слоя. Средняя неоднородность слоев на подложках 1 и 2 определяется как $\langle Q' \rangle = 0.5 (Q'_1 + Q'_2)$. При $\langle Q' \rangle = 0$ растут слои, однородные по толщине.

2. Результаты расчетов. Численное моделирование конвекции и массопереноса выполнено с использованием параметров, характерных для эпитаксиального роста слоев полупроводниковых соединений A^3B^5 [7]: $\nu = 5 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $D = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $Sc = 100$, $H = 0,1-0,2$ см, $L = 0,6-0,9$ см.

Как было сказано выше, ориентация области, занятой раствором-расплавом, является управляющим фактором процесса жидкостной эпитаксии. При горизонтальном расположении подложек ($\varphi = 0$) в расплаве реализуется ячеиковая



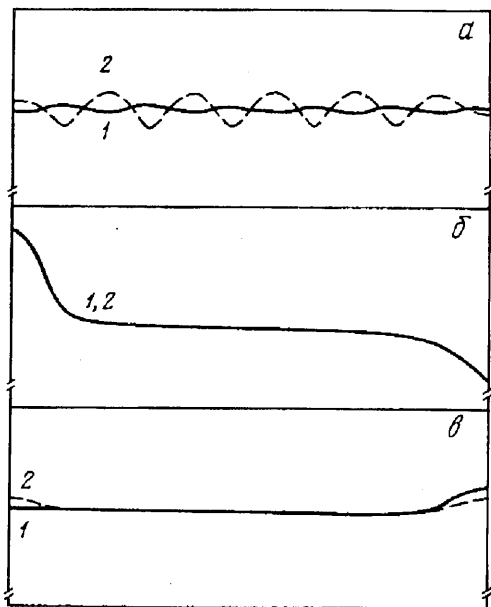
Фиг.2



Фиг.3

конвекция Рэлея—Бенара, причем в зависимости от величины концентрационного числа Рэлея различаются три режима движения (фиг. 1, а: $L/H=3$, скорость охлаждения раствора-расплава $V_0=1^\circ \text{C/мин}$, температурный диапазон роста $\Delta T=30^\circ$): регулярный стационарный (1 — $Ra_c \leq 5 \cdot 10^5$), регулярный нестационарный (2, 3 — $10^6 \leq Ra_c \leq 5 \cdot 10^6$), нерегулярный нестационарный (4, 5 — $Ra_c \geq 10^7$, $Ra_c = 10^7$ соответствует земным условиям). Наибольшая неравномерность слоев на нижней и верхней подложках наблюдается в случае регулярного нестационарного режима, когда структура движения не изменяется во времени (фиг. 2, 2: $Ra_c = 5 \cdot 10^6$). Сменой режимов движения обуславливается нелинейный характер зависимости величины $\langle Q' \rangle$, рассчитанной без учета крайних точек, от числа Ra_c (фиг. 3, а, 1). Уменьшение числа Ra_c , т. е. переход к режиму микрогравитации, приводит к уменьшению неоднородности (фиг. 2, 1: $Ra_c = 5 \cdot 10^5$). Аналогичный эффект имеет место и в случае нерегулярного нестационарного режима из-за интенсивного и нерегулярного движения, которое способствует хорошему перемешиванию раствора-расплава (фиг. 2, 3: $Ra_c = 2 \cdot 10^7$).

В вертикальном варианте в расплаве реализуется плоскопараллельный режим течения (фиг. 1, б: $Ra_c = 10^7$, $5 - \varphi = 90^\circ$), при этом переход к режиму микрогравитации приводит к уменьшению неоднородности $\langle Q' \rangle$, рассчитанной по

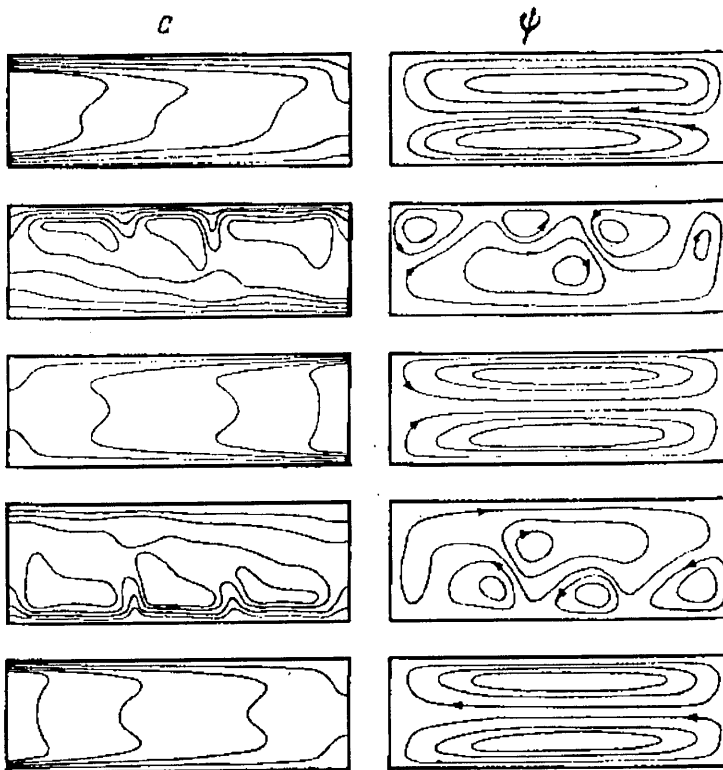


Фиг. 4

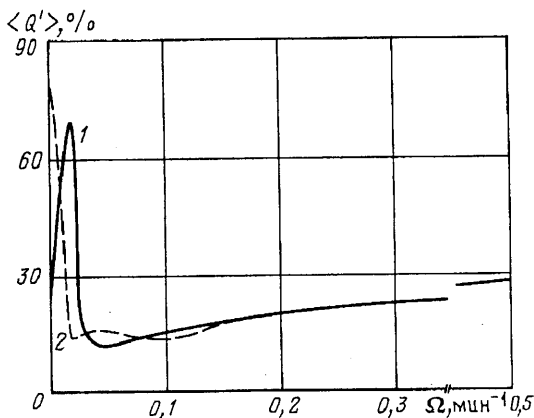
всей длине подложек (фиг. 3,а, 2). Изменение ориентации ростовой ячейки относительно направления действия массовой силы приводит к изменению структуры движения: конвекция Рэлея—Бенара сменяется преимущественно плоскопараллельным движением (фиг. 1,б: $\varphi = 5, 10, 15, 20^\circ$, варианты 1—4). На фиг. 3,б показана зависимость неоднородности слоев от величины угла φ .

Влияние ориентации подложек на конфигурацию эпитаксиальных слоев дает возможность использовать динамическое изменение угла φ в ходе эксперимента в качестве управляющего фактора процесса жидкостной эпитаксии. Следует отметить, что тепловая конвекция в бесконечном слое жидкости со свободными границами и в слое с твердыми границами при равномерном вращении вокруг горизонтальной оси с большой частотой по сравнению с реализованной в данной работе рассмотрена в [13, 14], однако задача выбора оптимальной скорости вращения как управляющего параметра технологического процесса в этих работах не ставилась.

На фиг. 4 показаны слои, полученные на подложках 1, 2 при $\varphi = \text{const}$ и медленном вращении ростовой ячейки вокруг горизонтальной оси ($Ra_c = 1,25 \cdot 10^6$, $L/H = 9$, $V_0 = 1^\circ \text{C/мин}$, а — $\varphi = 0$, б — 90° , в — $\Omega = 0,067 \text{ мин}^{-1}$, $\Omega^2 L \ll g$), в последнем случае неоднородность слоев на обеих подложках значительно понижается. На фиг. 5 ($Ra_c = 10^7$, $L/H = 3$, $V_0 = 1^\circ \text{C/мин}$) показаны изменения структуры течения и распределения концентрации при медленном вращении области из исходного вертикального состояния ($\varphi_0 = 90^\circ$, $\Omega = 0,067 \text{ мин}^{-1}$). Постоянная смена режимов движения приводит к изменению потока растворенного компонента на растущую поверхность, ответственного за конфигурацию слоя. На фиг. 6 приведена зависимость неоднородности слоев от частоты вращения при различной начальной ориентации подложек (1 — $\varphi_0 = 0$, 2 — 90°). Неоднородность слоев может достигать как минимального, так и максимального значения при определенной величине Ω в зависимости от начального расположения подложек. Это определяется дли-



Фиг. 5



Фиг. 6

тельностью процессов формирования структуры течения и поля концентрации в каждом из положений ячейки. Реализация процессов с вращением с частотой $\Omega \geq 0,033 \text{ мин}^{-1}$ приводит к уменьшению неоднородности слоев, как и в случае уменьшения величины g .

Таким образом, параметрические исследования процесса жидкостной эпитаксии и эксперименты в орбитальных условиях показывают возможность получения достаточно толстых (порядка 100 мкм) эпитаксиальных слоев с ровной поверхностью, что трудно получить в обычно используемых земных технологиях. Альтернативным невесомости управляющим фактором процесса эпитаксиального

роста, который еще не применялся в земных условиях [1], может служить медленное вращение ростовой ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. 328 с.
2. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Metallurgy, 1982. 310 с.
3. Asakawa K., Torimoto Y., Hayakawa Y., Kumagawa M. Influence of solution convection on LPE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ // J. Crystal Growth. 1990. V. 99. Pt 2. P. 1291—1294.
4. Kimura M., Tanaka A., Sukegawa T. Gravity effect on solute transport in dissolution and growth of silicon // J. Crystal Growth. 1990. V. 99. Pt 2. P. 1295—1299.
5. Везуб Н. А., Полежаев В. И. Моделирование и управление процессами теплообмена при жидкостной эпитаксии // Рост кристаллов. 1990. Т. 18. С. 173—182.
6. Везуб Н. А., Копелиович Э. С., Полежаев В. И., Раков В. В. Особенности процессов теплообмена в расплавах некоторых элементарных полупроводников и соединений типа A^3B^5 в условиях невесомости // Технологические эксперименты в невесомости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 79—94.
7. Полежаев В. И., Белло М. С., Везуб Н. А. и др. Конвективные процессы в невесомости. М.: Наука, 1991. 240 с.
8. Kodama S., Suzuki Y., Ueda O., Ohtsuki O. GaAs solution growth experiment in microgravity // J. Crystal Growth. 1990. V. 99. Pt 2. P. 1287—1290.
9. Kodama S., Suzuki Y., Ueda O., Ohtsuki O. Solution growth of GaAs crystal under microgravity // Proc. VIIth European Sympos. on Materials and Fluid Sci. in Microgravity. Oxford, UK, 1989. ESA SP-295. 1990. P. 23—28.
10. Везуб Н. А. Исследование теплопереноса при получении полупроводниковых структур методом жидкостной эпитаксии // Гидромеханика и теплообмен при получении материалов. М.: Наука, 1990. С. 49—56.
11. Стрельченко С. С., Лебедев В. В. Соединения A^3B^5 : Справочник. М.: Metallurgy, 1984. 144 с.
12. Полежаев В. И., Бунэ А. В., Везуб Н. А. и др. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнения Навье—Стокса. М.: Наука, 1987. 271 с.
13. Герценштейн С. Я., Рахманов А. И. Конвекция в плоском слое жидкости, вращающемся вокруг горизонтальной оси // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 561—564.
14. Polezhaev V. I., Ermakov M. K. Thermal convection in microgravity during a slow rotation // Microgravity fluid mechanics / Ed. Rath H. J. Berlin: Springer-Verlag, 1991. P. 253—261.

Москва

Поступила в редакцию
25.I.1994