Т.В. Свистова

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебное пособие



Воронеж 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Т.В. Свистова

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Утверждено учебно-методическим советом университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2017

УДК 621.38 ББК 32.852 С 247

Свистова Т.В. Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники: лабораторный практикум: учеб пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (2,5 Mб) / Т.В. Свистова. - Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024х768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

В учебном пособии представлены четыре лабораторные работы, краткие теоретические сведения, необходимые для подготовки и выполнения работ, даны описание технологического и измерительного оборудования, задания и порядок их выполнения, контрольные вопросы. Приведены необходимые справочные материалы.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» (направленность «Приборы и устройства в микро- и наноэлектронике»), дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники».

Табл. 23. Ил. 26. Библиогр.: 10 назв.

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, проф. С.И. Рембеза

Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Н. Бормонтов); канд. техн. наук, доц. Н.Н. Кошелева

> © Свистова Т.В., 2017
> © Оформление. ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017

введение

Основой современной электроники являются достижения в различных областях фундаментальных наук, в первую очередь в области физики твердого тела, физики полупроводников, а также твердотельной электроники. В течение нескольких десятилетий повышение функциональной сложности и быстродействия систем достигалось за счет увеличения плотности размещения и уменьшения размера элементов. Однако настало время, когда элементная база, основанная на использовании разнообразных низкоразмерных структур, является наиболее перспективной для электронной техники новых поколений. Так, при переходе к системам нанометрового масштаба начинают проявляться квантовые эффекты (размерное квантование, туннелирование, интерференция электронных состояний и др.), которые будут играть определяющую роль в функционировании приборов на их основе.

Дисциплина «Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники» в соответствии с учебными планами направления подготовки магистров 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» относится к дисциплинам базовой части подготовки (Б1.Б). Ее методы и средства имеют как самостоятельное значение, так и используются в других изучаемых дисциплинах, например в «Технологии больших интегральных схем, микро- и наносистем», «Методах исследования полупроводниковых наноструктур».

Целью преподавания дисциплины является формирование современной точки зрения на приоритетные направления развития электроники и средства реализации идей микро- и наноэлектроники.

К задачам изучения дисциплины относится получение знаний по основным направлениям развития электроники и наноэлектроники, умений применять данные знания для создания новых твердотельных, в том числе низкоразмерных сред при производстве электронных устройств нового поколения, овладение методами экспериментального исследования, сведениями о современных технологиях изготовления устройств наноэлектроники.

В лабораторном практикуме решаются задачи, вытекающие из основных задач профессиональной деятельности магистра. Решение этих задач требует знаний и умений:

- по описанию технологических процессов изготовления материалов и изделий электронной техники с обоснованием принятых технических решений;

- разработке методики проведения исследований и измерений параметров и характеристик изделий электронной техники, анализу их результатов;

- выбору методов и средств контроля качества материалов и изделий электронной техники;

- подготовке научно-технических отчетов, обзоров, публикаций, по организации работы коллектива исполнителей, принятию исполнительских решений на основе проанализированных источников литературы, определению порядка выполнения работ.

Содержание лабораторных работ направлено на формирование способности освоения работы на современном измерительном, диагностическом и технологическом оборудоваиспользуемом для решения различных научнонии, технических, технологических и производственных задач в области электроники и наноэлектроники, способности и готовности к подготовке и редактированию текстов профессионального содержания. Для этого необходимо знать и уметь использовать технологии, способствующие повышению эффективности научной и производственной сфер деятельности, правильно формулировать цели и задачи работы, предлагать эффективные методы их решения, обеспечивать работу необходимыми ресурсами и оценивать результаты работы на соответствие сформулированным целям.

4

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРИЕМНИКОВ НА ОСНОВЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР

Цель работы: изучить физические основы межподзонного поглощения излучения в квантовых ямах (КЯ), принцип работы основанных на этом явлении резистивных инфракрасных фотодетекторов и методику исследования их параметров и характеристик.

Используемое оборудование и материалы: фотодетекторная структура, содержащая КЯ InGaAs, встроенных в *n*область GaAs между слоями *n*⁺-GaAs; фурье-спектрометр Digilab FTS-7000.

Теоретическая часть

Инфракрасные фотодетекторы, работающие в диапазоне длин волн 3 – 12 мкм, применяются для идентификации газов в атмосфере, так как многие химические соединения имеют характеристические спектры поглощения в этой области. Они также используются в приборах ночного видения, поскольку пик излучения черного тела комнатной температуры лежит в районе 10 мкм и в этой области атмосфера имеет окно прозрачности.

Существуют различные типы фотодетектров, используемых в этом спектральном диапазоне:

- на межзонном поглощении в узкозонных полупроводниках (CdHgTe, InSb и др.) (рис. 1.1, *a*);

- на примесном поглощении (рис. 1.1, *б*);

- на внутризонных переходах в квантово-размерных гетероструктурах (рис. 1.1, *в*).

Красная граница фоточувствительности фотодетекторов первого типа определяется шириной запрещенной зоны полу-проводника; второго типа – энергией ионизации примеси, тре-

тьего типа — высотой потенциального барьера в квантоворазмерных слоях. В детекторах третьего типа на многослойных структурах с квантовыми ямами (МСКЯ) появляется возможность управлять характеристиками прибора изменением ширины и состава квантовых ям.



Рис. 1.1. Типы ИК фотодетекторов: *a* - на межзонных оптических переходах, *б* - на примесных переходах, *в* - на внутризонных переходах в квантово-размерных структурах

По современным физическим представлениям энергия электрона в полупроводнике может принимать практически любые значения в некоторых интервалах. Эти интервалы называются разрешенными энергетическими зонами. Практическое значение имеют две зоны – валентная зона и зона проводимости.

Электрон с энергией, лежащей в интервале между этими зонами, в полупроводнике существовать не может. Этот интервал называется запрещенная зона. На рис. 1.2 представлена схема энергетических зон полупроводника, где E_v – энергия вершины валентной зоны, E_g – ширина запрещенной зоны, E_c – энергия дна зоны проводимости.



Рис. 1.2. Схема энергетических зон полупроводника

При соединении полупроводников с различной шириной запрещенной зоны на границе раздела возникает энергетический барьер, называемый гетеропереход. Если узкозонный полупроводник (E_{g1}) поместить между двумя широкозонными полупроводниками ($E_{g2} > E_{g1}$), причем толщину среднего слоя сделать очень малой (от единиц до нескольких десятков нанометров), то энергия электронов в разрешенных зонах этого слоя перестает быть произвольной, а может принимать только некоторые определенные значения (E_1 и E_2 на рис. 1.3).



Рис. 1.3. Энергетическая схема квантовой ямы

Если в полупроводник попадает квант оптического излучения (фотон), он может взаимодействовать с электроном, находящимся на нижнем энергетическом уровне. При этом электрон переходит на верхний уровень, а фотон исчезает (происходит поглощение фотона полупроводником). Обязательное условие при этом – выполнение закона сохранения энергии, что для дискретных уровней имеет: вид $hv = E_2 - E_1$, где hv – энергия фотона. Если при поглощении фотона происходит переход электрона между двумя зонами (из валентной зоны – в зону проводимости), то энергия фотона должна быть больше ширины запрещенной зоны. Ограничения сверху нет. Электрон, перешедший в зону проводимости при поглощении фотона, становится свободным, т.е. участвует в проведении тока. Этот ток называется фототоком, так как он обусловлен поглощением фотонов.

Описанная выше полупроводниковая структура, в которой узкозонный полупроводник находится между двумя широкозонными и имеет нанометровую толщину, называется *квантовой ямой* (КЯ) или *наногетероструктурой*. Одно из применений наногетероструктур – создание фотоприемников, т.е. устройств, преобразующих оптическое излучение в электрический сигнал. Как правило, для повышения чувствительности используются многослойные наногетероструктуры.

В последней декаде прошлого века стали коммерчески приемники ИК-излучения, доступными использующие принцип так называемых квантовых ловушек, или ям (quantum well). В англоязычной литературе такие приемники получили аббревиатуру QWIP (Quantum Well Infrared Photodetectors). Фотопроводимость в таких квип-детекторах осуществляется за счет фотовозбуждения носителей заряда (электронов или дырок) из слоев с размерным квантованием в состояния над барьером И последующего дрейфа ИХ во внешнем электрическом поле (рис. 1.4).

Наибольшее распространение получили квантоворазмерные гетероструктуры на основе соединений A³B⁵ (GaAs и его твердых растворов). Потенциальная перспективность таких гетероструктур заключается в высоком уровне развития GaAs-технологии, включая технологию молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии, и в возможности высокого уровня

8

интеграции фотоприемных элементов и электронных элементов обработки сигналов.



Рис. 1.4. Диаграмма работы «квип-детектора» (QWIP) GaAs – AlGaAs во внешнем электрическом поле

Структура квантовой ловушки такова, что фотовозбужденные носители заряда могут «выбираться» из нее и создавать электрический ток. Например, в одном из первых коммерческих матричных квип-детекторов была использована ловушка из GaAs высотой 45 Å и барьер из AlGaAs высотой 500 Å (см. рис. 1.4). Основные состояния электронов в квантовой ловушке создавались примесным Квип-детекторы, использующие кремнием (Si). GaAs, позволяют регистрировать ИК-излучение с длиной волны более 6 мкм.

Зонная диаграмма части МСКЯ InGaAs/GaAs (число ям порядка 10) изображена на Рис. 1.5. Толщина слоев КЯ InGaAs l_a и барьерных слоев GaAs l_b порядка 5 и 50 нм соответственно.

9



Рис. 1.5. Энергетическая диаграмма зоны проводимости МСКЯ: *E*₁ и *E*₂ – уровни размерного квантования для поперечного движения электронов, *E*_c – край зоны проводимости барьера

Барьерные слои GaAs легируются донорной примесью Si с концентрацией, обеспечивающей частичное заполнение первой подзоны с поверхностной концентрацией электронов в квантовой яме

$$N_{2D} = \frac{m}{\pi \cdot h^2} \cdot \Delta E, \qquad (1.1)$$

где $\Delta E = E_F - E_I$, $E_F - уровень Ферми. Увеличение <math>\Delta E$ увеличивает коэффициент поглощения и, следовательно, фоточувствительность, однако, при этом возрастает сквозной темновой ток через структуру, что увеличивает уровень шума и уменьшает пороговую обнаружительную способность детектора. Оптимальное заполнение первой подзоны в КЯ

 $\Delta E \approx 50$ мэВ определяется из условия оптимизации этих характеристик. При оптимальном ΔE электронный газ в КЯ InGaAs сильно вырожден.

Фрагмент сечения фотоприемника на квантовых ямах схематично показан на рис. 1.6. Заштрихованные области – узкозонный полупроводник. Границы раздела между узкозонным и широкозонным полупроводниками имеют значения коэффициентов отражения R_1 и R_2 .



Рис. 1.6. Схема фрагмента сечения фотоприемника на квантовых ямах

Коэффициент отражения R – отношение мощности оптического излучения, отраженного от границы раздела двух сред к мощности падающего излучения. Излучение, поглощаемое в узкозонном полупроводнике, преобразуется в электрический сигнал и только оно является полезным для работы фотоприемника. В широкозонном полупроводнике излучение не поглощается, т.к. в нем нет энергетических уровней или зон, энергия которых соответствует энергии фотона.

Поглощение оптического излучения подчиняется закону Бугера-Ламберта

$$P(x) = P_0 e^{-\alpha x}, \tag{1.2}$$

где x – координата в направлении, перпендикулярном поверхности полупроводника, совпадающим с направлением падения излучения, начало координат лежит на поверхности, P(x) – мощность оптического излучения в точке с координатой x, P_0 – мощность излучения на поверхности, e – число Эйлера, α – коэффициент поглощения.

Фотоприемные устройства используются для приема / передачи изображения (например, в телевидении), обнаружения различных объектов, например, в ночных условиях и для других целей. Фотоприемная матрица, содержащая большое количество элементов, устанавливается в фокальной плоскости оптической системы, служащей для фокусировки изображения. Плотность мощности $P_{\rm Bx}$ оптического излучения на входе оптической системы можно рассчитать по формуле:

$$P_{\rm BX} = T_{\rm c} B_{\rm g} \Delta S/l^2, \qquad (1.3)$$

где $T_{\rm c}$ – коэффициент пропускания оптической среды между излучателем и наблюдателем, B_3 – поверхностная плотность излучения объекта наблюдения, ΔS – его площадь, l – расстояние от объекта до наблюдателя.

Коэффициент усиления оптической системы *К*опт определяется по формуле:

$$K_{\rm OIIT} = T_0 S_{\rm BX} / S_{\rm \phi II}, \qquad (1.4)$$

где T_0 – коэффициент пропускания излучения оптической системой, $S_{\rm BX}$ – площадь входного отверстия объектива, $S_{\phi n}$ – площадь фотоприемного устройства, регистрирующего излучение.

Наблюдаемые объекты, как правило, можно считать «серыми» телами, для которых поверхностная плотность излучения определяется из соотношения

$$B_{\mathfrak{I}} = K B_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}, \tag{1.5}$$

где B_{34} – поверхностная плотность излучения черного тела, а K – коэффициент, характеризующий «серое» тело.

Отношение фототока к мощности излучения, падающего на фотоприемник, носит название фоточувствительность *R*. Для фотоприемника на основе квантовых ям фоточувствительность составляет

$$R = \alpha Gq / hv, \tag{1.6}$$

где *α* – коэффициент поглощения излучения в квантовой яме; *G* – коэффициент усиления фототока в квантовой яме; *hv* – энергия фотона; *q* – заряд электрона.

Фотоприемные матрицы обычно работают в режиме интегрирования, в котором фототок заряжает емкость интегрирования (другое название этого режима – режим накопления заряда) в течение времени передачи одного кадра изображения. После этого считывается (измеряется) напряжение на емкости, которое и показывает величину мощности излучения, падающего на фотоприемник.

Данные по поверхностной плотности излучения черного тела $B_{3^{\rm H}}$ в диапазоне длин волн от λ_1 до λ_2 приведены в таблице.

Параметры фотоприемника (спектральная зависимость фоточувствительности, пороговая обнаружительная способность, темновой ток и др.) зависят от положения уровней квантования E_n относительно друг друга и относительно потенциального барьера (край зоны проводимости GaAs), от величины тянущего электрического поля, рабочей температуры и размеров отдельного фотоприемного элемента. Для приемника из-

лучения важнейшим параметром является пороговая интенсивность излучения $P_{\rm th}$, при которой регистрируемый фототок равен собственным токовым шумам фотоприемника.

λ_{1}	λ_{2}	Поверхностная плотность излучения черного тела,				
МКМ	МКМ	Вт/см ² , при его температуре, К				
		280	290	300	310	750
3,0	5,0	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$4,11\cdot10^{-4}$	5,97·10 ⁻⁴	8,48·10 ⁻⁴	$5,84 \cdot 10^{-1}$
3,5	5,5	$2,68 \cdot 10^{-4}$	3,97·10 ⁻⁴	5,75·10 ⁻⁴	8,13·10 ⁻⁴	$4,42 \cdot 10^{-1}$
4,0	5,0	2,38.10-4	3,49.10-4	5,01·10 ⁻⁴	7,02·10 ⁻⁴	$2,89 \cdot 10^{-1}$
8,0	10,0	$4,20.10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$	6,15·10 ⁻³	7,32·10 ⁻³	$1,74 \cdot 10^{-1}$
8,0	12,0	8,59·10 ⁻³	1,03.10-2	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-1}$
8,0	14,0	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,48.10-2	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$3,34 \cdot 10^{-1}$
10,0	14,0	8,35·10 ⁻³	9,72·10 ⁻³	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,60.10^{-1}$

Данные по поверхностной плотности излучения черного тела B_{34} в диапазоне длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$

Принципиальное отличие этих детекторов от детекторов на примесном поглощении заключается, во-первых, в упорядоченном положении фотоактивных носителей в слоях, разделенных потенциальными барьерами. Барьерные слои ограничивают величину сквозного темнового тока и позволяют варьировать концентрацию легирующей примеси в них в широких пределах, что важно для детекторов этого типа. Во-вторых, пространственное ограничение электрона и дырки в КЯ обеспечивает большую силу осциллятора и тем самым увеличивает коэффициент поглощения. В-третьих, изменение геометрии и состава квантово-размерных слоев позволяет изменять спектральные и другие характеристики фотоприемных устройств (спектр фоточувствительности, темновой ток и др.) в широких пределах. Недостатком фотодетекторов на основе МСКЯ является низкая квантовая эффективность $\eta = 2 - 3$ %, тогда как для фотоприемников на межзонных переходах в узкозонных полупроводниках – $\eta = 60 - 90$ %.

Описание оборудования для исследования

Фурье-спектрометры относятся к недиспергирующим спектрометрам. В этих устройствах не производится пространственного разделения излучения на спектральные составляющие оптическими элементами. Данные о спектральном составе получаются в результате математических расчетов – обратного преобразования Фурье. Фурье-спектрометры обычно используются для спектральных исследований в среднем и дальнем ИК диапазоне. В основе фурье-спектрометра лежит двухлучевой интерферометр Майкельсона, в котором предусматривается параллельное перемещение одного из зеркал вдоль оптической оси прибора (рис. 1.7).

При фотоэлектрических измерениях исследуемый образец помещают в одно из плеч интерферометра и измеряется зависимость фотосигнала F образца (фотонапряжение или фототок) от разности хода Δ двух пучков света в интерферометре, которая называется интерферограммой $F(\Delta)$. Если интерферометр освещен излучением, имеющим спектр B(v), то интерферрограмма имеет вид

$$F(\Delta) = \int_0^\infty B(\nu) \cos 2\pi \nu d\nu.$$
(1.7)

Второй этап состоит в расшифровке интерферограммы. Путем обратного преобразования Фурье функции $F(\Delta)$ в компьютере определяется спектр фоточувствительности образца:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Delta) \cos 2\pi \nu d\nu.$$
(1.8)

В реальных приборах интегрирование производится по пределам от -2*L* до 2*L*, где *L* – максимальное смещение подвижного зеркала.



Рис. 1.7. Принципиальная схема фурье-спектрометра: 1 – источник света, 2 – светоделитель, 3 – подвижное зеркало, 4 – неподвижное зеркало, 5 – исследуемый образец

Оптическая схема фурье-спектрометра Digilab FTS-7000 приведена на рис. 1.8. Интерферометр прибора состоит из неподвижного и подвижного зеркала и светоделителя. Светоделитель для среднего ИК диапазона представляет собой плоскопараллельный кристалл КВг. Он отражает половину падающего на него света на подвижное зеркало, а половина проходит сквозь него на неподвижное зеркало. Отражаясь от этих зеркал, свет возвращается к светоделителю и, выйдя из интерферометра, фокусируется параболическим зеркалом на поверхность образца. При различных положениях подвижного зеркала меняется разность хода между двумя интерферирующими лучами. Интенсивность падающего на образец пучка, таким образом, зависит от положения подвижного зеркала. Для определения разности хода в приборе используется He-Ne лазер. Луч этого лазера также проходит через интерферометр и попадает на детектор излучения Не-Ne лазера. Таким образом, при движении зеркала одновременно с записью интерферограммы образца записывается опорный сигнал по которому, зная длину волны He-Ne лазера (632,8 нм), определяется разность хода. Стабильность длины волны излучения лазера обеспечивает высокую точность определения разности хода.



Рис. 1.8. Схема фурье-спектрометра Digilab FTS-7000

Для измерения фотопроводимости МСКЯ включается в электрическую цепь, приведенную на рис. 1.9. Сигнал, пропорциональный току через МСКЯ снимается с сопротивления нагрузки $R_{\rm H}$ примерно равного сопротивлению образца. Для подачи напряжения смещения используется батарея $V_{\rm b}$.



Рис. 1.9. Электрическая схема для измерения фотопроводимости

Порядок выполнения работы

Задание 1. Определите спектральный диапазон (или диапазон длин волн) работы фотоприемной матрицы (рис. 1.10) на основе наногетероструктур (рис. 1.11) для следующих параметров квантовых ям: $E_{g1} = 1,43$ эВ, $E_{g2} = 1,78$ эВ, $E_1 = 0,05$ эВ, $E_2 = 0,175$ эВ, середины запрещенных зон полупроводниковых материалов, составляющих квантовую яму, совпадают.

Указание. В фотоприемниках на квантовых ямах поглощение фотонов вызывает переход электронов между разрешенными уровнями энергии в квантовой яме.

Определим энергию фотона hv, обеспечивающего переход электрона с уровня E_1 на уровень E_2 :

$$hv = E_2 - E_1, \, \Im \mathbf{B}. \tag{1.9}$$

Определим длину волны λ , мкм соответствующую этой энергии: $v = c/\lambda$, где c – скорость света, следовательно, $hc/\lambda = E_2 - E_1$.



Рис. 1.10. Фотоприемная матрица в корпусе интегральной микросхемы



Рис. 1.11. Фрагмент фотоприемной матрицы на основе гетероструктур

Определим разность энергий *E* дна зоны проводимости широкозонного и узкозонного полупроводников (рис. 1.3):

$$E = (E_{g2} - E_{g1})/2. \tag{1.10}$$

Сравнить положение уровня E_2 с положением дна зоны проводимости широкозонного полупроводника. Сделать выводы о спектральном диапазоне работы фотоприемной матрицы. Задание 2. Определите минимальную площадь фотоприемной матрицы (рис. 1.10) инфракрасного (ИК) диапазона спектра для передачи изображения телевизионного стандарта. Чувствительным элементом матрицы является многослойная наногетероструктура, содержащая n = 50 слоев квантовых ям и два контактных слоя общей толщиной $h_{\kappa} = 2,67$ мкм.

Считайте, что разделение фотоматрицы на элементы проводится с помощью изотропного травления. Минимально допустимые размеры поверхности чувствительного элемента d и окна для травления l составляют 1 мкм, толщины слоев узкозонного и широкозонного полупроводников, составляющих структуру квантовой ямы, $h_y = 5$ нм и $h_m = 45$ нм соответственно, число строк изображения N = 600. Чувствительный элемент фотоматрицы имеет форму квадрата.

Указание. На рис. 1.12 приведен фрагмент сечения фотоматрицы вдоль строки (или столбца). Как видно из рисунка, при изотропном травлении (скорость травления одинакова во всех направлениях) при травлении образца в глубину происходит растравливание вдоль поверхности на такую же величину. Поэтому толщина *w* слоя, подлежащего травлению:

$$w = h_{\kappa} + n(h_{y} + h_{iii}) + h_{iii}, \text{ HM.}$$
 (1.11)



Рис. 1.12. Схема сечения фрагмента фотоматрицы

Оценим минимально допустимый шаг *L* чувствительных элементов в фотоматрице, как видно из рисунка:

$$L = 2w + d + l, \text{ MKM.}$$
(1.12)

Определим число элементов в фотоматрице: число строк задано N, соотношение сторон в современном телевизионном стандарте составляет 3 : 4. Следовательно, при квадратной форме чувствительного элемента число столбцов в матрице M = 4N/3.

Определим требуемую площадь S без учета ширины периферийных участков:

$$S = (N \times L) \times (M \times L), \text{ MM}^2$$
(1.13)

Задание 3. Оцените предельное расстояние, на котором снайпер, вооруженный инфракрасным прицелом с фотоприемным устройством (ФУ) на основе наногетероструктур, сможет обнаружить ночью солдата противника (рис. 1.13).



Рис. 1.13. Изображение противника в прицеле снайпера

Фотоматрица работает в режиме накопления заряда. Ее характеристики: размер элементарной ячейки фотоприемной матрицы 30×30 мкм; емкость интегрирования $C = 1 \text{п} \Phi$; частота кадров f = 50 Гц; площадь фотоприемной матрицы $S_{\phi \Pi} = 75 \text{ мм}^2$; диаметр входного отверстия объектива D = 16 мм; диапазон чувствительности фотоматрицы $\lambda_1 - \lambda_2 = 8 - 10$ мкм; коэффициент пропускания атмосферы $T_c = 0,6$; коэффициент поглощения излучения в квантовой яме $\alpha = 0,1$; коэффициент усиления фототока в квантовой яме G = 4. Считайте, что человек излучает как «серое» тело с коэффициентом K = 0,6, предельное регистрируемое изменение напряжения на емкости интегрирования фотоприемного устройства составляет 1 мВ. Поверхность, которую может обнаружить снайпер, – лицо солдата.

Указание. Определим величину фототока I_{ϕ} , который может «почувствовать» фотоматрица. Это можно сделать, зная вызываемое этим током изменение напряжения ΔU на емкости интегрирования C. $\Delta U = \Delta Q/C$, где ΔQ – изменение заряда на емкости. $\Delta Q = \Delta UC = I_{\phi}T_{\kappa} = I_{\phi}/f$. Отсюда:

$$I_{\phi} = \Delta UCf, A \tag{1.14}$$

Определим мощность P_1 излучения, обеспечивающего найденный фототок фотоприемной ячейки, зная ее фоточувствительность:

$$I_{\Phi} = P_1 R = P_1 \alpha G q / h \nu. \tag{1.15}$$

Отсюда получаем $P_1 = I_{\phi}hv/\alpha Gq$, Вт. При этом считаем энергию фотона для средней длины волны из диапазона фоточувствительности $\lambda_1 - \lambda_2$, мкм.

Определим плотность мощности излучения $P_{\phi n}$, падающего на фотоприемник. Найденная величина P_1 – мощность излучения, падающего на элементарную фотоприемную ячей-

ку. Для нахождения плотности мощности ее необходимо разделить на площадь фотоприемной ячейки:

$$P_{\phi\pi} = P_1 / S_1, \, \text{Bt/m}^2. \tag{1.16}$$

Определим плотность мощности $P_{\rm BX}$ оптического излучения на входе оптической системы, зная коэффициент усиления оптической системы:

$$P_{\phi\Pi} = P_{BX} \cdot K_{O\Pi T} = P_{BX} T_0 S_{BX} / S_{\phi\Pi}, \qquad (1.17)$$

где $S_{\text{вх}} = \pi D^2/4$, мм² и $S_{\phi \Pi}$ – площади входного отверстия объектива и фотоприемной матрицы соответственно.

Отсюда имеем: $P_{\rm BX} = P_{\rm dm} S_{\rm dm} / T_{\rm o} S_{\rm BX} {\rm BT} / {\rm M}^2$.

Определяем плотность мощности излучения солдата противника B_{2} . По таблице для температуры тела человека (310 K) в диапазоне длин волн 8 - 10 мкм находим B_{24} , BT/м². Отсюда следует, что $B_{2} = KB_{24}$, BT/м².

Определяем расстояние l обнаружения солдата противника. Зная плотность мощности на входе оптической системы и плотность мощности излучения солдата противника, записываем соотношение $P_{\text{вх}} = T_c B_3 \Delta S/l^2$, где ΔS излучающая площадь объекта наблюдения, т.е. площадь лица солдата. Для оценки этой площади можно принять, что она представляет собой круг диаметром 200 мм. Подставляя найденные величины, определяем расстояние l, м.

Задание 4. Определите долю мощности оптического излучения, поглощаемого в фотоприемнике на квантовых ямах. Излучение падает перпендикулярно к поверхности фотоприемника. Коэффициент поглощения излучения в узкозонном полупроводнике $\alpha = 7 \cdot 10^3$ см⁻¹, коэффициенты отражения от границ раздела узкозонного и широкозонного полупроводников $R_1 = 0,01$, $R_2 = 0,02$, толщина слоя узкозонного полупроводника d = 5 нм, число периодов фотоприемной структуры *n* = 50. Преобразовать ответ для $R_1 = R_2 = 0$. Объяснить полученный результат.

Указание. Рассмотрим процессы, происходящие в структуре фотоприемника, показанной на рис. 1.6. Оптическое излучение мощностью Р₀ падает нормально на поверхность первого узкозонного слоя многослойной структуры фотоприемника. На этой границе часть мощности излучения (R_1P_0) отражается, а оставшаяся проходит в полупроводник. При прохождении через слой узкозонного полупроводника часть мощности поглощается, а оставшееся излучение частично отражается от границы раздела узкозонного и широкозонного полупроводника (коэффициент отражения R_2), а оставшееся излучение проходит в широкозонный полупроводник. Через широкозонный полупроводник излучение проходит свободно без какихлибо изменений, а на границе со вторым слоем узкозонного полупроводника и в самом этом слое происходят те же процессы, что уже описаны выше. Аналогичные процессы происходят во всех слоях узкозонного полупроводника многослойной наногетероструктуры.

Мы рассмотрели прямое прохождение пучка оптического излучения. Теперь рассмотрим, что будет с отраженными пучками. Излучение, отраженное от верхней поверхности первого слоя узкозонного полупроводника (при x = 0), уходит во внешнюю среду и никакого влияния на фотоприемник не оказывает. Излучение, отраженное от нижней границы первого слоя узкозонного полупроводника (x = d), проходит через этот слой при этом частично поглощается, частично отражается от верхней границы, возвращается через этот слой, частично поглощаясь, и так до бесконечности. Аналогичные процессы происходят и во всех остальных слоях узкозонного полупроводника.

Также можно рассмотреть пучок излучения, отраженного от верхней границы второго слоя узкозонного полупроводника. Этот пучок, направляясь к первому слою, беспрепятственно проходит через широкозонный полупроводник, частично отражается от границы раздела и входит в первый слой узкозонного полупроводника (снизу), а дальше повторяется все то, что было описано выше с первым отраженным пучком.

Аналогичные процессы можно рассмотреть и для всех последующих отраженных пучков. Очевидно, что вклад в долю поглощенной мощности каждого последующего отраженного пучка уменьшается, и значимость этого вклада можно оценить.

Переходим к практическому решению задачи. Сначала проводим вычисления для прямого прохождения пучка света.

1. Определяем мощность излучения на входе и выходе из первого слоя узкозонного полупроводника:

$$P_{1BX} = P_0(1 - R_1); \tag{1.18}$$

$$P_{1\text{Bbix}} = P_0 (1 - R_1) e^{-\alpha d}. \tag{1.19}$$

2. Определяем мощность излучения, поглощенного в первом слое:

$$\Delta P_1 = P_{1BX} - P_{1BHX} = P_0(1 - R_1)(1 - e^{-\alpha d}). \quad (1.20)$$

3. Определяем мощность на входе и выходе второго слоя и поглощенную в нем мощность:

$$P_{2BX} = P_0(1 - R_1)^2 (1 - R_2) e^{-\alpha d}; \qquad (1.21)$$

$$P_{2B\rm bix} = P_0(1-R_1)^2(1-R_2)e^{-2\alpha d}; \qquad (1.22)$$

$$\Delta P_2 = P_{2BX} - P_{2Bbix} = P_0 (1 - R_1)^2 (1 - R_2) e^{-\alpha d} (1 - e^{-\alpha d}). \quad (1.23)$$

Проведя аналогичные вычисления для последующих слоев, легко убедиться в том, что последовательность значений мощности, поглощенной в каждом слое, представляет собой геометрическую прогрессию, первый член которой равен ΔP_1 , а множитель:

$$q_1 = (1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha d}. \tag{1.24}$$

4. Находим мощность, поглощенную во всех слоях многослойной структуры при прямом прохождении пучка, равную сумме мощностей, поглощенных в каждом слое. Используя формулу для суммы членов геометрической прогрессии, получаем:

$$\Delta P = \frac{P_0(1-R_1)(1-e^{-\alpha d})[1-(1-R_1)^n(1-R_2)^n e^{-n\alpha d}]}{[1-(1-R_1)(1-R_2)e^{-\alpha d}]}$$
(1.25)

Для удобства последующих вычислений введем обозначение:

$$C = \frac{\left[1 - (1 - R_1)^n (1 - R_2)^n e^{-n\alpha d}\right]}{\left[1 - (1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha d}\right]}$$
(1.26)

тогда выражение (1.25) примет вид:

$$\Delta P = P_0 (1 - R_1) (1 - e^{-\alpha d}) C \tag{1.27}$$

Теперь проведем расчеты для поглощения отраженного пучка в первом слое узкозонного полупроводника.

5. Мощность, поглощенная при прохождении пучка вверх (после первого отражения от нижней границы первого слоя) составит:

$$\Delta P_1' = P_0(1 - R_1)R_2 e^{-\alpha d} (1 - e^{-\alpha d}). \qquad (1.28)$$

6. Мощность, поглощенная при прохождении пучка вниз после отражения от верхней границы первого слоя узкозонного полупроводника, составит:

$$\Delta P_1'' = P_0 (1 - R_1) R_2^2 e^{-2\alpha d} (1 - e^{-\alpha d}). \quad (1.29)$$

7. Проводя расчеты поглощения в первом слое для последующих отражений от границ раздела, легко увидеть, что последовательность значений ΔP_1 ', ΔP_1 " и т.д. представляет бесконечно убывающую геометрическую прогрессию с множителем $q_2 = R_2 e^{-\alpha d}$. Сумма членов этой прогрессии представляет собой мощность излучения, поглощенного в первом слое для всех пучков, отражающихся от границ раздела этого слоя:

$$\Delta P_{1\Sigma}' = P_0 (1 - R_1) R_2^2 e^{-\alpha d} (1 - e^{-\alpha d}) (1 - R_2 e^{-\alpha d})^{-1}. \quad (1.30)$$

8. Проводя аналогичные расчеты для поглощения отраженного излучения во втором и последующих слоях, легко увидеть, что значения поглощенной в этих слоях мощности составляют геометрическую прогрессию с множителем q_1 .

Тогда суммарная мощность излучения, поглощенного во всех слоях структуры фотоприемника для отраженных пучков составит:

$$\Delta P' = P_0 (1 - R_1) R_2 e^{-\alpha d} (1 - e^{-\alpha d}) (1 - R_2 e^{-\alpha d})^{-1} C \quad (1.31)$$

Оценим погрешность, которую вносит пренебрежение поглощением отраженного излучения. При сравнении (1.27) и (1.31) видно, что они отличаются множителем $R_2 e^{-\alpha d} (1 - R_2 e^{-\alpha d})^{-1}$.

9. Очевидно, что учет поглощения для излучения, отраженного от следующей границы, даст результат, отличающийся на еще меньшую величину. Для подтверждения этого вычислим мощность излучения, отраженного от верхней границы раздела второго слоя узкозонного полупроводника на входе (снизу) в первый слой:

$$P_2' = P_0(1 - R_1)^2 (1 - R_2) R_1 e^{-\alpha d}.$$
 (1.32)

Далее для расчета поглощения этого излучения необходимо повторить п.п. 5 - 7, где вместо $P_0(1 - R_1)R_2e^{-\alpha d}$ подставить значение P_2' .

Отношение этих величин составляет $[(1 - R_1)(1 - R_2)R_1] / R_2.$

10. Можно проводить расчет иначе. Рассчитать поглощение в каждом слое с учетом прямого прохождения и всех отражений согласно п.п. 5 - 7, где за исходную величину взять не мощность отраженного от нижней границы излучения, а мощность излучения на входе в слой. После чего просуммировать поглощенное излучение по всем слоям согласно п. 8. В результате получим выражение, которое не учитывает п. 9, но как в нем показано, погрешность:

$$\Delta P_{\Sigma} = P_0 (1 - R_1) (1 - e^{-\alpha d}) (1 - R_2 e^{-\alpha d})^{-1} C. \quad (1.33)$$

11. Для получения результата при отсутствии отражения на границах слоев, достаточно в (1.27)или (1.33) подставить $R_1 = R_2 = 0$.

Получим один и тот же результат:

$$\Delta P = P_0 (1 - R_1) (1 - e^{-n\alpha d}), \qquad (1.34)$$

который показывает, что в этом случае поглощение излучения происходит как в сплошном слое узкозонного полупроводника суммарной толщины, равной *nd*.

12. Для расчета доли поглощенного излучения достаточно разделить поглощенную мощность ΔP на падающую P_0 . Обозначим долю поглощенной мощности, соответствующую выражениям (1.27), (1.31), (1.33), (1.34) через $\kappa_1 - \kappa_4$ и найдем соответствующие численные значения C и $\kappa_{1-4} = \Delta P / P_0$.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит отличие фотодетекторов на внутризонных переходах в МСКЯ от других типов фотодетекторов?

2. Чем определяется энергетический спектр электронов в КЯ?

3. В чем состоят правила отбора по двумерному квазиимпульсу, квантовому числу и поляризации при межподзонных переходах?

4. От чего зависит плотность двумерных электронов в КЯ InGaAs?

5. Что такое пороговая плотность излучения?

6. Какое расположение второго уровня размерного квантования в КЯ является оптимальным для МСКЯ фотодетектора?

7. В чем заключается принцип работы Фурьеспектрометра?

8. Какая электрическая схема используется для измерения фотопроводимости?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ГЕТЕРОЛАЗЕРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ

Цель работы: изучение процесса жидкостной эпитаксии как способа формирования гетеролазерной структуры; изучение закономерностей и факторов, оказывающих влияние на процесс формирования гетерогенной системы и механизм зарождения новой фазы в условиях направленной кристаллизации и ориентированного нарастания; исследование геометрических и структурных характеристик эпитаксиальных слоев, входящих в гетеролазерную структуру.

Используемое оборудование: термическая установка «Изоприн»; графитовая кассета; вольтметр ВК2-20; металлографический микроскоп ММР-4; аналитические весы ВЛА-200; термопары ХА; кварцевая посуду; пинцет.

Теоретическая часть

Электронные устройства на основе гетероструктур широко используются во многих областях человеческой деятельности. Сегодня, в XXI в., невозможно представить нашу жизнь без телекоммуникационных систем, основанных на лазерах с двойной гетероструктурой (ДГС). Лазер с ДГС присутствует фактически в каждом доме в проигрывателе компакт-дисков. Солнечные элементы с гетероструктурами используются и для земных, и для космических программ. Лазеры на основе двойных гетероструктур стали предшественниками структур с квантовыми ямами, в которых вследствие эффекта размерного квантования возникают новые свойства и возможности для создания устройств наноэлектроники. Однако лишь с развитием новых методов выращивания гетероструктур стала возможной реализация высококачественных двойных гетероструктур со сверхтонкими слоями. Основными современными методами эпитаксиального роста с прецизионным контролем толщины, планарности, состава слоев, входящих в гетеролазерную структуру, являются два метода – метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС ГФЭ). Исторически первым методом, который позволил реализовать двойную гетероструктуру в этой системе, был метод жидкостной эпитаксии.

Самой совершенной ДГС является структура в системе «галлий – алюминий – мышьяк» (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Схематическое изображение ширины запрещенной зоны (*a*) и зонная энергетическая диаграмма (б) гетеролазера с узкозонным полупроводником (GaAs), заключенными между двумя широкозонными (Al_xGa_{1-x} As)

Все три слоя гетероструктуры получают методом жидкостной эпитаксии. Процесс выращивания производится в открытой системе в среде водорода. В графитовом контейнере последовательно перемещают три расплава с различным содержанием алюминия и легирующих примесей. В исходном положении подложку (*n*-GaAs), ориентированную в плоскости (111) или (100), помещают раздельно с расплавами. Систему нагревают до температуры T_1 (рис. 2.2), выдерживают при этой температуре до установления равновесия в расплаве Al-Ga-As и охлаждают со скоростью 0,5 – 2 °С/мин. По мере охлаждения подложку поочередно (в моменты времени t_1 , t_2 , t_3) приводят в контакт с каждым из трех расплавов. Толщины слоев в получаемой таким образом структуре определяют температурой кристаллизации, интервалом охлаждения и скоростью охлаждения. Оптимальные толщины слоев: эмиттеры *n*- и *p*-типа – 2 - 5 мкм, активная область – 0,3 - 2 мкм.



Рис. 2.2. Температурный режим процесса изготовления гетеролазерной структуры с двумя гетеропереходами

На рис. 2.3 приведено распределение концентрации алюминия и галлия по толщине гетеролазерной структуры. Распределение получено на рентгеновском микрозондовом анализаторе JXA-5A с диаметром электронного зонда 1 мкм.

В данной структуре для уменьшения последовательного сопротивления и получения низкоомных омических контактов на слой твердого раствора *p*-типа наращен слой p^+ – GaAs. . Обычно кристаллизацию этого слоя осуществляют в одном процессе при изготовлении гетеролазерной структуры. Для этого в графитовый контейнер помещают четвертый расплав GaAs-акцепторная примесь (Zn, Ge).



Рис. 2.3. Распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения $GaK_{\alpha 1}u \ AlK_{\alpha 1}$ по толщине гетеролазерной структуры: 1 – слой p^+ –GaAs; 2 – область p–Al_xGa_{x-1}As; 3 – p–GaAs (активная область); 4 – n-Al_xGa_{x-1}As; 5 – n–GaAs (подложка)

Низкие значения пороговой плотности тока и высокий квантовый выход в лазерах с двумя гетеропереходами позволили осуществить непрерывный режим генерации при комнатной температуре, что было невозможно в гомолазере. Схематическое изображение лазерного диода с «полосковым» контактом приведено на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Схематическое изображение лазерного диода с «полосковым» контактом: 1 – подложка n-GaAs; 2 – n-Al_xGa_{x-1}As; 3 – p-GaAs; 4 – p-Al_xGa_{x-1}As; 5 – p^+ -GaAs; 6 – SiO₂; 7 и 8 – омические контакты

Инжекционные лазеры на основе гетеропереходов в системе «AlAs –GaAs», обладая высоким внешним квантовым выходом и низким порогом генерации, находят широкое применение в системах оптической локации, связи, голографии, телевидении.

Процесс жидкостной эпитаксии

Эпитаксией называется процесс осаждения монокристаллических полупроводниковых пленок на монокристаллические полупроводниковые пластины.

Ориентированное нарастание материалов на собственной подложке называется *гетероэпитаксией*. Гетероэпитаксия переходит в *автоэпитаксию*, когда пленка утолщается настолько, что первоначальная подложка уже не оказывает ориентирующего влияния.

Решающую роль в ориентированном нарастании пленок играет монокристаллическая подложка, ее температура, скорость осаждения пленки, а также концентрация и вид примесей.

Эпитаксиальные пленки обладают очень высокими электрофизическими свойствами и вследствие этого находят широкое применение в микроэлектронике. Основным направлением в технологии изготовления полупроводниковых приборов и микросхем является получение эпитаксиальных слоев из паровой фазы, однако процесс эпитаксиального роста из жидкой фазы в ряде случаев обладает некоторыми преимуществами, например, при получении сильно легированных эпитаксиальных слоев или *p-n*-переходов высокого качества для оптоэлектроники.

Жидкостная эпитаксия отличается от других вариантов способа кристаллизации из раствора-расплава наличием монокристаллической подложки, на которой кристаллизуется часть вещества, находящегося в растворителе. Поэтому процесс жидкостной эпитаксии и свойства эпитаксиального слоя в значительной степени определяются свойствами подложки. В первый момент после начала кристаллизации процесс жидкостной эпитаксии определяется характером фазового равновесия на границе раздела «подложка – раствор» и кинетикой поверхностной реакции осаждения атомов кристаллизующегося материала. Дальнейший рост происходит в эпитаксиальном слое, однако часть параметров подложки определяет свойства всего эпитаксиального слоя (например, ориентация подложки, поскольку она обычно сохраняется и у растущего слоя).

Основными требованиями к материалу подложки являются: однотипность кристаллохимической структуры подложки и эпитаксиального слоя и максимальная близость их параметров решетки. Невыполнение этих требований затрудняет получение высококачественных эпитаксиальных слоев. Для получения идеальных гетеропереходов следует также учитывать требование изовалентности атомов эпитаксиального слоя и подложки. Если атомы, образующие слой, гетеровалентны по отношению к атомам, входящим в состав подложки, то в большинстве случаев они являются электрически активными примесями в материале подложки, а материал подложки, в свою очередь, является легирующей примесью в кристаллизуемом слое. Наличие на эпитаксиальной границе сильно легированных слоев разных типов проводимости затрудняет изготовление структур с совпадающими границами гомо- и гетероперехода.

При кристаллизации полупроводниковых материалов из раствора-расплава в качестве растворителя используют легкоплавкие металлы, при этом концентрация растворенного вещества обычно не превышает нескольких процентов. Использование разбавленных растворов позволяет снизить температуру кристаллизации, уменьшить вероятность смещения *p-n*перехода относительно эпитаксиальной границы и уменьшить испарение из жидкой фазы летучих компонентов.
Основные требования к металлу, используемому в качестве растворителя при кристаллизации полупроводниковых материалов:

- нейтральность в полупроводнике или возможность обеспечивать легирование эпитаксиального слоя до заданной концентрации;

- возможность обеспечивать относительно высокую растворимость кристаллизуемого материала, что позволяет получать эпитаксиальные слои необходимой толщины при предельно низких температурах кристаллизации;

- меньшая температура плавления, чем у полупроводника, и низкое давление паров при температуре плавления.

Последний фактор особенно важен при «открытом» варианте метода жидкостной эпитаксии. При использовании в качестве растворителей легкоплавких металлов (Ga, In, Pb, Sn и др.) нижний предел температур выращивания определяется не температурой затвердевания растворителя, а величиной растворимости кристаллизуемого материала.

Рассмотрим процесс «равновесной» кристаллизации. Под равновесной будет подразумеваться кристаллизация в условиях, когда изменение состояния системы под воздействием внешних условий происходит настолько медленно, что газообразная, жидкая и твердая фазы на границе раздела находятся практически в состоянии равновесия. При этом будем пренебрегать диффузией в твердой фазе, которая происходит со скоростями, на несколько порядков меньшими, чем в жидкой фазе. Такое допущение позволяет использовать для описания процесса равновесные фазовые диаграммы, а также термодинамические уравнения для расчета фазовых равновесий.

В дополнение к сказанному будем считать, что кристаллизация происходит таким образом, что вся масса кристаллизующегося материала осаждается только на подложке в виде слоя равномерной толщины. Рассмотрим процесс кристаллизации в двойной системе, фазовая диаграмма которой представлена на рис. 2.5.



Рис. 2.5. Гипотетическая фазовая диаграмма двойной системы, в которой имеется одно соединение с узкой областью стехиометрии состава *AB*

Как видно из фазовой диаграммы, при охлаждении раствора в интервале температур $T_1 - T_2$ происходит уменьшение концентрации компонента *B* в растворе от x_1 до x_2 . Это изменение концентрации приводит к осаждению на подложке эпитаксиального слоя, толщина которого связана с изменением концентрации следующим уравнением:

$$h_{AB} = \frac{P_A M_{AB}}{S d_{AB} A_A} \left(\frac{x_1}{1 - 2x_1} - \frac{x_2}{1 - 2x_2} \right), \tag{2.1}$$

где h_{AB} – толщина слоя, см; d_{AB} – плотность слоя, г/см³; P_A – масса растворителя (компонента A), г; S – площадь подложки, см²; M_{AB} – молекулярный вес кристаллизующегося соединения; A_A – атомный вес растворителя, x – концентрация растворенного компонента B, атомные доли.

Как следует из уравнения, при «равновесной» кристаллизации толщина эпитаксиального слоя прямо пропорциональна количеству растворителя и обратно пропорциональна площади подложки. Если $P_A/S = \text{const}$, то толщина слоя определяется только величиной изменения концентрации в процессе охлаждения. Наличие в знаменателе выражении 1 - 2x связано с тем, что в качестве меры концентрации мы используем атомную долю компонента *B*, а кристаллизуется соединение *AB*.

Если в качестве меры концентрации используется мольная доля AB в растворе, а также когда рассматривается фазовое равновесие A + B = B, вы-ражение 1 - 2x следует заменить на 1 - x, где x – мольная доля AB, или атомная доля AB соответственно.

В области концентраций *х* порядка $0,01h \approx x_1 - x_2$ и зависимость толщины эпитаксиального слоя от интервала охлаждения (при заданной температуре начала охлаждения) будет зеркальным отражением ликвидуса, если диаграмму, представленную на рис. 2.5, повернуть на 90 °C.

При охлаждении в интервале температур $T_2 - T_3 (T_2 - T_3) = T_1 - T_2$ изменение концентрации $x_2 - x_3$ меньше, следовательно, толщина эпитаксиального слоя, выращенного в постоянном температурном интервале, а также скорость его роста при постоянной скорости охлаждения, будут существенно уменьшаться по мере снижения температуры.

Диаграмма, представленная на рис. 2.5, характерна для систем типа $A^{3}B^{5}$. Данные системы в настоящее время широко применяются для изготовления приборных структур методом жидкостной эпитаксии.

Рассмотрим более подробно систему GaAs, представляющую наибольший интерес с практической точки зрения.

В системе GaAs наиболее подходящим металломрастворителем является галлий. Низкая температура плавления галлия (29,8 °C) и значительная растворимость GaAs при температурах, много меньших температуры плавления GaAs, делает перспективной жидкостную эпитаксию не только арсенида галлия, но и других соединений на основе галлия из растворов этих соединений с галлием. При повышении температуры сначала идет расплавление галлия и лишь при T > 400 °C начинается заметное растворение арсенида галлия в галлии. При дальнейшем повышении температуры раствор все более насыщается мышьяком. При включении режима охлаждения растворимость мышьяка в галлии уменьшается и в условиях пересыщения раствора мышьяком избыточный арсенид галлия кристаллизуется на подложке в виде слоя.

Получение нелегированных слоев GaAs обычно проводится в открытой системе с использованием в качестве металла-растворителя галлия, а в качестве источника мышьяка как нелегированного GaAs, так и соединений мышьяка AsH₃ или AsCl₃. В последнем случае расплав галлия насыщается мышьяком обычно при температурах порядка 800 – 900 °C при протекании смеси AsCl₃ - H₂. Образование GaAs происходит по реакциям:

$$AsCl_3 + \frac{3}{2}H_2 = \frac{1}{4}As_4 + 3HCl,$$
$$Ga + \frac{1}{4}As_4 = GaAs.$$

Использование в качестве источника мышьяка указанных выше его соединений позволяет получать эпитаксиальные слои GaAs с высокой подвижностью электронов ($\mu_n^{300 \text{ K}} = (6 - 9) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$ и $\mu_n^{77 \text{ K}} = (8 - 10) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$), однако еще более высокие результаты удается получить при жидкостной эпитаксии нелегированных слоев GaAs с использованием в качестве источника мышьяка нелегированных кристаллов GaAs.

При выращивании нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs предъявляются повышенные требования к чистоте исходных и контейнерных материалов. Галлий, используемый для таких процессов, обычно содержит остаточных примесей менее 10^{-4} %, а GaAs имеет концентрацию носителей (1 – 3)· 10^{14} см⁻³. Подготовка GaAs (источника) к эпитаксии обычно

включает в себя предварительное травление перед взвешиванием и повторное травление непосредственно перед процессом. Галлий непосредственно перед процессом либо специально не обрабатывают, либо отжигают в вакууме при температуре порядка 600 °C для удаления окисной пленки с поверхности.

Вопросы аппаратурного оформления процесса жидкостной эпитаксии GaAs при выращивании нелегированных слоев решают традиционно; несколько большее внимание уделяют чистоте контейнера, который обычно изготавливают из стеклографита или кварца высокой чистоты, а также чистоте водорода (суммарное содержание примесей не более 10⁻⁵ %). Реактор перед заполнением его водородом обычно герметизируют.

Подрастворение подложки раствором-расплавом в процессе жидкостной эпитаксии при получении нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs нежелательно, так как это может привести к неконтролируемому загрязнению растворарасплава примесями из подложки. Необходимость проведения процесса без подрастворения подложки предъявляет повышенные требования к ее подготовке. Наилучшие результаты были получены после подготовки подложек по следующей схеме: шлифовка – ультразвуковая промывка в горячем изопропиловом спирте (30 мин) – травление в смеси 3H₂SO₄ + H₂O₂ + H₂O при 50 – 60 °C (15 мин) – промывка в дистиллированной воде – сушка фильтровальной бумагой. Поверхность обработанных таким образом подложек не имела пятен после просушки, а при последующей термической обработке дефектов поверхности не наблюдалось даже при увеличении 1000^х. При необходимости минимального подрастворения подложки при эпитаксии шлифовка ее обычно заканчивается на абразивах с малым размером частиц (1 – 3 мкм), после чего следует оптическая полировка, а затем подложка проходит стадии обработки, аналогичные вышеописанным.

В качестве подложек для жидкостной эпитаксии нелегированных слоев GaAs используют ориентированные по определенной кристаллографической плоскости пластины легированного (n^+) или полуизолирующего GaAs.

Для выращивания легированных монокристаллов GaAs наибольшее применение находят примеси II группы периодической системы (цинк и кадмий), являющиеся в GaAs акцепторами, и примеси VI группы (теллур, сера, селен), являющиеся донорами. Применяют также элементы IV группы (кремний, германий, олово). При различных условиях кристаллизации эти примеси могут входить как в подрешетку галлия, так и в подрешетку мышьяка, давая соответственно донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне. Определенный интерес вызывает также легирование GaAs такими примесями VI группы, как кислород и хром, а также некоторыми примесями VIII группы (железо) с целью получения высокоомного полуизолирующего материала.

Для решения ряда специфических задач иногда применяют комплексное легирование GaAs несколькими примесями одновременно (например, цинком и теллуром, хромом и теллуром и т. д.).

Поведение примесей в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных жидкостной эпитаксией, отличается от их поведения в кристаллах, выращенных из расплавов стехиометрического состава. Прежде всего, коэффициент распределения основных легирующих примесей в GaAs отличается от его вели-чины, установленной при температуре плавления соединения.

Во-вторых, процесс жидкостной эпитаксии проводится в режиме охлаждения раствора-расплава в некотором интервале температур, за исключением процесса жидкостной эпитаксии в температурном поле. Если этот температурный интервал достаточно велик, содержание мышьяка в насыщенном растворерасплаве «галлий – мышьяк – легирующая примесь» на верхнем пределе этого температурного интервала будет значительно выше, чем на нижнем. В соответствии с этим замещение примесями узлов в подрешетке мышьяка при более высокой температуре затруднено. Например, при выращивании GaAs методом жидкостной эпитаксии в температурном поле было установлено, что концентрация носителей в слоях, легированных теллуром, возрастает более чем в 5 раз при изменении температуры выращивания от 850 до 700 °C. Аналогичный характер поведения примесей наблюдается и при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированных серой и селеном.

При легировании эпитаксиальных слоев GaAs примесями VI группы практически вплоть до предела растворимости примеси в GaAs не наблюдается значительного несоответствия между концентрацией атомов примеси, определяемой химическими методами анализа, и концентрацией электронов, определяемой по результатам электрических измерений.

Перспективной является методика добавления в растворрасплав GaAs, легированного соответствующими примесями. Так, при использовании GaAs, легированного теллуром до концентрации электронов $n = 2 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³, процент теллура, перешедшего из источника в пленку, составлял 10 – 15 % от исходной концентрации при температуре процесса около 800 °C.

Другой перспективной методикой легирования GaAs примесями VI группы является введение их в исходную шихту в виде соединений этих примесей с галлием, например, в виде теллурида галлия при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированного теллуром.

Амфотерное поведение примесей IV группы в GaAs вызывает особый интерес к получению его эпитаксиальных слоев, легированных кремнием, германием и оловом.

Наиболее полно амфотерность поведения примесей IV группы в слоях GaAs, выращенных жидкостной эпитаксией, проявляется при легировании кремнием. В зависимости от температуры проведения процесса и ряда других факторов могут быть получены эпитаксиальные слои GaAs, легированные кремнием, как *p*- так и *n*-типа проводимости.

Германий в эпитаксиальных слоях GaAs является акцепторной примесью.

Твердые растворы Al_xGa_{1-x}As

Основной особенностью кристаллизации твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ из растворов-расплавов, обогащенных галлием, является большая величина коэффициента распределения алюминия. Практически весь представляющий интерес диапазон составов твердых растворов кристаллизуется при содержании алюминия в жидкой фазе менее 1 ат. % (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Зависимость состава эпитаксиальных слоев Al_xGa_{1-x}As от содержания алюминия в растворе-расплаве при разных температурах

Большой коэффициент распределения алюминия приводит к получению эпитаксиальных слоев, в которых содержание AlAs убывает от границы раздела «подложка – слой» к поверхности эпитаксиальных слоев.

Получение твердых растворов Al_xGa_{1-x}As с постоянным содержанием AlAs по толщине слоев возможно при жидкостной эпитаксии и температурном поле.

В условиях принудительного охлаждения растворарасплава коэффициент распределения алюминия растет при увеличении скорости охлаждения, поэтому для получения эпитаксиальных слоев с незначительно изменяющимся по толщине составом охлаждение системы осуществляют обычно со скоростью не более 0,5 °С/мин. Для получения таких слоев можно осуществлять также варьирование скорости охлаждения раствора-расплава по заданной программе, учитывающей зависимость коэффициента распределения алюминия от температуры и от содержания алюминия в растворе–расплаве.

Незначительная зависимость коэффициента распределения алюминия от его концентрации в расплаве при содержании алюминия более 1 ат. % делает несложным получение эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ постоянного состава с большим содержанием AlAs (x > 0,7). Однако, как отмечалось выше, практическое использование таких эпитаксиальных слоев в полупроводниковых приборах довольно ограниченно.

Наличие в растворе-расплаве алюминия приводит к образованию окисной пленки, не восстанавливающейся в атмосфере водорода даже при высоких температурах. Поэтому в конструкциях контейнеров для выращивания эпитаксиальных слоев Al_xGa_{1-x}As необходимо предусматривать приспособления для удаления окисной пленки с поверхности расплава, приводимого в контакт с подложкой.

Другой особенностью расплава, содержащего алюминий, является его высокая реакционная способность, поэтому контейнеры для жидкостной эпитаксии $Al_xGa_{1-x}As$ изготавливаются в основном из высокочистого графита или алунда. В остальном условия получения эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ не отличаются от условий получения эпитаксиальных слоев соединений $A^{III}B^V$ и по температурным режимам наиболее близки к режимам выращивания слоев GaAs.

Близость параметров решетки AlAs и GaAs ($\Delta a \sim 0,014A$) предопределяет выбор GaAs в качестве материала подложки для выращивания твердых растворов Al_xGa_{1-x}As. Арсенид галлия является идеальной подложкой для выращивания Al_xGa_{1-x}As, так как незначительное различие в параметрах решетки между образующими твердый раствор соединениями уменьшается при температурах кристаллизации 800 – 1000 °C.

Поведение примесей в представляющих наибольший практический интерес эпитаксиальных слоях $Al_xGa_{1-x}As$ с прямой структурой зон (x < 0,37) мало отличается от их пове-

дения в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных жидкостной эпитаксией.

Наиболее распространено легирование эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ теллуром и оловом для получения слоев *п*-типа и легирование цинком и германием для получения р-типа проводимости. Как и в случае жидкостной эпитаксии GaAs, легирование эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ кремнием позволяет получить слои как *n*-, так и *p*-типа проводимости.

Жидкостная эпитаксия на подложках GaAs относится к процессам жидкостной гетероэпитаксии, однако близость параметров решетки подложки и эпитаксиального слоя в сочетании с близостью коэффициентов термического расширения этих материалов дают возможность получать структурно совершенные эпитаксиальные пленки $Al_xGa_{1-x}As$. Так, плотность дислокации в эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках GaAs, находится на уровне плотности дислокаций в подложке или даже ниже этого значения, как это имеет место и при жидкостной автоэпитаксии полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$.

Изучение структурного совершенства эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$, выращенных на подложках GaAs, является очень важным, так как гетеропереход $Al_xGa_{1-x}As$ – GaAs может служить своеобразной моделью для изучения процесса идеальной жидкостной гетероэпитаксии.

Установлено, что эпитаксиальные слои Al_xGa_{1-x}As обогащенные AlAs, менее совершенны, чем эпитаксиальные слои с меньшим его содержанием.

Описание установки для проведения жидкостной эпитаксии

Жидкостная эпитаксия в открытой системе осуществляется в кварцевом реакторе в токе водорода. Реактор помещен в цилиндрическую печь.

Режимы нагревания и охлаждения с требуемой скоростью поддерживают с помощью автоматизированной системы. Для выращивания многослойной гетероструктуры графитовый контейнер содержит несколько ячеек с растворами - расплавами по числу эпитаксиальных слоев. Например, гетеролазерная структура в системе «галлий – алюминий – мышьяк» состоит из четырех слоев: первый слой на подложке арсенида галлия – твердый раствор Al_{x1}Ga_{1 – x1}As; второй слой – GaAs, третий слой – Al_{x2}Ga_{1-x2}As; четвертый слой – GaAs.

Схематическое изображение системы, позволяющей вырастить все слои в едином цикле, приведено на рис. 2.7.

Для выращивания планарных эпитаксиальных слоев с высокими структурными свойствами наиважнейшим фактором является оптимальное смачивание подложки раствором - расплавом. Задачу удаления окисной пленки перед соприкосновением подложки с жидкой фазой решают различными способами. В качестве примера рассмотрим варианты устройств для удаления окисной пленки (рис. 2.8).



Рис. 2.7. Схематическое изображение скользящей системы, используемой для выращивания многослойных гетероэпитаксиальных структур



Рис. 2.8. Схемы устройств для удаления окисной пленки: 1– подложка; 2 – жидкая фаза; 3 – окисная пленка

В схеме рис. 2.8, *a*, *a*' окисная пленка сдергивается в процессе прохождения жидкой фазы через отверстие в графитовом держателе растворов. В схеме рис. 8, *б*, *б*' пленка срывается при поступательном движении графитового держателя.

Самый оптимальный способ приведен на рис. 8, *в*, *в*': здесь поршень проталкивает жидкую фазу через зазор между стенкой контейнера и подложкой.

Кроме получения зеркальности поверхности слоев, такая конструкция позволяет уменьшить скорость кристаллизации слоев, так как выращивание идет из ограниченного объема раствора. Это важно для получения тонких слоев.

Толщины эпитаксиальных слоев после селективного химического травления измеряют на микроскопе MMP-4 (микроскоп металлографический рабочий).

Расчет скорости роста и толщины эпитаксиального слоя при выращивании из раствора-расплава в квазиравновесном и диффузионном режимах и градиента температуры, необходимого для устранения концентрационного переохлаждения

Эпитаксиальные слои полупроводниковых элементов и соединений выращивают из жидкой фазы, осуществляя контакт подложки с пересыщенным раствором-расплавом или принудительно охлаждая его вместе с подложкой. Процесс проводят в печах с прецизионным программным управлением температуры. Используют специальные кассеты сдвигового, прокачного или погружного типа. Часто процесс проводят в защитной атмосфере. В качестве растворителя обычно используют легкоплавкие металлы или соединения. При эпитаксии полупроводникового соединения широко используют в качестве растворителя компонент, входящий в его состав.

Для расчета скорости роста и толщины эпитаксиального слоя нужно иметь уравнение линии ликвидуса в используемой системе. Для бинарной системы A - B, в которой полупроводниковым элементом является компонент B или образуется полупроводниковое соединение AB, равновесная концентрация компонента B в жидкой фазе ($N^{0\kappa}$, см⁻³) в зависимости от температуры описывается уравнением вида:

$$N^{0\pi} = A \exp(-C/T).$$
 (2.2)

Уравнения линии ликвидуса в системах $A^{III} - B^V$, аппроксимированные в интервале концентраций 5·10⁻³ - 1·10⁻² % (ат.) компонента *B*, приведены в табл. П1, Приложения

Толщину, мкм, эпитаксиального слоя при расчете для квазиравновесного режима роста находят по уравнениям:

1) при росте из пересыщенного раствора - расплава (относительно равновесной концентрации, соответствующей *неизменной в процессе температуре подложки*):

$$h = 10^4 l \left(N_0^{\text{m}} - N^{0\text{m}} \right) / N^{\text{TB}} = 10^4 l \,\Delta N_0^{\text{m}} / N^{\text{TB}}, \tag{2.3}$$

2) при росте с принудительным охлаждением раствора - расплава:

$$h = 10^4 l \left(N_{\rm H}^{0\rm m} - N_{\rm K}^{0\rm m} \right) / N^{\rm TB}, \qquad (2.4)$$

где *l* - высота расплава над подложкой, см; принято, что сечение расплава равно площади подложки; $N_{\rm H}^{0*}$, $N_{\rm K}^{0*}$ начальная и конечная концентрации компонента *B* в растворе - расплаве в методе принудительного охлаждения, соответствующие начальной $T_{\rm H}$ и конечной $T_{\rm K}$ температурам процесса, см⁻³; ΔN_0^{**} - разность начальной N_0^{**} и конечной равновесной N^{0**} концентраций или пересыщение в начале процесса; $N^{\rm TB}$ - концентрация в твердой фазе осаждаемого компонента *B* (или *AB*): $N^{\rm TB} = N_{\rm A}\rho^{\rm TB}/M$, см⁻³; *M* - молекулярная масса осаждаемого компонента в твердом состоянии, г/см³; $N_{\rm A}$ - число Авогадро, равное 6,02 · 10^{23} моль⁻¹.

Получаемая по уравнению (2.3) толщина слоя является предельной при достижении в системе в процессе эпитаксии термодинамического равновесия. Практически толщина слоя, получаемая за ограниченное время роста, меньше. Это связано с малой скоростью диффузии компонента из раствора - расплава к подложке. При отсутствии конвекции в расплаве доставка компонента к подложке осуществляется за счет молекулярной диффузии. При очень больших пересыщениях скорость роста может лимитироваться кинетикой процессов, протекающих непосредственно на поверхности кристаллизации.

В диффузионном режиме скорость роста и толщину слоя рассчитывают в зависимости от способа проведения процесса и высоты раствора - расплава над подложкой. Последняя определяет характеристическое время диффузии *т*_D, с:

$$\tau_{\rm D} = l^2 / D, \qquad (2.5)$$

где *D* - коэффициент взаимодиффузии компонента *B* в растворе -расплаве, определяемый по уравнению:

$$D_{\rm i} = 10^{13} kT / (B \eta \pi r_{\rm i}), \, {\rm cm}^2 / {\rm c},$$
 (2.6)

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; η - коэффициент динамической вязкости, Н·с/м², при температуре *T*; *B*, r_i – численный коэффициент и радиус частицы, нм (величины *B* и r_i зависят от характера взаимодействия примеси и основного компонента расплава). Математическая обработка опубликованных экспериментальных данных по величинам коэффициента взаимодиффузии примесей в расплавах показывает, что с достаточной для расчетов степенью точности можно использовать следующие значения для растворов-расплавов *P*, *As* и *Sb* в *Ga* и *In* можно принять *B* = 10 и r_i – радиус трехвалентного отрицательного иона r^{3-} (см табл. П3, Приложения).

Для расчета входящего в уравнение (3, а) коэффициента динамической вязкости η используют уравнение для коэффициента кинематической вязкости v, m^2/c

$$v = \eta / \rho, \qquad (2.7)$$

где η - коэффициент динамической вязкости; ρ - плотность газа или смеси газов, кг/м³. Значение коэффициента кинематической вязкости для расплавов полупроводниковых соединений приведены в табл. П1, для алюминия, галлия и индия в табл. П2, Приложения.

Характеристическое время диффузии - это время, необходимое для распространения диффузионной «волны» в растворе - расплаве. При $\tau_D > t$ - за время роста t изменение концентрации у подложки не влияет на концентрацию на внешней поверхности раствора - расплава, в этом случае рост происходит как бы из полубесконечного раствора -

расплава. При $\tau_D < t$ наблюдается рост из раствора - расплава конечной высоты.

При расчетах процесса эпитаксии полупроводникового соединения AB принимается, что число молекул AB в слое равно числу атомов B. Поэтому в приведенных ниже уравнениях D - коэффициент взаимодиффузии компонента B, а N^{TB} - концентрация в твердой фазе компонента AB, см⁻³. Последняя величина может быть принята постоянной, т.е. область гомогенности (растворимость A и AB) можно не учитывать.

Расчетные уравнения скорости роста w_p , мкм/с, и толщины слоя *h*, *мкм*, в зависимости от времени процесса *t*, с, имеют вид:

1) при росте из пересыщенного раствора - расплава:

а) для приближения полубесконечного раствора-расплава

$$w_p = 10^4 \frac{\Delta N_0^{\#}}{N^{TB}} \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{0,5};$$
(2.8)

$$h = 10^4 \frac{2\Delta N_0^{\#}}{N^{TB}} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{0,5}$$
(2.9)

б) для раствора-расплава конечной высоты

$$w_p = 10^4 \frac{\Delta N_0^* D}{N^{TB} t} \sum_{n=0}^{\infty} (-D\lambda_n^2 t); \qquad (2.10)$$

$$h = 10^4 \frac{8\Delta N_0^{\kappa} l}{\pi^2 N^{\text{TB}}} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} [1 - \exp(-D\lambda_n^2 t)], \qquad (2.11)$$

где
$$\lambda_n = \pi (2n+1)/2l.$$
 (2.12)

2) при росте с *принудительным охлаждением* раствора - расплава: весь интервал изменения равновесной концентрации компонента *B* делят на участки с постоянным тангенсом угла наклона линии ликвидуса $m = dT/dN_0^{**}$, К·см³; для каждого участка определяют скорость роста и толщину слоя; суммированием по участкам определяют общую толщину слоя; на

участке с постоянными значениями *m* и $\alpha = - dT/dt$, K/c, скорость роста и толщину слоя находят по уравнениям:

а) для приближения полубесконечного раствора-расплава

$$w_p = 10^4 \frac{2\alpha}{mN^{\text{TB}}} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{0.5}; \qquad (2.13)$$

$$h = 10^4 \frac{4\alpha}{3mN^{\text{TB}}} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0.5} t^{1,5}.$$
 (2.14)

Из уравнения (2.13) следует, что постоянной скорости роста по участкам можно достичь при условии $(a/m)t^{0.5} = \text{const.}$

Это позволяет составить программу изменения температуры в процессе роста;

б) для раствора - расплава конечной высоты

$$w_p = 10^4 \frac{\alpha}{mN^{\text{TB}}} \Big[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp(-D\lambda_n^2 t) \Big], \qquad (2.15)$$

$$h = 10^4 \frac{\alpha l}{mN^{\text{TB}}} \Big\{ t - \frac{32l^2}{\pi^4 D} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-4} \Big[1 - \exp(-D\lambda_n^2 t) \Big] \Big\}. (2.16)$$

С учетом быстрой сходимости ряда, ограничившись первым его членом (*n* = 0), получим:

$$w_p = 10^4 \frac{\alpha l}{m N^{\text{TB}}} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4 l^2}\right) \right], \qquad (2.17)$$

$$h = 10^4 \frac{\alpha l}{m N^{\text{TB}}} \left\{ t - \frac{32l^2}{\pi^4 D} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2}\right) \right] \right\}.$$
 (2.18)

В уравнениях (2.17) и (2.18) при $t \ge 12l^2/(\pi^2 D)$ сомножители в квадратных скобках могут быть приняты равными единице.

В процессе жидкофазной эпитаксии у фронта кристаллизации возникает избыток легкоплавкого компонента - растворителя, концентрация которого по мере удаления в глубь раствора - расплава уменьшается, концентрация компонента *В* и равновесная температура начала кристаллизации *T* (температура линии ликвидуса) возрастают (см. рис. 2.9).

Если реальная температура раствора-расплава (линии 1 на рис. 2.9) ниже равновесной T, то возникает концентрационное переохлаждение, которое может привести к захвату растущим эпитаксиальным слоем растворителя.

$$G_{\min}^{*} = 10^{-4} \left[w_p m (N^{TB} - N^{0*}) \right]_{\max} / D,$$
 (2.19)





- 1 при концентрационном переохлаждении;
- 2 без концентрационного переохлаждения

где w_p – скорость кристаллизации, см/с; m – величина тангенса наклона линии ликвидуса на T - x проекции диаграммы состояния ($m = dT/dN_0^{**}$, К·см³); D - коэффициент взаимодиффузии компонента, скорость кристаллизации которого лимитирует скорость процесса в целом, или коэффициента взаимодиффузии примеси, см²/с; N^{0**} начальная концентрации компонента B в растворе - расплаве в методе принудительного охлаждения, из которого кристаллизуется твердая фаза с концентрацией N^{TB} , ат/см³, компонента B.

Растворимость *B* в растворе-расплаве (N^{0*}) при снижении температуры уменьшается, поэтому величина $N^{TB} - N^{0*}$ соответственно возрастает; увеличивается и величина *m*, *K*·см³, определяемая по уравнению (1):

$$m = \frac{T^2 \exp(C/T)}{AC}$$
(2.20)

Поэтому максимальную величину $m(N^{\text{TB}} - N^{0*})$ имеем при принудительном охлаждении раствора-расплава в конце процесса. Величину w_p рассчитывают по приведенным выше уравнениям.

Конкретные уравнения для расчета величины G_{\min}^{*} , К/см, приведены ниже. Для процесса жидкофазной эпитаксии при постоянной температуре из пересыщенного растворарасплава имеем:

при полубесконечном растворе – расплаве

$$G_{\min}^{\mathcal{K}} = \frac{\Delta N_0^{\mathcal{K}} m (N^{\text{TB}} - N^{0\mathcal{K}})}{N^{\text{TB}} (\pi D t)^{0.5}},$$
(2.21)

где *t* - время процесса, с;

при растворе-расплаве конечной длины *l*, см

$$G_{\min}^{\mathfrak{m}} = 2\Delta N_0^{\mathfrak{m}} m (N^{\mathrm{TB}} - N^{0\mathfrak{m}}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{D\lambda_n^2 t}{N^{\mathrm{TB}} l}\right), \qquad (2.22)$$

где $\Delta N_0^{\ \text{*}}$ - исходное пересыщение в растворе-расплаве, равное разности исходной концентрации $N_0^{\ \text{*}}$ и равновесной $N^{0\ \text{*}}$.

Для процесса жидкофазной эпитаксии при принудительном снижении температуры имеем:

при полубесконечном растворе-расплаве

$$G_{\min}^{\mathcal{K}} = \frac{2\alpha t^{0,5} (N^{\text{TB}} - N^{0\mathcal{K}})_{\kappa}}{N^{\text{TB}} (\pi D)^{0,5}};$$
(2.23)

при растворе-расплаве конечной длины *l*

$$G_{\min}^{\mathcal{H}} = \frac{\alpha l (N^{\text{TB}} - N^{0^{\mathcal{H}}})_{\kappa}}{N^{\text{TB}} D} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2}\right) \right], \qquad (2.24)$$

где $(N^{\text{TB}} - N^{0*})_{\kappa}$ - разность концентраций в момент окончания процесса.

При расчете процесса наращивания легированного эпитаксиального слоя в качестве необходимого значения G^{*}_{min} следует выбирать наибольшее из полученных расчетом по уравнениям (2.21) - (2.24).

В табл. П.1 Приложения приведены свойства полупроводниковых соединении *AB* и их стехиометрических расплавов, уравнения линий ликвидуса в системах *A* - *B*, а в табл. П.2 - свойства растворителей.

Порядок выполнения работы

Задание. Рассчитать толщину эпитаксиального слоя при жидкофазной эпитаксии AB из раствора B в растворителе A при охлаждении с постоянной скоростью раствора - расплава от начальной $T_{\rm H}$ до конечной $T_{\rm K}$ температуры. Высота растворара-расплава над подложкой l, время процесса t. Варианты для расчета представлены в таблице.

Вари-	Раство-	Эпитак-					
ант	ритель	сиаль-	<i>Т</i> _н , К	<i>Т</i> _κ , К	<i>l</i> , мм	t,	$N_0^{*} \cdot 10^{-20}$,
		ный				МИН.	см ⁻³
		слой					
1	Ga	GaP	1240	1230	4,0	40	-
2			1260	1250	3,0	50	-
3			1260	1260	4,0	60	11,6
4			1240	1240	4,0	40	9,6
5		GaAs	1100	1090	3,5	45	-
6			1110	1100	3,0	55	-
7			1110	1110	3,0	50	16,3
8			1100	1100	3,0	30	14,7
9		GaSb	810	805	3,0	40	-
10			820	815	2,0	45	-
11			820	820	2,0	50	29,3
12			810	810	3,0	45	26,1
13	In	InP	910	885	3,0	100	-
14			920	895	3,0	140	-
15			920	920	3,0	120	3,4
16			910	910	4,0	110	3,0
17		InAs	840	830	3,0	70	-
18			860	850	2,0	80	-
19			860	860	2,0	65	15,8
20			840	840	3,0	50	12,5
21		InSb	640	635	2,0	40	_
22			650	645	1,5	60	-
23			650	650	1,5	80	62,5
24			640	640	2,0	50	54,7

Варианты заданий для расчета

Методика расчета

1. По данным табл. П.1 и уравнению (2.2) рассчитываем начальную концентрацию *B* в *A*: $N_{\rm H}^{\,\rm ow} = A \exp(-C/T_{\rm H})$.

2. Рассчитываем конечную концентрацию В в А: $N_{\kappa}^{ow} = A \exp(-C/T_{\kappa})$.

3. Рассчитываем толщину эпитаксиального слоя при квазиравновесном режиме по уравнению (2.3) при неизменной температуре подложки или (2.4) при принудительном снижении температуры. Из табл. П1 для *AB* находим *M*; $\rho^{\text{тм}}$; N^{TB} . 4. Рассчитываем с использованием данных табл. П2 коэффициент кинематической вязкости v растворителя A для средней температуры $T = 0.5(T_{\rm K} + T_{\rm H})$.

5. Рассчитываем коэффициент динамической вязкости растворителя *А* η по уравнению (2.7), где плотность растворителя *ρ* выбирается из табл. П2.

6. Рассчитываем по уравнению (2.6) коэффициент взаимодиффузии. Радиус трехвалентного отрицательного иона $r^{3-}B$ выбрать из табл. ПЗ.

8. Рассчитываем тангенс угла наклона линии ликвидуса по уравнению (2.20) при средней температуре $T = 0.5(T_{\rm k} + T_{\rm H})$.

9. Определяем скорость охлаждения: $\alpha = (T_{\rm H} - T_{\rm K})/t$, К/мин или К/с.

10. Рассчитываем толщину эпитаксиального слоя по уравнению (2.9), (2.14) или (2.11), (2.18).

11. Рассчитываем по уравнению (2.21), (2.23) или (2.22), (2.24) градиент температуры, необходимый для устранения концентрационного переохлаждения.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под эпитаксией?

2. Каков смысл терминов «гетероэпитаксия», «гомоэпитаксия», «хемоэпитаксия»?

3. Чем определяется конденсация на подложку нового материала из газовой фазы?

4. Каков механизм послойного роста?

5. Каков механизм роста Вольмера – Вебера, Странски – Крастанова?

6. Что представляет собой механизм роста «статистическое осаждение»?

7. Каковы наиболее важные индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост?

8. Каковы принципы жидкостной эпитаксии, каково ее место в технологии микро- и наноэлектроники?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучение процесса газофазной эпитаксии как способа формирования эпитаксиальных слоев; ознакомлении студентов с физико-химическими основами эпитаксиального роста методом роста из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений; получение практических навыков работы с технологическим оборудованием и полупроводниковыми материалами.

Используемое оборудование и материалы: установка AIX200RF для выращивания наногетероструктур на основе соединений A^3B^5 методом МОС-гидридной эпитаксии; металлоорганические прекусоры TMGa, TMAl, TMIn, арсин, фосфин; легирующие примеси (Si, C, Zn)

Теоретическая часть

Эпитаксиальный рост монокристаллических слоев полупроводников из газовой фазы широко используется в технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем. Прогресс в твердотельной электронике в значительной степени связан с использованием многослойных квантово-размерных гетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) и квантовыми точками (КТ), которые формируются из материалов с различной шириной запрещенной зоны.

В настоящее время существуют два основных технологических метода эпитаксии, позволяющие формировать многослойные структуры со сверхтонкими слоями. Это молекулярно-лучевая и газофазная эпитаксия, в том числе с использованием металлоорганических соединений (МОС) и гидридов (ГФЭ МОС). Второй метод выгодно отличается от первого тем, что не требует дорогостоящего оборудования, обладает высокой производительностью. Достоинствами МОСГЭ являются также необратимость химических реакций, лежащих в его основе, и отсутствие в парогазовой смеси химически активных с растущим слоем компонент. Это позволяет проводить процесс эпитаксии при сравнительно низких температурах роста и осуществлять прецизионную подачу исходных веществ, что позволяет обеспечить контролируемое легирование слоев и получение структур в широком диапазоне составов твердых растворов с резкими концентрационными переходами.

К недостаткам МОС-гидридного метода можно отнести высокую токсичность используемых исходных соединений, в первую очередь арсина, а также сложность химических процессов, приводящих к образованию слоя GaAs, что затрудняет моделирование условий образования эпитаксиальных слоев с нужными свойствами.

Методы газофазной эпитаксии, отличающиеся простотой и воспроизводимостью химических процессов осаждения тонких пленок, достаточно интенсивно используются для получения пленок полупроводниковых мате-риалов, но могут также применяться для производства пленок металлов и диэлектриков. В основе этих методов лежат процессы переноса осаждаемых материалов в виде летучих соединений к поверхности подложки, на которой происходит разложение этих соединений с выделением необходимо продукта. Из методов газофазной эпитаксии в производстве промышленного кремния широкое применение получил метод восстановления кремния в атмосфере водорода из его тетрахлорида (SiCl₄):

$$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl.$$

В этом же реакторе производят легирование эпитаксиальных слоев кремния, используя источники жидких или газообразных веществ, содержащих легирующие примеси. Например, для получения эпитаксиального слоя *n*-типа используют вещества, содержащие фосфор: PCl₃, PBr₃, PH₃ и др. Слой *p*типа получают легированием кремния бором из его соединений, например, BBr₃, B₂H₂ и др.

В последнее десятилетие двадцатого столетия, когда возник интерес к массовому производству приборов с субмикронными слоями (полевых транзисторов, лазеров, фотоприемников, солнечных элементов и др.) из методов газофазной эпитаксии наиболее интенсивно развивается метод роста из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (РГ Φ МОС). Этот метод находит все более широкое применение в технологии полупроводниковых структур, в том числе и полупроводниковых сверхрешеток. В различных источниках для описания этой технологии используются разные названия: «металлоорганическая газофазная эпитаксия», «органометаллическая газофазная эпитаксия», «металлалкильная газофазная эпитаксия». Название «рост из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений» является наиболее общим, так как подчеркивает возможность роста неэпитаксиальных (поликристаллических или аморфных) пленок. В этом методе рост эпитаксиального, поликристаллического или аморфного слоя осуществляется при термическом разложении (пиролизе) газообразных металлогранических соединений и последующей химической реакции между возникающими компонентами на нагретой подложке. Термин «металлоорганика» обозначает вещества, содержащие металлуглеродные или металлкислородуглеродные связи, а также соединения металлов с органическими молекулами. Впервые в 1968 г. методом РГФ МОС были получены пленки арсенида галлия.

Химическая реакция, с помощью которой были получены пленки GaAs, может быть записана в виде

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \xrightarrow{H_2,700^{\circ}C} GaAs + 3CH_4$$
(3.1)

Разложение газовой смеси триметилгаллия $(CH_3)_3Ga$ и гидрида мышьяка (арсина) AsH_3 происходит при температуре 700 °C в атмосфере водорода H_2 .

С помощью РГФ МОС выращивают большинство полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, а также многие важные тройные и четверные соединения $A^{III}B^V$. Например, соединение $Al_xGa_{1-x}As$ обычно выращивают, используя следующий процесс:

$$\{1 - x[(CH_3)_3Ga]\} + x[(CH_3)_3Al] + AsH_3 \xrightarrow{H_2,700^\circ C}$$
$$\xrightarrow{H_2,700^\circ C} Al_xGa_{1-x}As + 3CH_3 \qquad (3.2)$$

Реакции типа приведенных проводят в специальных реакторах для РГФ МОС. Схема одного из подобных реакторов дана на рис. 3.1.

Подложка 3, на которой происходит кристаллизация требуемого соединения, помещена на графитовом держателе 4 внутри кварцевого реактора 1.

Реакция происходит при атмосферном или при пониженном (приблизительно до 10 тор) давлении. Температура пиролиза 600 – 800 °C обеспечивается радиочастотным нагревом с частотой несколько сотен килогерц (высокочастотный нагреватель 2). Такая система нагрева создает высокую температуру вблизи поверхности подложки, так как нагревается только графитовый держатель, в то время как стенки реакционной камеры остаются холодными. В этом случае полупроводниковая пленка образуется только на поверхности подложки, а реакция на стенках реактора не наступает.

Металлоорганические соединения (на рисунке – диэтилцинк DEZn, триметил галлий TMGa, триметил алюминий TMAl) доставляются в зону реакции с помощью газа-носителя H₂.

61



Схематическое изображение реактора для РГФ МОС: 1 – кварцевый реактор; 2 – высокочастотный нагреватель; 3 – подложка; 4 – графитовый держатель; 5 – источники металлоорганических соединений; 6 – датчики потока; 7 – вентили

Многослойные многокомпонентные структуры методом РГФ МОС могут быть выращены в едином ростовом цикле. Для этой цели в реакторах предусмотрена возможность подключения нескольких металлоорганических и гидридных источников. Использование автоматизированного управления процессом роста в методе РГФ МОС позволяет создавать полупроводниковые сверхрешетки с толщиной отдельных слоев до 1,5 нм, причем изменение состава на гетеропереходе происходит практически на толщине одного атомного слоя.

К преимуществам метода РГФ МОС следует отнести возможность создания однородных эпитаксиальных структур большой площади на установках, аналогичных тем, которые используются в производстве промышленного эпитаксиального кремния.

Расчет скорости роста эпитаксиальных слоев из парогазовой фазы при использовании химических транспортных реакций

Химические транспортные реакции нашли наиболее широкое применение при получении эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ и твердых растворов на их основе.

Доставка элементов V группы периодической системы в зону роста эпитаксиального слоя обычно не представляет трудностей, так как эти элементы легко летучи. Значительно более сложным является подвод к поверхности роста труднолетучих элементов III группы.

Обычно для получения эпитаксиальных слоев используют хлоридную, хлоридно-гидридную и МОС-гидридную технологии (МОС - металлорганические соединения элементов III группы). В первых двух доставка элемента III группы в зону роста производится методом химических транспортных реакций. При этом в зоне источника элемент III группы взаимодействует с транспортирующим элементом (переносчиком) с образованием летучего соединения элемента III группы, которое с парогазовой смесью доставляется в зону роста эпитаксиального слоя. В эту же зону из зоны источника либо непосредственно подается элемент V группы. Выделяющийся из легколетучего соединения элемент III группы, образуя полупроводниковое соединение $A^{III} B^{V}$.

Например, *при хлоридно-гидридной технологии* получения эпитаксиальных слоев арсенида галлия в зоне источника при температуре T_1 находится расплавленный галлий. В эту зону подается исходная парогазовая смесь хлористого водоро-

да и водорода. В результате образуется в основном летучий монохлорид галлия по реакции (надстрочный индекс «п» - пар - здесь и далее опущен)

$$Ga^{*} + HCl \rightleftharpoons GaCl + 0,5H_2$$
, (3.3)

который поступает с парогазовой смесью в зону роста эпитаксиального слоя, имеющую температуру T_2 .

В зону роста, где расположены подложки арсенида галлия (GaAs), подается арсин (AsH₃). При разложении арсина образуются пары мышьяка (AS₄), и при смещении равновесия реакции (3.3) влево протекает гетерогенная реакция

$$GaCl + 0.25As_4 + 0.5H_2 \rightleftharpoons GaAs + 0.5HCl \qquad (3.4)$$

В рассмотренном примере галлий является переносимым элементом (Э), хлор - транспортирующим элементом (Х), а хлористый водород - исходным соединением (П) транспортирующего элемента.

При хлоридной технологии на вход реактора подается парогазовая смесь трихлорида мышьяка (AsCl₃) и водорода. В зоне источника в процессе эпитаксиального наращивания находится предварительно насыщенный мышьяком расплав галлия. Так как температура в зоне источника меньше температуры плавления арсенида галлия, а поверхностные слои расплава пересыщены мышьяком (арсенидом галлия) и плотность твердого арсенида галлия меньше плотности расплава, то на поверхности источника образуется «корочка» твердого арсенида галлия. Поэтому химический транспорт галлия из зоны источника в зону роста в основном в виде летучего соединения GaCl происходит из твердого арсенида галлия за счет его взаимодействия с хлористым водородом. Последний образуется в зоне источника в результате реакции трихлорида мышьяка и водорода: Пар As₄ вместе с GaCl и другими компонентами парогазовой фазы зоны источника поступает в зону роста эпитаксиального слоя, в которой расположены подложки арсенида галлия. В этой зоне протекает реакция (3.4). *Транспортирующим* элементом в хлоридной технологии также является хлор, а исходным соединением транспортирующего элемента трихлорид мышьяка.

При протекании реакций в зонах источника и роста обычно образуется не один, как указано в примерах, а ряд галлийсодержащих компонентов парогазовой фазы. Результаты расчета на ЭВМ для некоторых систем равновесных парциальных давлений компонентов (p^0_j) , значения которых необходимы для определения скорости роста эпитаксиального слоя в различных режимах процесса, представлены в табл. П4 – П9, Приложения.

В квазиравновесном режиме при хлоридном и хлоридно-гидридном методах плотность потока, моль/(см²·с), соединения $A^{III}B^V$ к поверхности роста, равную плотности потока элемента III группы, рассчитывают по уравнению

$$j = J_{\Pi} \left(Y_{\text{ист}} - Y_{\text{подл}} \right) / F \tag{3.6}$$

где $J_{\rm n}$ - расход исходного соединения переносчика, моль/с; F - площадь поверхности подложек (или подложки), см²; $Y_{\rm ист}$, $Y_{\rm подл}$ - факторы эффективности для зон источника и роста соответственно (подстрочные индексы «ист» и «подл»).

Фактор эффективности показывает, сколько молей транспортируемого элемента Э переводится при достижении системой равновесия в парогазовую фазу одним молем исходного соединения П транспортирующего элемента Х. Фактор эффективности рассчитывают с использованием значений равновесных парциальных давлений (табл. П4 – П9, Приложения) по уравнению

$$Y = \frac{\nu_x \sum \nu_{3j} p_j^0}{\sum \nu_{xj} p_j^0} , \qquad (3.7)$$

где v_x - число атомов транспортирующего элемента в молекуле его исходного соединения; v_{xj} - число атомов транспортирующего элемента в молекуле компонента равновесной парогазовой фазы; v_{2j} - число атомов транспортируемого элемента в молекуле компонента равновесной парогазовой фазы; p_j^0 равновесное парциальное давление компонента *j*.

Можно рассчитывать также число молей транспортирующего и транспортируемого элементов в моле компонента.

При записи уравнения (3.7) принимается, что транспортирующий элемент не входит в конденсированную фазу.

Молярный поток исходного соединения П транспортирующего элемента Х рассчитывают через общий объемный расход исходной парогазовой смеси Q_0 и объемную долю в ней θ этого соединения.

Входной поток J_{Π} может быть рассчитан через объемный его расход, приведенный к нормальным условиям (T = 273 K, $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па = 1 атм), т.е. Q, см³/с:

$$J_{\pi} = Q_{0\pi} / V_{0,} \tag{3.8}$$

где $V_0 = 2,24 \cdot 10^4 \text{ см}^3$ /моль.

Объемный расход Q_{0n} рассчитывают через общий расход парогазовой смеси Q_0 , также приведенный к нормальным условиям, и объемную долю θ в исходной парогазовой смеси:

$$Q_{0\pi} = \theta Q_0 = p_{\pi} Q_0 / P,$$
 (3.9)

где p_{π} – парциальное давление П в исходной парогазовой смеси, атм; P – общее давление, равное 1 атм.

Для расчета скорости роста эпитаксиального слоя, мкм/мин, используется уравнение

$$w_{\rm p} = 6 \cdot 10^5 j_{\kappa} M/\rho^{\rm TB},$$
 (3.10)

где ρ^{TB} – плотность конденсата, г/см³; *M* - молекулярная масса конденсата, г/моль; j_{κ} - плотность потока, моль/(см²·с)

При *МОС-гидридном методе* все исходные компоненты подаются непосредственно в зону роста эпитаксиального слоя.

Плотность потока соединения A^{III}B^V в квазиравновесном режиме рассчитывают через равновесный выход элемента III группы, образующегося при термической диссоциации металлоорганического соединения. Равновесный выход элемента III группы составляет

$$\beta^{0} = 1 - g = 1 - \Sigma v_{2j} p^{0} / (v_{2} p_{\Pi}). \qquad (3.11)$$

и молярный поток этого соединения - по уравнениям вида (3.9), (3.8) и если β^0 - равновесный выход элемента III группы (равновесная степень извлечения), то плотность потока, моль/см²·с, переходящего в эпитаксиальный слой, составляет

$$j_{\mathfrak{H}} = j_{\mathfrak{H}} \,{}^{*} \,\beta^{0} = v_{\mathfrak{H}} J_{\Pi} \beta^{0} / F.$$
 (3.12)

При расчете скорости роста *в диффузионном режиме* следует учитывать, что в отличие от процессов роста эпитаксиальных слоев кремния при эпитаксии соединений $A^{III}B^{V}$ и твердых растворов на их основе в реакторе проточного типа расход парогазовой смеси и, следовательно, скорость движения парогазовой фазы в реакторе малы. Поэтому обычно наблюдается ламинарный режим ее движения при небольших значениях критерия Рейнольдса. Критерий Рейнольдса

$$Re = \bar{u}d_{\rm mp}/\nu, \qquad (3.13)$$

где v – коэффициент кинематической вязкости, м²/с; где \bar{u} - средняя скорость движения среды (парогазовой смеси), см/с;

*d*_{пр} - приведенный гидравлический диаметр свободного для движения парогазовой смеси сечения реактора, см.

Критерий Пекле-диффузионный - также не имеет больших значений (до 30):

$$Pe_{\pi} = \bar{u}d_{\pi p}/D, \qquad (3.14)$$

где \bar{u} - средняя скорость движения среды (парогазовой смеси), см/с; d_{np} - приведенный гидравлический диаметр свободного для движения парогазовой смеси сечения реактора, см; D - коэффициент взаимодиффузии галлийсодержащего компонента в парогазовой смеси, см²/с.

Приведенный гидравлический диаметр рассчитывают по уравнению

$$d_{\rm np} = 4F_2/\Pi,\tag{3.15}$$

где F_2 - площадь свободного сечения реактора, см²; Π - периметр этого сечения, см.

Малое значение критерия Пекле-диффузионного указывает на значительное преобладание диффузионной составляющей переноса компонента над конвективной (за счет движения среды). Из указанного выше следует, что для расчета процесса в диффузионном режиме нельзя использовать приближение диффузионного пограничного слоя. При незначительном расстоянии от начала горизонтального пьедестала, на котором располагаются подложки, толщина диффузионного слоя становится равной расстоянию b от поверхности пьедестала до внутренней противоположной стенки реактора.

В этом случае плотность потока компонента *j* к поверхности подложки определяется из решения дифференциального уравнения

$$u\frac{\partial p_j}{\partial x} + v\frac{\partial p_j}{\partial y} = D_j \left(\frac{\partial^2 p_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p_j}{\partial y^2}\right)$$
(3.16)

где *и* и *v* - компоненты скорости относительно осей *x* и *y* (ось *x* обычно направляется вдоль реактора, x = 0 в начале осаждения на подложки). Значения компоненты *v*, возникающей при ламинарном движении парогазовой смеси только за счет направленного движения к подложке и от нее компонентов, участвующих в гетерогенном процессе на поверхности, очень малы. Другими словами, скорость потока Стефана очень мала. Так как $d^2 p_j/dx^2 \ll d^2 p_j/dy^2$ и $vdp_j/dy \ll udp_j/dx$, уравнение (6) можно записать в виде

$$u\frac{\partial p_j}{\partial x} = D_j \frac{\partial^2 p_j}{\partial y^2}, \qquad (3.17)$$

Зададим первое граничное условие краевой задачи (7) в виде: $p_j(0, y) = p_{j\mu c\tau}^0$ т.е. в зону роста поступает парогазовая смесь, равновесная с источником. Вторым граничным условием зададим равновесие на ростовой поверхности при любых значения *x*: $p_j(x, 0) = p_{j под n}^0$. Третье граничное условие определяет непроницаемость верхней границы (верхней стенки реактора): $dp_j/dy|_{y=b} = 0$.

Решение уравнения (3.17) при указанных граничных условиях имеет вид:

$$p_{j}(x,y) = p_{j_{\Pi O \Lambda I}}^{0} + \frac{4(p_{j_{\mu C T}}^{0} - p_{j_{\Pi O \Lambda I}}^{0})}{\pi} X \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\left(\frac{D_{j}}{u}\right) \lambda_{n}^{2} x\right] \sin \lambda_{n} y, \qquad (3.18)$$

где
$$\lambda_n = \pi (2n+1)/2b.$$
 (3.19)

Плотность потока галлийсодержащего компонента к поверхности, моль/(см²·с), с учетом обратного правила знаков (поток к поверхности принимается положительным):

$$j_j = \frac{D_j}{RT} \frac{\partial p_j}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{2D_j \left(p_{j_{\text{HCT}}}^0 - p_{j_{\text{IDO,R}}}^0 \right)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{D_j}{u}\right) \lambda_n^2 x \right]. \quad (3.20)$$

где T - температура в зоне подложки, К; $R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, так как термодинамические расчеты дают

равновесные парциальные давления компонентов в атмосферах, b - расстояние от поверхности пьедестала до внутренней противоположной стенки реактора, b = d - a, d –диаметр реактора, a – высота пьедестала.

Уравнения (3.18) и (3.20) справедливы только при значениях *х* несколько больше нуля, поскольку первое и второе граничные условия в точке (0,0) не согласованы. Расчет по уравнению (3.20) дает слишком большую скорость роста в начале пьедестала из-за значительной величины пересыщения парогазовой фазы относительно галлийсодержащего компонента. Скорость роста слоя при этом будет лимитироваться скоростью поверхностных процессов (кинетикой процессов на ростовой поверхности), и диффузионный режим устанавливается только на некотором расстоянии от начала пьедестала.

Ряд в уравнении (3.20) является быстросходящимся, поэтому при расчете достаточно использовать всего несколько членов ряда.

Скорость роста эпитаксиального слоя, мкм/мин, рассчитывают по уравнению (3.10). При расчете коэффициента диффузии основного галлийсодержащего компонента - монохлорида галлия - используют следующие уравнения.

Коэффициент взаимодиффузии двухкомпонентной газовой смеси при заданных температуре и давлении может быть рассчитан через его значение D_0 при $T_0 = 273$ K, $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па по уравнению

$$D = D_0 (T/T_0)^{1.75} P_0/P.$$
(3.21)

Коэффициент взаимодиффузии компонентов парогазовой смеси D_0 , см²/с, в водороде при большой его концентрации с достаточной точностью можно рассчитать по уравнению

$$\lg D_{0i} = 1,0507 - 0,8189 \lg M_i, \tag{3.22}$$

где M_i – молекулярная масса диффундирующего компонента, г/моль (см. табл. П10, П11, Приложения)

Или коэффициент взаимодиффузии компонентов парогазовой смеси D_0 , см²/с можно выбрать из табл. П12 или П13, Приложения.

Коэффициент взаимодиффузии компонента *i* в смеси газов *j* (многокомпонентная смесь) рассчитывают по уравнению

$$\frac{1}{D_{iCM}} = \sum_{j=1, j \neq i}^{n} \frac{x_j}{D_{ij}},$$
(3.23)

где D_{ij} - коэффициент взаимодиффузии в бинарной смеси компонентов *i* и *j*; x_i – молярная доля в смеси компонента *j*.

Расчет потоков и исходных парциальных давлений хлористого водорода в зонах источника и роста, по значению которого выбирают из табл. Пб и П7, Приложения значения равновесных парциальных давлений компонентов, при хлоридногидридной технологии проводится следующим образом. В табл. П9, Приложения приведены значения равновесных парциальных давлений для системы $GaAs^{TM} + HC1 + AsH_3 + H_2$. Однако эти значения могут использоваться и для систем с аргоном, так как замена водорода аргоном изменяет только равновесные парциальные давления водорода.

Если $Q_{\rm H2}$ - расход водорода на входе в зону источника, см³/с, а φ - отношение расхода аргона, подаваемого в смеси с AsH₃ в зону роста, к величине $Q_{\rm H2}$, то суммарный расход парогазовой смеси в зоне роста будет:

$$Q = Q_{\rm H2} (\varphi + 1).$$
 (3.24)

В уравнении (3.24) и далее не учитывается наличие в парогазовой смеси HC1, AsH₃ и других компонентов парогазовой смеси, так как их содержания очень малы и практически не влияют на величины расходов водорода и аргона.

Из уравнения (3.24)
$$Q_{\rm H_2} = Q / (\varphi + I).$$
 (3.25)

Расход аргона в зону роста составляет:

$$Q_{\rm Ar} = \varphi Q_{\rm H_2} = \varphi Q / (\varphi + 1). \tag{3.26}$$

Если θ_1 - объемная доля HC1 в исходной парогазовой смеси HC1 + H₂, подаваемой в зону источника, и давление в процессе равно 1 атм, то исходное парциальное давление HC1, атм, в зоне источника рассчитывают по уравнению

$$p_{\rm HC1}_{\rm ucr} = \theta_1 \cdot 1, \qquad (3.27)$$

а исходное парциальное давление HCl, атм, в зоне роста в соответствии с уравнением (3.24)

$$p_{\text{HC1}_{\text{подл}}} = \theta_1 \cdot 1 / (\varphi + 1).$$
 (3.28)

При объемной доле AsH₃ в подаваемой в зону роста парогазовой смеси AsH₃ + Ar, составляющей θ_2 , объемный расход AsH₃ равен $\theta_2 Q_{Ar}$, а исходное парциальное давление AsH₃ атм, в зоне роста [см. уравнение (3.26)]:

$$p_{\text{AsH}_{3 \text{подл}}} = \theta_2 \, Q_{\text{Ar}} \, 1/Q = \varphi \theta_2 \cdot 1/(\varphi + 1). \tag{3.29}$$

Величины исходных парциальных давлений используются: $P_{\rm HC1ucr}$ для выбора равновесных парциальных давлений компонентов по табл. П6 Приложения, $P_{\rm HC1noдл}$ и $P_{\rm Asnoдл}$ по табл. П7 Приложения.

Порядок выполнения работы

Задание. По хлоридно-гидридной (или хлоридной) технологии в горизонтальном реакторе проточного типа при P = 1 атм выращиваются эпитаксиальные слои арсенида гал-

лия. Диаметр реактора d,мм. Подложки расположены на горизонтальном пьедестале, имеющем вид сегмента высотой a, мм и длиной l, мм. Степень заполнения поверхности пьедестала подложками φ_3 . Температура в зоне роста $T_{\rm n}$, К. Скорость движения парогазовой смеси в этой зоне $u_{\rm n}$, см/с.

В зону источника, имеющую в процессе T_{μ} , К, помещают лодочку с галлием (в хлоридной технологии - иногда арсенид галлия). На вход реактора (в зону источника) подают парогазовую смесь, содержащую θ_1 объемной доли хлористого водорода (в хлоридной технологии AsCl₃), остальное водород.

При хлоридно-гидридной технологии в зону роста подают также парогазовую смесь, содержащую θ_2 объемной доли арсина, остальное аргон. Отношение расхода аргона к расходу водорода φ .

Рассчитать скорость роста эпитаксиального слоя арсенида галлия в квазиравновесном режиме и значения ее вдоль пьедестала в диффузионном режиме.

Варианты заданий для расчета представлены в табл. 3.1.

Методика расчета

1. Рассчитываем ширину пьедестала (хорду окружности сечения реактора):

$$c = 2[a(d - a)]^{0.5}$$
, см. (3.30)

2. Рассчитываем площадь ростовой поверхности с учетом степени заполнения пьедестала:

$$F_1 = cl\varphi_3, \,\mathrm{cm}^2.$$
 (3.31)

3. Рассчитываем площадь свободного сечения зоны роста, через которое проходит парогазовая смесь:

$$F_2 = \pi r^2 - 2ac/3, \, \mathrm{cm}^2. \tag{3.32}$$

Таблица 3.1

Варианты заданий для расчета

Но- мер вари- анта	Систе- ма нара- щива- ния	<i>Т</i> и, К	Т _п ,К	$\theta_1 x \\ x 10^2$	$\theta_2 x \\ x 10^2$	<i>d</i> , мм	<i>l</i> , мм	<i>а,</i> ММ	<i>и,</i> см/с	$arphi_3$	φ
1	Vло	1175	1075	0,2	-	75	200	30	5	0,60	-
2	7,10-	1150	1075	0,6	-	60	250	35	8	0,65	-
3	ридная Саля	1200	1100	1,0	-	80	300	30	10	0,70	-
4	UaAs	1175	1050	0,6	-	80	200	35	3	0,55	-
5	Хло-	1200	1100	0,6	0,6	75	250	30	10	0,60	0,2
6	ридно-	1150	1075	0,6	0,6	70	300	30	6	0,65	0,5
7	гид- рилная	1175	1050	0,6	0,6	80	275	35	7	0,70	1,0
8	GaAs	1150	1050	0,6	0,6	70	250	30	8	0,55	0,2
9	V	1100	1025	1,0	-	65	200	25	9	0,60	-
10	Ало-	1125	1050	0,2	-	60	250	25	10	0,65	-
11	ридная	1150	1025	1,0	-	70	300	30	9	0,70	-
12	GaAs	1175	1050	1,0	-	75	250	35	8	0,55	-
13	Хло-	1100	1025	0,6	0,6	80	300	35	7	0,60	0,2
14	ридно-	1150	1000	0,6	0,6	70	250	30	6	0,65	0,5
15	гид-	1125	1025	0,6	0,6	65	200	25	5	0,70	1,0
16	ридная	1150	1075	1,0	1,0	60	250	20	4	0,55	0,2
17	GaAs	1175	1050	1,0	1,0	65	250	25	3	0,60	0,5
18	V	1100	1050	0,6	-	70	200	30	2	0,65	-
19	Ало-	1125	1025	0,2	-	75	225	35	3	0,70	-
20	ридная	1150	1050	0,6	-	80	300	30	4	0,55	-
21	GaAs	1125	1000	1,0	-	75	275	35	5	0,60	-
22	Хло-	1100	1000	1,0	1,0	70	225	30	6	0,65	1,0
23	ридно-	1075	1000	1,0	1,0	65	200	25	7	0,70	0,5
24	гид-	1100	1025	0,6	0,6	60	200	20	8	0,55	0,5
25	ридная GaAs	1125	1050	1,0	1,0	65	225	25	9	0,60	0,2

4. Рассчитываем суммарный расход водорода и аргона Q_0 (остальными компонентами из-за малости их содержания пренебрегаем). Для несжимаемой среды уравнение неразрывности (сплошности) потока для стационарного течения имеет следующий вид:

$$Q = \bar{u}F, \tag{3.33}$$

где Q – объемный расход парогазовой смеси, м³/с; F – площадь, м², поперечного сечения реактора, имеющего диаметр d, м; \bar{u} – средняя по сечению скорость движения газа, м/с.

Обычно задают расход газа (парагазовой смеси) Q_0 , м³/с, при нормальных условиях ($T_0 = 273$ K, $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па = 1 атм). Для расчета расхода Q, м³/с, при температуре $T = T_{\pi}$ и давлении P используют уравнение

$$Q = Q_0 T P_0 / (T_0 P). \tag{3.34}$$

5. Рассчитываем по уравнению (3.25) расход водорода, подаваемого на вход реактора и и по уравнению (3.27) исходное парциальное давление HC1 в зоне источника, по значению которого определяем по табл. П6, Приложения равновесные парциальные давления компонентов в зоне источника.

6. Рассчитываем по уравнению (3.28) исходное парциальное давление давление HC1 в зоне роста, по значению которого определяем по табл. П7, Приложения равновесные парциальные давления компонентов в зоне роста.

7. Рассчитываем по уравнению (3.26) расход аргона, подаваемого в зону роста.

8. Рассчитываем по уравнению (3.29) парциальное давление арсина, по значению которого определяем по табл. П7, Приложения равновесные парциальные давления компонентов

9. Рассчитываем по уравнениям (3.9) и (3.8) объемный и молярный расходы хлористого водорода.

10. Используя таблицы Пб и П7 Приложения, выпишем необходимые равновесные парциальные давления галлий- и хлорсодержащих компонентов. Напоминаем, что введение аргона в зону роста уменьшает только равновесное парциальное давление водорода. Определяем для зоны источника $p_{\rm HC1}$; для зоны роста $p_{\rm HC1}$, $p_{\rm AsH3}$ $p^0 = 10^{\lg p0}$. Заполняем табл. 3.2.

11. Рассчитываем по уравнению (3.7) фактор эффективности для зон источника и роста (подложки); коэффициенты уравнений, одинаковых для обеих зон из-за наличия в них

одинаковых основных галлий- и хлорсодержащих компонентов, имеют следующие значения: $v_{Cl} = 1$; $v_{Ga,GaCl} = 1$; $v_{Ga,GaCl2} = 1$; $v_{Cl,GaCl2} = 2$, $v_{Cl,HCl} = 1$.

Таблица 3.2

Равновесные парциальные давления галлийи хлорсодержащих компонентов

Зона	Т, К	GaCl		GaCl ₂		HC1	
		$\lg p^0$	p^0	$\lg p^0$	p^0	$\lg p^0$	p^0
Источник							
Подложка							

Уравнение для расчета фактора эффективности записывается в виде:

$$Y_{\text{ИСТ}(\Pi O \mathcal{J} \Lambda)} = \frac{p_{GaCl}^0 + p_{GaCl_2}^0}{p_{GaCl}^0 + 2p_{GaCl_2}^0 + p_{HCl}^0}.$$
 (3.35)

Близость к единице фактора эффективности зоны источника указывает на практически полное использование хлора (элемента-переносчика) для перевода галлия в парогазовую фазу; при этом основным галлийсодержащим компонентом является GaCl.

12. Рассчитываем по уравнению (3.6) плотность потока к поверхности роста арсенида галлия, равную плотности потока галлия, в квазиравновесном режиме.

13. Рассчитываем по уравнению (3.8) скорость роста эпитаксиального слоя арсенида галлия в квазиравновесном приближении. Из табл. П1, Приложения находим: M_{GaAs} , г/моль; $\rho^{\circ}_{\text{GaAs}}$, г/см³.

14. Рассчитываем молярные доли водорода $x_{H_2} = Q_{H_2} / Q$ и аргона $x_{Ar} = Q_{Ar} / Q$ в парогазовой смеси в зоне роста (остальными компонентами за малостью их содержания пренебрегаем.

15. Рассчитываем коэффициент динамической вязкости водорода и аргона при $T = T_{п}$. Если известен коэффициент ди-

намической вязкости η_0 при температуре T_0 (табл. П11, Приложения), то коэффициент динамической вязкости при температуре T может быть рассчитан по уравнению

$$\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5},$$
(3.26)

где *С* – величина, зависящая от рода газа (см. табл. П.12 Приложения)

16. Рассчитываем коэффициент динамической вязкости парогазовой смеси при $T = T_n$. Коэффициент динамической вязкости η , H·c/м² газовых смесей приближенно рассчитывают по уравнению

$$\eta_{\rm CM} = \frac{\sum M_i x_i}{\sum (M_i x_i / \eta_i)},\tag{3.37}$$

где η_i – коэффициент динамической вязкости компонента *i*, M_i - молекулярная масса компонента *i*; x_i – молярная доля компонента *i*.

Из табл. П10, Приложения находим: $M_{\rm H2}$, г/моль, $M_{\rm Ar}$ г/моль.

17. Рассчитываем плотность парогазовой смеси:

$$\rho_{0\rm cm} = \Sigma M_{\rm i} x_{\rm i} / V_0 \tag{3.38}$$

18. Рассчитываем по уравнению плотность парогазовой смеси при $T = T_n$:

$$\rho_{\rm CM} = \rho_{0\rm CM} T_0 P / (TP_0); \qquad (3.39)$$

Здесь $T_0 = 273$ К, $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па = 1 атм – нормальные температура и давление, V = 22,4 м³/кмоль, ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях (см. табл. П12, Приложения).

19. Рассчитываем коэффициент кинематической вязкости парогазовой смеси $v_{\rm cm}$, ${\rm m}^2/{\rm c}$

$$v_{\rm cm} = \eta_{\rm cm} / \rho_{\rm cm}, \qquad (3.40)$$

где η_{cm} - коэффициент динамической вязкости парогазовой смеси; ρ_{cm} - плотность смеси газов, кг/м³.

20. Рассчитываем по уравнению (3.15) приведенный гидравлический диаметр свободного сечения реактора. Длину дуги между верхом пьедестала и горизонтальным осевым сечением реактора будем считать отрезком прямой линии, тогда $\Pi = 0.5\pi d + c + 2(0.5d - a).$

21. Рассчитываем по уравнению (3.13) критерий Рейнольдса для зоны роста. Малое значение критерия Рейнольдса свидетельствует об устойчивом ламинарном течении парогазовой смеси, и нормальная к поверхности роста составляющая скорости не возникает (v = 0).

22. Рассчитываем по уравнению (3.21) коэффициенты взаимодиффузии GaCl в водороде D_{GaCl-H_2} и аргоне $D_{GaCl-Ar}$ при D_{0H_2} , см²/с; D_{0Ar} , см²/с (см. табл. П12, Приложения).

23. Рассчитываем по уравнению (3.23) коэффициент диффузии GaCl в смеси аргона и водорода $D_{iсм}$, см²/с.

24. Рассчитываем по уравнению (3.14) критерий Пекледиффузионный.

Малое значение $Pe_{\pi} < 30$ указывает на значительное преобладание диффузионной составляющей переноса компонента над конвективной. Поэтому расчет плотности потока к поверхности роста в диффузионном режиме будем проводить по уравнению (3.20).

25. Рассчитываем множитель перед суммой ряда уравнения (3.20).

26. Рассчитываем члены ряда уравнения (3.20) для каждого значения x (7 – 8 шт.), которое изменяется от 0 до l. Ряд в уравнении (3.20) является быстросходящимся, поэтому при расчете достаточно использовать всего несколько членов ряда (n = 0 - 4) Подсчеты прекращаем, если значение члена ряда становится равным 0,000Х. Результаты расчета заносим в табл. 3.3

27. Рассчитываем плотность потока арсенида галлия к поверхности подложки, принимая $j_{GaAs} = j_{GaCl}$ (см. формула (3.20)). Результаты расчета заносим в табл. 3.3.

Таблица 3.3

К расчету скорости роста эпитаксиального слоя арсенида галлия

			mp	ооннда	1 00101111	1		
х, см	n = 0	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	Σ	<i>j</i> , моль/	<i>W</i> _р , мкм/мин

28. Рассчитываем по уравнению (4, в) скорость роста эпитаксиального слоя арсенида галлия для каждого значения *x*. Результаты расчета заносим в табл. 3.3.

Контрольные вопросы

1. Основные механизмы эпитаксии.

2. Характеристики источников химических элементов для выращивания GaAs и химические реакции.

3. Требования к термодинамическим условиям в реакторе.

4. Расчет потоков газов-источников элементов, необходимых для роста пленок.

5. Основные методы очистки газов и их характеристика.

6. Общие принципы легирования слоев. Источники легирующей примеси.

7.Влияние легирующей примеси на морфологию поверхности.

8. Гетероэпитаксия. Принцип выбора пар контактирующих материалов.

9. Связь между технологическими параметрами и качеством эпитаксиального слоя. Дефекты в эпитаксиальных слоях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ТЕРМОВАКУУМНОЕ НАПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: оценить технологические возможности термического напыления металлов; рассчитать режимы напыления; измерить электрофизические параметры напыления пленок; осуществить визуальный контроль качества металлизации.

Используемое оборудование и материалы: автоматизированная установка вакуумного напыления УВН-71П-3М-1.

Теоретическая часть

В последние годы благодаря интенсивным экспериментальным и теоретическим исследованиям в технологии тонких пленок достигнут значительный прогресс.

В зависимости от решаемой задачи в распоряжении исследователей имеются различные методики получения образцов, гарантирующие воспроизводимые и стабильные характеристики конечного продукта. Методы получения пленок подразделяются на физические (PVD – Physical Vapour Deposition), химические и промежуточные газофазные химические методы (CVD).

Все методы нанесения пленок характеризуются такими параметрами, как скорость получения покрытий и диапазон достигаемых толщин. Для PVD и CVD это обычно от 1 до 1000 мкм/час и 10⁻² - 10(100) мкм. Для химических методов – 100 - 1000 мкм/час и 10⁻¹-1000 мкм; взрывных (детонационных) и плазменных методов – до 10-100 мм/час и 0,1-10 мм соответственно.

Процесс получения пленочных покрытий сопровождается рядом специфических явлений. Рост пленки происходит в два этапа: образование зародыша на поверхности подложки и рост зародыша. При столкновении двух атомов друг с другом между ними может возникнуть химическая связь. Атомы дольше остаются на поверхности и успевают присоединить следующий атом и т.д. Так образуются скопления адсорбированных атомов, более длительное время связанных с подложкой и имеющих тенденцию к дальнейшему росту. Это происходит за счет присоединения мигрирующих по поверхности атомов, падающих атомов и более мелких кластеров.

Таким образом, на поверхности формируется сеть объединенных кластеров, затем происходит объединение этих кластеров и образуется сплошная пленка. При этом в зависимости от скорости осаждения, природы подложки и типа осаждаемого материала возможны три типа роста пленки: островковый рост; послойный рост; послойно-островковый или смешанный рост. Тип роста определяется взаимодействием атомов пленки с атомами подложки и между собой. Островковый рост имеет место, если осаждаемые атомы напыляемой пленки сильнее взаимодействуют между собой, чем с атомами подложки. Послойный рост происходит при образовании больших по площади «двухмерных» зародышей на поверхности подложки вследствие того, что атомы напыляемого материала сильнее связываются с атомами подложки. Послойноостровковый рост имеет место, когда островки начинают расти после того, как сформируется пленка толщиной в несколько атомных монослоев.

В табл. 4.1 приведены различные методы нанесения тонкопленочных покрытий, условия их реализации, основные виды покрытий, преимущества и недостатки методов.

Термическое испарение производят в глубоком вакууме, поэтому технологический процесс в первую очередь определяется конструкцией вакуумного оборудования. Сущность процесса термовакуумного испарения состоит в переводе осаждаемого материала с помощью нагрева в парогазовую фазу. Образующийся при этом парогазовый поток в высоком вакууме распространяется прямолинейно, так как отсутствует соударение с молекулами остаточного газа - длина свободного пробега

Таблица 4.1

Наименова-	Условия	Основные ви-	Преимущества	Недостат-
ние	реализации	ды	метода	ки метода
метода	метода	покрытий		
Термоваку- умное (резистив- ное) испарение	Рабочая среда: вакуум 10 ⁻² – 10 ⁻³ Па Испарение ме- таллов рези- стивным нагре- ванием	Металлические покрыия: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si	Высокая ско- рость осажде- ния. Возмож- ность получе- ния толстых покрытий	Недоста- точно плотная структура покрытий. Невысо- кие меха- нические свойства.
Электронно- лучевое испарение	Рабочая среда: вакуум 10 ⁻⁴ – 10 ⁻³ Па реактив. газы N ₂ , O ₂ , CH ₄ . Испарение ме- таллов сфоку- сированным электронным пучком с до- полнительной ионизацией	Металлические покрытия: Al, Ag, Cu,Ti, Cr, Ni, Co, Si Керамические покрытия: TiN, ZrN, TiC, ZrC, TiCN, ZrCN, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	Высокая ско- рость осаждения. Возможность получения толстых по- крытий (до 200 мкм). Высокая чистота покры- тий (минимум примесей)	Трудно обеспе- чить рав- номер- ность толщины и стехио- метрии на изделиях сложной конфигу- рации. Низкая степень загрузки изделиями объема рабочей камеры
Лазерное испарение (абляция)	Рабочая среда: вакуум 10 ⁻⁵ – 10 ⁻³ Па. Испа- рение материа- лов различного состава лазер- ным импульсом длительностью от мкс до фс.	Покрытия для микроэлектро- ники: Sb ₂ S ₃ , As ₂ S ₃ , SrTiO ₃ , GaAs Алмазоподоб- ные покрытия (DLC) с высо- кими характеристи- ками	Получение покрытий сложных со- единений Высокая чи- стота покрытий (минимум примесей)	Слож- ность реа- лизации

Методы нанесения тонкопленочных покрытий

Продолжение табл. 4.1

Наименование	Условия	Основные вилы	Преимуще-	Нелостат-
метола	реализации	покрытий	ства	ки метола
	метола	F	метола	
Вакуумно-	Рабочая срела:	Металлические	Высокая ско-	Наличие в
дуговое испа-	вакуум 10 ⁻³ -	покрытия: Ті,	рость осажде-	структуре
рение	10 ⁻² Па, реак-	Zr, Hf, Cr, Ta,	ния. Относи-	покрытий
*	тив. газы N ₂ ,	Ni, Co,Si,	тельная про-	микро
	O ₂ , CH ₄	MCrAlY (M =	стота техни-	капельной
	$P = 0.01 - 1 \Pi a$	Ni, Co)	ческой реали-	металли-
	T = 300 -	Керамические	зации. Эффек-	ческой
	600 °C.	покрытия: TiN,	тивная ионная	фазы.
	Испарение ме-	ZrN, CrN, TiC,	очистка изде-	Относи-
	таллов в катод-	TiCN, ZrCN,	лий перед	тельно
	ном пятне ду-	TiAlN, AlCrN,	нанесением	высокие
	гового разряда.	TiO ₂ , ZrO ₂	покрытий.	темпера-
	Осаждение	Нанокомпозиты:	Высокие	туры оса-
	покрытий с	TiAlN/Si ₃ N ₄ ,	свойства ке-	ждения
	высокой степе-	AlCrN/Si ₃ N ₄	рамических	покрытий
	нью ионного	Покрытия DLC	покрытий	
	воздействия			
Магнетронное	Рабочая среда:	Полный спектр	Плотная мик-	Относи-
распыление	Чистые газы Ar,	металлических	ро(нано)	тельная
	N_2 , O_2 , CH_4	покрытий: Al,	кристалличе-	сложность
	$P = 0.05 - 1 \Pi a$	Ag, Au, Cu, Zn,	ская структу-	техниче-
	T = 60 -	Sn, Cd Ti, Zr, Hf,	ра металличе-	ской реа-
	6000 °C	Cr, Ta, Ni, Co,	ских и кера-	лизации
	Ионное распы-	S1, MCrAlY	мических	метода
	ление металлов	(M = N1, Co) и	покрытий при	при полу-
	в магнетронном	др.	полном отсут-	чении
	разряде	Керамические	ствии капель-	реактив-
		покрытия: 11N,	ной фазы.	ных (ке-
		ZrN, CrN, HC,	Высокая ско-	рамиче-
		TICN, ZrON,	рость осажде-	ских) по-
		TIAIN, AICIN,	ния.	крытии.
		TIBN CRAITTYN, T_{10} , T_{20}	высокие	Огноси-
		$110_2, 210_2,$	своиства ме-	тельно
		$A1_2O_3$, $S1O_2$.	таллических и	высокая
			покрытий	оборущо
			покрытии	ооорудо-
				вания

молекул в остаточном газе на порядок превышает расстояние от источника до подложки; газ попадает на подложку, поверх-

ность которой холоднее источника пара, при этом происходит конденсация и образование плёнки.

На рис. 4.1 показана схема вакуумной системы напылительной установки



Рис. 4.1. Схема установки термовакуумного испарения

Она включает рабочую камеру 1 колпакового типа с объемом до 0,5 м³, в которой размещаются полупроводниковые структуры 2 на планетарном, карусельном или барабанном держателе, испаритель 4 и заслонка 3. Измерение давления до 10^{-1} Па производят термопарным манометром, а ниже 10^{-1} Па — ионизационным, которые объединены в одном приборе 5. Предварительный вакуум достигается с помощью форвакуумного насоса 9 при закрытом клапане 12 диффузионного насоса 11 и закрытом кране 10. Краны 8 и 7 открыты. По достижении давления порядка 10 Па кран 7 закрывают и открывают кран

10 и клапан 12, в результате чего осуществляется откачка диффузионным насосом. В случае аварийного отключения форвакуумного насоса срабатывает электромагнитный клапан 12, предохраняя систему от натекания в нее атмосферного воздуха через неработающий форвакуумный насос. Для конденсации паров масла и остаточных газов служит ловушка 6, наполняемая жидким азотом. В настоящее время все шире используют безмасляную откачку с применением турбомолекулярных и гетероионных насосов, позволяющих достигать разрежения до 10^{-9} Па.

Термическое испарение материалов производят из испарителей косвенного подогрева - проволочных (W, Ta), ленточных (Mo, Ta) или тигельных (кварц, графит, стекло-графит, керамика). Эти материалы слабо взаимодействуют со многими испаряемыми веществами и не загрязняют молекулярный поток. Форма испарителей зависит от агрегатного состояния испаряемого материала. Порошкообразные вещества испаряют из тиглей и лодочек, что особенно удобно для несмачивающих материалов. Для испарения крупнозернистых порошков используют проволочные спиральные конические испарители. Если испаряемый металл относится к числу смачивающих, то применяют ленточные или спиральные проволочные испарители. Металл навешивают на них в виде гусариков или навивают тонкой проволочной спиралью. Подложки обычно располагают над испарителем, что предотвращает случайное попадание на них капель расплавленного вещества. Заслонка 3 играет важную технологическую роль, так как позволяет точно контролировать длительность процесса осаждения покрытия и препятствует попаданию на подложки в начальный момент испарения летучих загрязнений, содержащихся в испаряемом веществе. Для образования равномерного по толщине покрытия карусель и подложки на ней вращаются над испарителем.

Описание установки вакуумного напыления УВН-71П-3М-1

Автоматизированная установка вакуумного напыления УВН-71П-3М-1 предназначена для одностороннего нанесения резистивных и металлических слоев в высоком вакууме методом термического напыления на керамические, кремниевые и другие плоские подложки размером до Ø 100 мм (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Автоматизированная установка вакуумного напыления УВН-71П-3М-1

Установка комплектуется тремя резистивными испарителями и источником ионной очистки.

Установка обеспечивает:

очистку поверхности подложки перед напылением с целью улучшения адгезии напыляемых слоев с помощью ионного источника постоянного тока;

нагрев подложек до заданной температуры, контроль и поддержание температуры в процессе напыления слоев;

автоматическое выполнение программ «от загрузки до разгрузки»;

контроль и автоматическое окончание напыления резистивных и металлических пленок по заданному времени или по заданному сопротивлению свидетеля;

Основные технические характеристики

Количество подложек размером 60 48 мм, обрабатываемых за один цикл, шт. - 19.

Диапазон температуры нагрева подложек, °С – 100 - 350.

Скорость вращения карусели, об/мин -10 - 60.

Время подготовки установки к работе с учетом «разгона» крионасоса не более, мин. – 80

Установка вакуумного напыления тонких пленок типа УВН-71П-3 (рис. 4.3) состоит из основания, колпака (рабочей камеры) с механизмом для его подъема и подколпачным устройством, вакуумной системы, системы охлаждения и пульта управления с электрическим блоком.

Основанием установки служит сварной стальной каркас 12, закрытый металлическими панелями и панелями пульта управления 13. Колпак 6 с подколпачным устройством расположен на верхней панели (столешнице) и представляет собой герметичную, из нержавеющей стали, открытую снизу конструкцию, которая вакуумно-плотно соединяется с базовой плитой резиновым уплотнением 10. Для наблюдения за процессом напыления в колпаке имеются смотровые окна. Под колпаком на базовой плите размещен поворотный механизм с вращающимися каруселями 7 и 8 подложек и масок, а также испаритель 9.

Механизм подъема колпака обычно представляет собой винтовую пару (или винтовые пары), гайка которой неподвижно закреплена на колпаке, а винт — на каркасе установки. Находясь в гайке, винт при вращении в одну или другую сторону поднимает либо опускает колпак. Привод винта производится электродвигателем через редуктор.



Рис. 4.3. Установка вакуумного напыления тонких пленок:
1 - сосуд Дьюара, 2 - автоматический питатель жидкого азота,
3 - паромасляный насос, 4 - азотная ловушка, 5 - вакуумный
затвор, 6 - колпак (рабочая камера), 7, 8 - карусели подложек и масок, 9 - испаритель, 10 - резиновое уплотнение,
11 - переносные приборы, 12 - сварной стальной каркас,
13 - пульт управления, 14 - вращательный механический насос,
15 - блок клапанов, 16 - трубопроводы

Вакуумная система установки предназначена для создания разрежения под колпаком и состоит из вращательного механического 14 и паро-масляного 3 насосов, вакуумного затвора 5, блока клапанов 15, трубопроводов 16, а также спиральной азотной ловушки 4, в которую автоматическим питателем 2 подается из сосуда Дьюара 1 жидкий азот.

Все вакуумные системы имеют одинаковый порядок включения на откачку. Вначале включают механический насос, который откачивает систему до давления 1,3·10⁻¹ Па, а затем паромасляный, который создает давление до 10⁻³ Па. Для создания более высокого вакуума используют азотную ловушку, пропуская через нее жидкий азот.

В системе охлаждения паромасляного насоса, колпака и испарительного устройства проточной водой предусмотрено гидрореле, отключающее установку при недостаточном давлении воды и сигнализирующее об этом. Для прогрева подколпачного устройства и колпака с целью обезгаживания и устранения конденсации паров воды при его подъеме в установке имеется специальный нагреватель.

Расчет скорости роста пленок из паровой фазы в различных режимах протекания процесса и изменения состава пленок по толщине при термовакуумном напылении

Конденсация из паровой фазы в вакууме широко используется для синтеза пленок и эпитаксиальных слоев полупроводников; пленочных металлических межсоединений, контактных площадок, диэлектриков, резисторов и обкладок конденсаторов.

Процессу конденсации из паровой фазы в вакууме предшествуют две последовательно протекающие стадии: испарение или сублимация конденсированной (жидкой или твердой) фазы с поверхности испарителя и массоперенос в паровой фазе от испарителя до подложки (поверхность конденсации). По существу процесс конденсации является третьей стадией при получении пленок; эта стадия при низкой температуре подложки (обычно температура подложки существенно ниже температуры испарителя) не лимитирует общую скорость процесса. Лимитирующими являются либо стадия испарения (сублимации) с поверхности испарителя, либо массоперенос в паровой фазе.

Плотность потока, j_{μ} моль/(см²·с), испаряющегося компонента *B* рассчитывают по уравнению

$$j_{\mu} = 3,16 \cdot 10^{-3} \alpha_{\mu} \frac{p_{(B)\mu}^0}{(2\pi R T_{\mu} M_B)^{0,5}}, \qquad (4.1)$$

где $p_{(B)\mu}^{0}$ - давление насыщенного пара компонента *B*, Па, при температуре испарителя T_{μ} , К; M_{B} - молекулярная (атомная) масса пара компонента *B*, г/моль; R = 8,314 Дж/(моль·K); α_{μ} - коэффициент испарения.

Давление насыщенного пара компонента *B*, Па, рассчитывают по уравнению:

$$lg p_{(B)}^{0} = A - BT^{-1} + CT + Dlg T.$$
(4.2)

Значения коэффициентов уравнения (4.2) приведены в табл. П14. Давление насыщенного пара элементов, образующих в паровой фазе ряд молекул, рассчитывают как сумму равновесных парциальных давлений p^0 всех молекулярных форм с числом атомов *m*; среднюю молекулярную массу такого пара рассчитывают по уравнению

$$\overline{M}_B = \sum_m y_{B_m} M_{B_m}, \tag{4.3}$$

где *у*_{*Bm*} - молярная доля молекул с числом атомов *m*, определяемая как

$$y_{B_m} = p_{B_m}^0 / \sum_m p_{B_m}^0 \tag{4.4}$$

Если испаряется чистый компонент B, то образующиеся при этом атомы (молекулы) пара распространяются с поверхности источника в пределах телесного угла 2π стерадиан и движутся первоначально прямолинейно с энергией, соответствующей температуре T_u . На некотором расстоянии от поверхности источника начинают происходить их столкновения с молекулами воздуха (компонент A), оставшегося после откачки вакуумными насосами в технологической камере вакуумной установки. Этот оставшийся воздух обычно называется остаточным, а его давление - давлением остаточных газов. Такие столкновения нарушают прямолинейное движение молекул пара компонента B и приводят к их соударениям между собой. При большом числе столкновений и соударений перенос компонента B в направлении подложки возможен уже только диффузионным путем за счет разности давлений $p^0_{(B)\kappa}$ при температуре источника и $p^0_{(B)\kappa}$ при температуре T_{κ} у поверхности подложки.

Вероятность пролета молекул пара компонента В без столкновений с молекулами компонента *A* на расстоянии *L* по нормали от поверхности испарения до поверхности подложки рассчитывают по уравнению

$$\xi = \exp(-L/\bar{l}_{BA}), \qquad (4.5)$$

где \bar{l}_{BA} - средняя длина свободного пробега молекул пара компонента *B* без столкновения (с вероятностью ξ) с молекулами компонента *A*.

Если величина $\xi \ge 0.95$, то такой режим принято считать *молекулярным;* в этом режиме скорость процесса лимитируется скоростью испарения, определяемой по уравнению (4.1), а молекулы пара компонента *В* преодолевают расстояние *L* со среднеарифметической скоростью, м/с:

$$\bar{\nu} = 145,5(T/M)^{0.5},$$
 (4.6)

где М - молекулярная масса пара, г/моль.

Значению $\xi \ge 0.95$ отвечает соотношение $L/\bar{l} \le 0.05$. Используя критерий Кнудсена

$$K_n = \bar{l}/L \ge 20 \tag{4.7}$$

можно утверждать, что *молекулярный режим* наблюдается при $K_n \ge 20$.

Если $\xi \leq 0,05$ ($K_n \leq 0,3$), то имеет место **диффузионный** режим. При $0,3 < K_n < 20$ наблюдается режим, когда скорость процесса лимитируется скоростью испарения компонента В при диффузионной доставке молекул его пара к поверхности подложки. Эти режимы используются и при очистке металлов от примесей.

Рассмотрим более подробно *молекулярный режим* и методику расчета скорости роста пленки в этом режиме. Молекулярно-кинетическая теория газов позволяет рассчитать максимальное давление остаточных газов p_{oct}^{max} при и ниже которого наблюдается этот режим. Средняя длина свободного пробега молекул пара компонента *B*, см, учитывающая вероятность их столкновений только с молекулами компонента *A*, определяется по уравнению

$$\bar{l}_{BA} = 10^{20} \frac{kT_A}{\pi \sigma_{AB}^2 p_A [1 + T_A M_B / (T_B M_A)]^{0.5}}, \qquad (4.8)$$

где k - постоянная Больцмана, равная 1,38·10⁻²³ Дж/К;

 p_A - парциальное давление остаточных газов (компонента A), Па;

T_A, *T_B* - температуры, определяющие энергию атомов (молекул) пара, К;

M_A, *M_B* - атомная (молекулярная) масса компонентов *A* и *B* в паровой фазе;

σ_{AB} - характеристическое расстояние, нм, определяемое по уравнению

$$\sigma_{AB} = 0,5(\sigma_A + \sigma_B), \qquad (4.9)$$

в котором σ_A и σ_B - диаметры сфер атомов (молекул) компонентов *A* и *B* (см. табл. П10 и П11).

Величина T_A может быть принята равной температуре стенок технологической камеры (часто 298 К), а $T_B = T_u$. Зна-

чения молекулярной массы воздуха и диаметра сфер его молекул находим из табл. П10: $M_A = 29 \Gamma$ /моль, $\sigma_A = 0.37$ нм. В молекулярном режиме минимальное отношение $L/\bar{l}_{BA} = 0.05$. В результате подстановки в уравнение (4.8) приведенных величин получаем следующее уравнение для расчета максимального давления, Па, остаточных газов (воздуха) при молекулярном режиме:

$$p_{\rm oct}^{max} = 2,62 \cdot 10^{-2} [L(0,37 + \sigma_B)^2 (1 + 10,28M_B/T_B)^{0,5}]^{-1} (4.10)$$

где *L* измеряется в сантиметрах.

В молекулярном режиме плотность потока, моль/(см²·с), компонента B, конденсирующегося в точке n подложки, произвольно расположенной в технологической камере, рассчитывают по уравнению

$$j_{k} = \alpha_{k} \frac{j_{\mu}F_{\mu}}{\pi l^{2}} \cos \varphi_{\mu} \cos \varphi_{k} - \alpha_{\mu}' \frac{p_{(B)k}^{0}}{(2\pi RT_{k}M_{B})^{0,5}}, \qquad (4.11)$$

в котором второе слагаемое описывает поток реиспарения с поверхности подложки. В уравнении (4.11) F_u площадь поверхности испарителя, значительно меньшая площади поверхности подложки; l - расстояние от испарителя до рассматриваемой точки n на поверхности подложки; $\varphi_{\rm H}$ и $\varphi_{\rm K}$ - углы между нормалями к поверхности источника и подложки соответственно и прямой, соединяющей источник с точкой n; $\alpha_{\rm K}$ - коэффициент конденсации (*обычно равный единице*) и $\alpha'_{\rm H}$ - коэффициент реиспарения с поверхности подложки соответственно. Второе слагаемое правой части уравнения (4.11) часто очень мало и им можно пренебречь.

Наибольшее практическое использование имеет параллельное осесимметричное расположение поверхностей источника и подложки. При этом, $\varphi_{\mu} = \varphi_{\kappa}$ и уравнение (4.11) записывается в виде:

93

$$j_k = \frac{\alpha_k j_{\mu} F_{\mu}}{\pi l^2} \left(1 + \frac{b^2}{L^2} \right)^{-2}, \tag{4.12}$$

где *b* - расстояние от точки пересечения нормали к поверхности испарения с поверхностью подложки (обычно - центра подложки) до точки *n*; *L* -расстояние по нормали.

Плотность потока компонента *В*, конденсирующегося в центре подложки, при этом равна:

$$j_{k\mu} = \frac{\alpha_k j_{\mu} F_{\mu}}{\pi l^2}.$$
(4.13)

Скорость роста пленки, мкм/мин, рассчитывают по уравнению

$$w_p = 6 \cdot 10^5 j_k M / \rho^{\text{TB}}, \tag{4.14}$$

где ρ^{TB} - плотность конденсата, г/см³.

Толщина слоя *h*, мкм, при постоянной скорости роста за время *t*, мин, определяется как

$$h = w_{\rm p}t. \tag{4.15}$$

Из уравнения (4.12) следует, что плотность потока конденсирующегося компонента и, следовательно, скорость роста и толщина пленки в молекулярном режиме (такой процесс называют также вакуумтермическим напылением) будут уменьшаться от центра подложки к ее краю.

При вакуумтермическом напылении более равномерную толщину пленки можно получить при использовании кольцевого испарителя радиусом r и шириной a. Такой испаритель располагается осесимметрично с подложкой. Плотность потока конденсирующегося компонента на расстоянии b от ее центра рассчитывают по уравнению

$$j_k = \alpha_k j_{\rm H} F_{\rm H} \frac{1 + (b/L)^2 + (r/L)^2}{\pi l^2 \{ [1 - (b/L)^2 + (r/L)^2]^2 + 4(b/L)^2 \}^{1,5}}, \qquad (4.16)$$

$$F_{\rm H} = 2nra, \, {\rm cm}^2.$$
 (4.17)

Расчеты по уравнению (15) при малом радиусе кольца (r < 0, 1L) близки к результатам, получаемым по уравнению (11).

Для испарителя в виде диска с радиусом r при $r \ge 0,1L$ плотность потока молекул пара на подложку в точке, отстоящей на расстоянии b от ее центра, определяется по уравнению

$$j_k = 0.5\alpha_k j_{\rm H} \left\{ 1 - \frac{1 + (b/L)^2 - (r/L)^2}{\sqrt{[1 - (b/L)^2 + (r/L)^2]^2 + 4(b/L)^2}} \right\}$$
(4.18)

При r < 0,1L расчеты по уравнениям (4.18) и (4.12) дают одинаковый результат.

При испарении расплавов, содержащих два и более компонентов, возникают значительные трудности получения однородных по толщине пленок в молекулярном режиме. Отношение плотностей потоков компонентов В и А, равное отношению молярных долей y^0_B/y^0_A компонентов в паровой фазе, нетрудно получить из уравнения (1), заменив в последнем давление насыщенного пара $p^0_{(j)}$ каждого компонента на равновесное парциальное давление p^0_j . Равновесное парциальное давление p^0_j рассчитывают по уравнению $p^0_j = p^0_{(j)} x_j \gamma_j^*$, где $p^0_{(j)}$ - давление насыщенного пара; x_j – молярная доля компонента в равновесной жидкой фазе; γ_j^* – коэффициент активности компонентов раствора

$$\frac{j_B}{j_A} = \frac{y_B^0}{y_A^0} = \frac{p_{(B)_H}^0 x_B \gamma_B^m}{p_{(A)_H}^0 x_A \gamma_A^m} \left[\frac{M_A}{M_B}\right]^{0,5}.$$
(4.19)

В уравнении (4.19) y^0 молярная доля компонента в равновесной паровой фазе фазе; M - атомная (молекулярная) масса компонентов

Из уравнения (4.19) получаем уравнение для коэффициента разделения при молекулярной дистилляции

$$\alpha_{\text{MOJ}} = \frac{y_B^0 / x_B}{y_A^0 / x_A} = \frac{k_{B_{\text{MOJ}}}}{k_{A_{\text{MOJ}}}} = \frac{p_{(B)_H}^0 y_B^w}{p_{(A)_H}^0 y_A^w} \Big[\frac{M_A}{M_B} \Big]^{0,5}$$
(4.20)

Равновесный коэффициент распределения компонента *В* K_{0B} может быть рассчитан по данным о давлениях насыщенного пара этого компонента $(p^0_{(B)})$ и второго компонента раствора - компонента $A(p^0_{(A)})$, значениям коэффициента активности компонентов раствора $(\gamma_B^{**} u \gamma_A^{**})$ и равновесных парциальных давлениях компонентов $(p^0_B u p^0_A)$ над раствором. Уравнение для его расчета можно записать в виде

$$K_{0B} = \frac{y^0}{x} = \frac{p_{(B)}^0}{p_A^0 + p_B^0} \gamma_B^{\mathsf{m}}, \qquad (4.21)$$

где *x*, y^0 – молярные доли компонента *B* в равновесных жидкой и паровой фазах. Если принять, что паровая фаза является идеальной, то $\gamma^n_{\ B} = 1$.

Как видно из уравнения (4.20), коэффициент разделения при молекулярной дистилляции, равный отношению коэффициентов распределения, зависит от молекулярных масс пара испаряемых компонентов.

При малой концентрации компонента *B* величина $\gamma_{A}^{*} = 1$ и для расчета достаточно знать величину коэффициента активности компонента γ_{B}^{**} , имеющего малую концентрацию в испаряемом сплаве. Кроме того, при малой концентрации компонента *B* коэффициент разделения α_{MOA} практически равен отношению y_{B}^{0}/x_{B} , т.е. представляет собой коэффициент распределения [см. уравнение (4.20), $\gamma_{A}^{**} = 1$] и для расчета изменения состава паровой фазы можно использовать уравнение дистилляции

$$y^{0} = K_{0B} x_{0} (1 - g_{\text{исп}})^{K_{0B} - 1}, \qquad (4.22)$$

 x^0 – молярная доля компонента *B* в исходном растворе; y^0 - молярная доля компонента *B* в паровой фазе при определенном значении $g_{\text{исп}}$; $g_{\text{исп}} = n^n/n_0^{\ \text{ж}}$ – молярная доля испарившегося раствора, равная отношению числа испарившихся молей к их числу в исходном растворе.

Состав конденсированной фазы будет изменяться также по этому закону, так как в процессе конденсации разделение компонентов не происходит.

Эффект разделения, затрудняющий получение однородных пленок в молекулярном режиме, наблюдается также и в других режимах процесса испарения и конденсации в вакууме и широко используется для очистки металлов от примесей.

Следует иметь в виду, что уравнение (4.20) справедливо лишь в случае, когда расплав в испарителе хорошо перемешивается (за счет конвекции или магнитного поля) и доставка компонента B к поверхности испарения не имитирует процесс его испарения. Это условие не выполняется при сублимации твердой фазы. Сублимация после короткого начального периода происходит без разделения компонентов. Этим пользуются для получения пленок одинакового состава.

В *диффузионном режиме* среднюю длину свободного пробега атомов (молекул) пара компонента *B*, см, рассчитывают по уравнению

$$\frac{1}{\bar{l}_B} = 1,41 \cdot 10^{-20} \frac{\pi \sigma_B^2 p_B}{kT_B} + 10^{-20} \frac{\pi \sigma_{AB}^2 p_A \left[1 + \frac{T_A M_B}{T_B M_A}\right]^{0,5}}{kT_A} = 3,21 \cdot 10^3 \frac{\sigma_B^2 p_B}{T_B} + 2,28 \cdot 10^3 \frac{\pi \sigma_{AB}^2 p_A \left[1 + \frac{T_A M_B}{T_B M_A}\right]^{0,5}}{T_A}, \quad (4.23)$$

где p_B - парциальное давление компонента B, Па.

В уравнении (4.23) первое слагаемое правой части уравнения учитывает столкновения атомов (молекул) компонента B между собой, а второе - столкновение атомов (молекул) компонента B с атомами (молекулами) компонента A и равно $(l_{BA})^{-1}$.

Для расчета плотности потока компонента *B* в диффузионном режиме кроме диффузионного потока учитывают поток Стефана - конвективный поток компонента *B*, возникающий вследствие уменьшения объема паровой фазы при конденсации компонента B и направленный нормально к поверхности конденсации. Уравнение для расчета плотности потока, моль/(см²·с), имеет вид:

$$j_{\mu} = 10^{-6} \frac{\bar{D}P}{lR\bar{T}} \ln \frac{p - p^{0}_{(B)_{k}}}{p - p^{0}_{(B)_{H}}} = 10^{-6} \frac{\bar{D}P}{lR\bar{T}} \ln \frac{p_{\text{oct}}}{p + p^{0}_{(B)_{k}} - p^{0}_{(B)_{H}}}, \quad (4.24)$$

где \overline{D} - усредненное по температуре значение коэффициента взаимодиффузии, см²/с; *L* - расстояние по нормали от источника до поверхности конденсации, см; *P* - общее давление, Па; *R* = 8,314 Дж/(моль·К) - универсальная газовая постоянная; \overline{T} - среднее значение температуры, К, определяемое как

$$\bar{T} = 0.5(T_{\rm H} + T_{\rm K}). \tag{4.25}$$

Если $p^0_{(B)H} \ll P$, тогда разложением ln(1 - *x*) в ряд получаем уравнение диффузионной плотности потока, моль/(см²·с):

$$j_{\mu} = 10^{-6} \frac{\bar{p}}{lR\bar{t}} \left(p^{0}_{(B)_{\mu}} - p^{0}_{(B)_{k}} \right), \tag{4.26}$$

в котором величиной $p^0_{(B)\kappa}$ часто можно пренебречь, так как $p^0_{(B)\kappa} << p^0_{(B)\kappa}$.

Усредненное значение коэффициента диффузии может быть рассчитано при замене T на \overline{T} по уравнению

$$D = D_0 (T/T_0)^{1.75} P_0 / P \tag{4.27}$$

 D_0 – коэффициент взаимодиффузии при $T_0 = 273$ К и $P_0 = 1,011325 \cdot 10^5$ Па; P – общее давление в системе.

В диффузионном режиме плотность конденсирующегося потока компонента В определяется по уравнению

$$j_k = \frac{\alpha_k j_{\rm A} F_{\rm M}}{2\pi l^2 (1 + (b/L)^2)} \tag{4.28}$$

в котором знаменатель представляет собой площадь поверхности полусферы с радиусом $l = (L^2 + b^2)^{0.5}$. В уравнении (4.28) практически $(1 + b^2/L^2) = 1$. При проведении процесса в диффузионном режиме по мере уменьшения p_{oct} (и, следовательно, общего давления P) величина j_{A} в уравнении (4.24) возрастает. Это следует из увеличения значения выражения под логарифмом; величина $\overline{D}P$ постоянна. Поток компонента в диффузионном режиме возрастает и в случае $p_{(B)\mu}^0 \ll P$; это следует из уравнения (4.26), так как при этом увеличивается величина \overline{D} .

По мере уменьшения $p_{\text{ост}}$ может оказаться, что поток испарения, определяемый по уравнению (4.1), окажется меньше диффузионного, т.е. произойдет переход от диффузионного режима в режим, лимитируемый испарением компонента при диффузионной его доставке к поверхности конденсации. Минимальное давление ($p_{\text{ост}}$, Па), при котором произойдет этот переход, получим, приравняв правые части уравнений (4.24) и (4.1) с учетом уравнения (4.27) и l = L:

$$p_{\text{oct}}^* = \frac{\left(p_{(B)_{\text{H}}}^0 - p_{(B)_{\text{K}}}^0\right) \exp C}{\exp C - 1},$$
(4.29)

где $C = 3,16 \cdot 10^3 \frac{\alpha_{\rm K} \alpha_{\rm M} p_{(B)_{\rm M}}^0 LR T_0^{1,75}}{(2\pi R T_{\rm M} M_B)^{0,5} D_0 \bar{T}^{0,75} P_0}.$

Подставляя в выражение для расчета С известные величины, получаем:

$$C = 6,58 \cdot 10^2 \frac{\alpha_{\rm K} \alpha_{\rm H} p^0_{(B)_{\rm H}} L}{(T_{\rm H} M_B)^{0.5} D_0 \bar{T}^{0.75} P_0}.$$
(4.30)

Обычно в уравнении (4.29) $p^0_{(B)\kappa} \ll p^0_{(B)\mu}$.

Таким образом, при $p^{\max}_{oct} < p_{oct} < p^*_{oct}$ плотность потока дистиллируемого компонента, как и в молекулярном режиме, рассчитывают по уравнению (4.1), однако закон косинусов [$\cos \varphi_{\mu}$ и $\cos \varphi_{\kappa}$ в уравнении (4.11)] не выполняется; в пространстве между источником и подложкой наблюдается диффузное рассеяние атомов (молекул) компонента *B*. Плотность конденсирующегося потока при этом рассчитывают по уравнению (24).

При $p_{\text{ост}} > p^*_{\text{ост}}$ наблюдается диффузионный режим протекания процесса; при этом рассчитываемая по уравнению (4.24) величина j_{μ} меньше j_{μ} , определяемой по уравнению (4.1).

Если $p^*_{oct} < p^{max}_{oct}$ то при уменьшении давления сразу наступает переход из диффузионного режима в молекулярный.

Порядок выполнения работы

Варианты для расчета представлены в табл. 4.2 и 4.3. Каждый студент выполняет по три задачи в соответствии с заданиями 1, 2 и 3. При расчете по заданию 1 используется табл. 4.2, а по заданию 2 и 3 - табл. 4.3.

Задание 1. Рассчитать плотность потока конденсирующегося элемента *B* в центре и у края подложки, расположенной осесимметрично и параллельно поверхности испарителя. Диаметры подложки $d_{\rm K}$, см, испарителя $d_{\rm H}$, мм. Расстояние по нормали от испарителя до подложки *L*, см. Температуры испарителя $T_{\rm H}$, К, подложки T_{κ} , К. Коэффициенты составляют: $\alpha_{\rm H}$; $\alpha_{\rm K} = 1$. Расчет провести при трех значениях p_{ocm} , Па.

100

Таблица 4.2

Номер вариан-	Элеме	нт <i>d</i> ₁ м	д, <i>L</i> , м см	ћ, см	T _N , I	к Т _к , к	D ₀ • 10 ⁴ , м ² /с		<i>р</i> ост,	Па
та		····						1	2	3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 2 3 4	AI	4 3 4 3	60 50 40 35	30 25 20 15	1400 1430 1450 1470	500 550 600 650	0, 57	5E-5 1E-4 8E-5 5E-5	0,1 0,3 0,4 0,5	10 15 20 25
5 6 7 8	Ĭn	6 5 4 3	60 50 40 35	20 15 10 18	1100 1115 1130 1150	400 375 350 325	0,21	5E-5 2E-5 1E-4 5E-5	0,3 0,2 0,4 0,5	10 15 20 25
9 10 11 12	Si	6 5 4 3	60 50 40 35	20 15 10 18	1650 1660 1670 1680	600 700 750 800	0,66	5E-5 2E-5 1E-4 8E-5	0,3 0,4 0,5 0,6	10 15 20 25
13 14 15 16	Ge	6 5 4 3	60 50 40 35	20 15 10 18	1600 1615 1630 1650	600 700 800 850	0,38	5E5 3E5 1E-4 8E5	0,3 0,4 0,5 0,6	10 15 20 25
17 18 19	Sn	6 5 4	60 55 50	30 15 10	1450 1470 1500	400 350 300	0,23	5E-5 3E-5 2E-5	0,1 0,2 0,3	12 10 15
20 21 22 23	Cu	6 5 4 3	60 55 50 45	20 15 10 18	1550 1570 1585 1590	600 575 550 500	0,33	5E5 3E5 1E-4 8E5	0,3 0,4 0,5 0,6	20 12 10 15
24 25 26 27	Ag	6 5 4 3	60 55 50 45	20 15 10 15	1380 1390 1400 1410	$ \left. \begin{array}{c} 500 \\ 475 \\ 450 \\ 400 \end{array} \right\} $	0,19	5E: 3E: 1E 8E:	5 0,3 5 0,1 4 0,4 5 0,5	12 10 15 20
28 29 30 31	Au	6 5 4 3	60 55 50 45	20 15 10 18	1650 1670 1680 1690	600 550 500 450	0,15	5E—: 3E—: 1E—: 8E—:	5 0,3 5 0,2 5 0,4 5 0,5	12 10 15 20
32 33 34	Со	6 5 3	65 55 45	20 15 18	1450 1460 1470	$\left. \begin{array}{c} 600\\ 550\\ 500 \end{array} \right\}$	0,32	5E-3 3E-3 1E-3	5 0,3 5 0,4 5 0,5	12 10 15
35 36 37	Ni	6 5 3	65 55 45	20 15 10	1400 1425 1450	600 550 500 }	0,36	5E5 3E5 1E5	0,3 0,4 0,5	12 10 15

Варианты для расчета задания 1

Продолжение табл. 4.2

L	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
38	Cr	5	65	20	1650	600]		5E5	0.3	12
39		4	55	15	1660	550	0,41	3E-5	0.4	10
40		3	45	10	1670	525		1E-5	0,5	15
41	Мо	5	65	20	2700	700		5E-5	0.3	12
42		4	55	15	2750	600 }	0.25	3E-5	0.4	10
43		3	45	10	2800	500	- ,	1E-5	0,5	15
44	Cd	5	65	20	470	150		5E-5	0.3	12
45		4	55	15	500	125	0.21	3E-5	0.4	10
46		3	45	10	530	100	- ,	1E5	0.5	15

Таблица 4.3

Варианты для расчета заданий 2, 3

Номер вариан- та	Элемент	При- месь	<i>x</i> ₀ • 10 ⁴	Т _И , К	Т _к , К	Форма испари- теля	d _и , мм	а, мм	<i>d</i> , мм	<i>L</i> , мм	ς	<i>h</i> , мкм	α
1	In	Ag	5	1180	500	Диск	25	_	80	200	0.98	0.15	Ó.7
2	Ag	Al	5	1290	600		5	-	60	150	0.95	0.15	0.8
3	Ag	In	8	1300	700		10	-	80	250	0.97	0.20	0.9
4	Λg	Ga	10	1310	650		25		100	200	0.96	0.25	0.8
5	Al	Λg	2	1410	600	Кольцо	50	3	90	200	0.95	0.15	0.7
6	AI	Sn	5	1430	550	Диск	25	-	80	150	0,94	0,20	0,8
7	Sn	Al	5	1510	550		30	-	70	130	0.95	0.15	0.9
8	Sn	Cu	10	1520	550		10		60	200	0,96	0.20	0.7
9	Sn	Au	2	1530	600		5		70	250	0,97	0,25	0,8
10	Sn	Ag	3	1540	600	4	25	_	80	200	0,98	0,30	0,9
11	Au	Cu	5	1660	700		40		90	150	0,97	0.10	0,7
12	Au	Ge	3	1680	650	Кольцо	50	2	100	200	0,96	0,15	0,8
13	Au	Sn	10	1700	600	Диск	30	-	90	200	0,95	0.20	0,9
14	Cu	Au	3	1520	550		20	-	80	150	0,94	0,10	0.7
15	Cu	Ag	5	1525	600		10	_	70	180	0.95	0.15	0.8
16	Cu	AI	10	1530	700	н.,	40		60	150	0.96	0.20	0,9
17	Cu	Ge	7	1535	650	Кольцо	40	3	70	160	0.97	0.25	0.7
18	Cu	Sn	10	1540	750	Диск	30	-	80	180	0.98	0.30	0.8
19	Ge	Cu	10	1700	700		50		90	200	0.97	0.10	0.9
20	Ge	Au	3	1710	650	Кольцо	50	2	100	200	0,96	0.15	0.7
21	Ge	Al	5	1720	600	Диск	40		90	180	0.95	0.20	0.8
22	Ge	Sn	8	1730	550		10	-	80	150	0.96	0.25	0.9
23	Pt	Zr	10	2300	600		5	-	70	150	0.97	0.10	0.7
24	Pt	Ti	5	2320	650		10		60	160	0.98	0.15	0.8
25	Pt	B	8	2340	700		15	-	70	180	0.97	0.20	0.9

Методика расчета

1. С использованием табл. П14 рассчитываем величину $p^{0}_{(B)\mu}$ (Па) по уравнению (4.2) при температуре T_{μ} , так как $T_{\mu} > T_{\Pi \pi}$. Коэффициенты выбираем для жидкой фазы.

2. С использованием табл. П14 рассчитываем $p^0_{(B)K}$ (Па) по уравнению (4.2). Так как $T_{\kappa} < T_{пл}$, то считаем при T_{κ} . Коэф-фициенты выбираем для твердой фазы.

3. Рассчитываем по уравнению (4.10) величину p^{\max}_{ocr} , (Па). По табл. П15 находим $\sigma_{\rm B} = 2r$, нм (К - ковалентный); из табл. П14 выбираем $M_{\rm B}$, г/моль.

Если заданное $p_{oct1} < p^{max}_{oct}$, то режим процесса молекулярный.

4. Рассчитываем площадь поверхности испарения: $F_{\rm H} = \pi d_{\rm H}^2 / 4$, см²

5. Рассчитываем плотность потока испаряющегося компонента j_{II} , моль/(см²·с) по уравнению (4.1).

6. Рассчитываем по уравнению (4.13) плотность потока, конденсирующегося в центре подложки j_{KII} , моль/(см²·с).

7. Рассчитываем по уравнению (4.12) плотность потока, конденсирующегося у края подложки радиусом $r j_{\rm kr}$, моль/(см²·с).

8. Для расчета процесса в других режимах (при больших остаточных давлениях) определяем \overline{T} , К по уравнению (4.25).

9. Рассчитываем C по уравнению (4.30). Из табл. 4.2 выбираем D_0 , см²/с.

10. Рассчитываем $p^*_{\text{ост}}$, Па, по уравнению (4.29).

Следовательно, в интервале давлений остаточного газа $p^{\max}_{oct} < p_{oct2} \le p^*_{oct}$ Па лимитирующим будет процесс испарения при диффузионной доставке компонента.

11. Рассчитываем плотность потока конденсирующегося компонента $j_{\rm K}$, моль/(см²·с) при $p_{\rm ocr2}$, Па по уравнению (4.28) с использованием $j_{\rm H}$, полученного в п. 5 расчета $j_{\rm H} = j_{\rm H}$; принимаем $(1 + b^2/L^2) = 1$.

12. При $p_{\text{ост3}} > p^*_{\text{ост,}}$ Па наблюдается диффузионный режим протекания процесса. Рассчитываем усредненное значение коэффициента диффузии \overline{D} по уравнению (4.27); общее давление в системе равно $P = p_{\text{ост3}} + p^0_{(B)K}$.

13. Рассчитываем по уравнению (4.24) плотность потока в объеме технологической камеры j_{II} , моль/(см²·с)

14. Рассчитываем по уравнению (4.28) плотность потока, конденсирующегося в диффузионном режиме компонента $j_{\rm K}$, моль/(см²·с); принимаем $(1 + b^2/L^2) = 1$.

Задание 2. Определить время напыления и разброс по толщине пленки, получаемой при вакуумтермическом напылении элемента *B*. Толщина пленки в центре подложки должна быть *h*, мкм. Испарение производится из круглого тигля диаметром d_{II} , мм на подложку диаметром d_{K} , мм, расположенную осесимметрично на расстоянии *L*, мм от испарителя. Температуры испарения T_{u} , К, подложки T_{κ} , К. Найти допустимое давление остаточного газа при вероятности свободного пробега молекул элемента *B* от испарителя до подложки ξ . Коэффициент испарения α_{u} , коэффициент конденсации $\alpha_{\kappa} = 1,0$.

Методика расчета

1. По уравнению (4.2) и данным табл. П14 находим давление насыщенного пара элемента $p^0_{(B)H}$ (Па) при температуре испарителя T_{μ} , К. Коэффициенты выбираем для жидкой фазы.

2. Рассчитываем давление насыщенного пара элемента $p^{0}_{(B)K}$ (Па) при температуре подложки T_{κ} , К по уравнению (4.2) и данным табл. П14. Коэффициенты выбираем для твердой фазы.

Низкое давление пара элемента при температуре подложки позволяет не учитывать его реиспареннс с подложки.

3. Рассчитываем из уравнению (4.5) среднюю длину свободного пробега молекул $\overline{l_{BA}}$, (см) пара компонента *B* без столкновения (с вероятностью ξ) с молекулами компонента *A*.

4. Рассчитываем характеристическое расстояние σ_{AB} , (нм) по уравнению (4.9). Остаточным газом является воздух: $\sigma_A = 037$ нм, M = 29 г/моль (см. табл. П10). Диаметр молекул элемента принимаем равным удвоенному значению ковалентного радиуса молекул (см. табл. П15).

5. Рассчитываем из уравнения (4.8) максимально допустимое для молекулярного режима давление остаточного воздуха в камере $p_{oct}^{max} = p_A$ (Па) при его температуре, равной

104

температуре стенок камеры (298 К), и температуре паров элемента *T*_и, К. Молекулярную массу пара элемента находим в табл. П14.

Следовательно, при $p_{\text{ост}} < p_{\text{ост}}^{\text{max}}$ процесс протекает в молекулярном режиме.

6. Рассчитываем плотность потока пара элемента с поверхности испарителя по уравнению (4.1) $j_{\rm H}$, моль/(см²·с).

7. Рассчитываем отношение радиуса испарителя к расстоянию от испарителя до подложки. Если r/L > 0,1, следовательно, расчет плотности потока конденсирующихся атомов следует проводить по уравнению (4.18).

Если используется кольцевой испаритель, то расчет производится по формулам (4.16) и (4.17).

8. Рассчитываем по уравнению (4.18) плотность потока конденсирующихся атомов j_{κ} , моль/(см²·с) в центре подложки $(b = 0) j_{\kappa \mu}$ и у ее края $(b = r) j_{\kappa r}$.

9. Рассчитываем скорость роста пленки элемента в центре подложки по уравнению (4.14) w_p , мкм/мин. Плотность ρ_B , г/см³ находим по табл. П14.

10. Рассчитываем время, необходимое для напыления пленки заданной толщины h, мкм $t = h / w_p$, мин.

11. Рассчитываем по уравнению (4.14) скорость роста у края подложки *w*_{рк,} мкм/мин.

12. Рассчитываем получаемую за время процесса толщину пленки у края подложки $h_{\kappa} = w_{p\kappa}t$, мкм

13. Рассчитываем разброс по толщине пленки $\Delta = [(h - h_{\kappa})/(h + h_{\kappa})] \cdot 100 \%$.

Задание 3. В условиях задания 2 определить изменение состава пленки по толщине при испарении доли исходного материала в испарителе (элемент) $g_{\rm исп} = 0$; 0,03; 0,05 и 0,1, содержащем x_0 молярной доли примеси. Раствор принять идеальным.

Методика расчета

1. Рассчитываем давление пара примеси (в данном задании *B*) $p^0_{(B)U}$ (Па) при температуре испарения по уравнению

(4.2) и данным табл. П14. Коэффициенты выбираем для жидкой фазы.

2. Рассчитываем коэффициент разделения $\alpha_{\text{мол}}$ при испарении в вакууме по уравнению (4.20). Значение давления насыщенного пара элемента берем из задания 2 (п. 1), молекулярную массу примеси - из табл. П14. В формуле (4.20) индекс *В* относится к примеси, а индекс *А* к элементу.

3. Рассчитываем состав пленки по уравнению (4.22) в зависимости от доли испарившегося сплава. *К*_{0B} = α_{MOI} из п. 2.

Из расчета следует, что начальные слои пленки значительно обогащены примесью, содержание которой в пленке убывает по мере роста ее толщины.

Контрольные вопросы

1. Особенности испарения материалов в вакууме. Температура испарения.

2. От каких параметров зависит скорость испарения при термическом напылении в вакууме?

3. Конструкции испарителей и требования, предъявляемые к материалам испарителей.

4. Напишите выражение для распределения пленки по толщине для испарителей с малой поверхностью и точечных испарителей.

5. Каким образом добиться уменьшения неравномерности распределения пленки по толщине?

6. Преимущества испарителей с большой поверхностью.

7. Поясните порядок проведения процесса термовакуумного напыления.

8. Параметры, определяющие конденсацию пара на подложке.

9. Этапы роста пленки на подложке при термовакуумном напылении.

10. Параметры процесса термовакуумного напыления, определяющие свойства пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основой современной электроники являются достижения в различных областях фундаментальных наук, в первую очередь физики твердого тела, физики полупроводников, а также твердотельной технологии.

В течение нескольких десятилетий повышение функциональной сложности и быстродействия систем достигалось за счет увеличения плотности размещения и уменьшения размера элементов, но настало время, когда элементная база, основанная на использовании разнообразных низкоразмерных структур, стала наиболее перспективной для электронной техники новых поколений. Однако при переходе к системам нанометрового масштаба начинают проявляться квантовые эффекты (размерное квантование, туннелирование, интерференция электронных состояний и др.), которые будут играть определяющую роль в функционировании приборов на их основе.

Достижения в разработке и изготовлении наноструктур различного назначения в наибольшей степени зависят от уровня развития технологий, которые позволяют с атомной точностью получать наноструктуры необходимой конфигурации и размерности, а также методов комплексной диагностики свойств наноструктур, включая контроль в процессе изготовления и управление на его основе технологическими процессами. Если открытие атомной энергии, создание транзистора и лазера определили облик XX века, то именно развитие нанотехнологий, по многим прогнозам, определит облик XXI века.

С учетом реалий сегодняшнего дня магистр направления подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» (направленность «Приборы и устройства в микро- и наноэлектронике») должен иметь четкое представление о задачах, стоящих перед электроникой и наноэлектроникой, и быть готовым к своему посильному участию в их решении.
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андриевский, Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы [Текст] / Р. А. Андриевский. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.- 255 с.

2. Готра, З. Ю. Технология микроэлектронных устройств [Текст]: справочник / З. Ю. Готра. - М. : Радио и связь, 1991. – 528 с.

3. Драгунов, В. П. Основы наноэлектроники [Текст]: учеб. пособие / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – Новосибирск : НГТУ, 2000. – 332 с

4. Ермаков, О. Н. Прикладная оптоэлектроника [Текст] / О. Н. Ермаков. - М.: Техносфера, 2004. – 416 с.

5. Игнатов, А. Н. Оптоэлектроника и нанофотоника [Текст]: учеб. пособ. / А. Н. Игнатов. - СПб.: Лань, 2011. – 544 с.

6. Мартинес-Дуарт, Дж. М. Нанотехнологии для микро и оптоэлектроники [Текст] / Дж. М. Мартинес-Дуарт, Р. Дж. Мартин-Палма, Ф. Агулло-Руеда. - М.: Техносфера, 2007. – 368 с.

7. Пул-мл., Ч. Нанотехнологии [Текст]: учеб. пособ. / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс.- М.: Техносфера, 2006. - 336 с.

8. Федоров, А. В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур [Текст]: учеб. пособ. / А. В. Федоров. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 195 с.

9. Щука, А. А. Наноэлектроника [Текст] / А. А. Щука. - М.: Физматкнига, 2007. – 464 с.

10. Юзова, В. А. Актуальные проблемы современной электроники и на-ноэлектроники [Текст]: лаб. практикум / В. А. Юзова, Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 124 с.

приложение

Таблица П.1

Физико-химические параметры соединений $A^{3}B^{5}$, необходимые для расчета процессов жидкофазной эпитаксии

Соединение	<i>Т</i> _{пл} , К	Δ <i>Н</i> пл, кДж моль	ΔS _{пл} , кДж моль · К	<i>М</i> , г моль	$\frac{\rho_{\Gamma}^{\text{tb}}}{\text{Cm}^{3}}$	<i>N</i> ^{тв} ·10 ⁻²² , см ⁻³
GaP	1743	122,65	62,8	100,69	4,13	2,47
GaAs	1510	88,35	58,6	144,64	5,32	2,21
GaSb	985	50,25	51,1	191,47	5,61	1,76
InP	1335	45,85	34,3	145,79	4,79	1,98
InAs	1216	60,30	49,4	189,74	5,67	1,80
InSb	798	32,70	41,0	236,57	5,78	1,47

Продолжение табл. П.1

	ρ^{*} , г/см	v = a	- <i>bT</i> ,	$N^{0*} = Aex$	$\exp(-C/T),$	$v \cdot 10^{-7}$,
Соединение	3	Дж/м	юль	СМ	-3	м ² /с
		а	b	$A \cdot 10^{-25}$	С	
GaP	4,62	61492,0	55,05	18,39	15205,4	-
GaAs	5,71	24697,0	41,44	13,95	12666,5	3,20
GaSb	6,06	19674,2	25,12	3,83	7819,1	3,68
InP	5,35	18837,0	16,74	5,14	11146,8	-
InAs	5,89	16158,0	41,68	2,87	8482,7	1,74
InSb	6,48	14232,0	50,23	3,16	5560,4	3,63

Примечание. ρ^{*} - плотность стехиометрических расплавов при температуре плавления; v^{*} – параметр взаимодействия в расплаве; N^{0*} – растворимость компонента *B* в расплаве; v – коэффициент кинематической вязкости при температуре плавления

Значения плотности и коэффициента кинематической вязкости растворителей при разных температурах

D	ж / -3	$v = a \exp(-b/T), \mathrm{M}^2/\mathrm{c}$		
Растворитель	ρ^{m} , г/см ³	<i>а</i> , м ² /с	<i>b, K</i>	
Ga	6,09	5,53·10 ⁻⁸	633	
In	7,03	6,26·10 ⁻⁸	1090	

Таблица П.3

Радиусы некоторых элементов (К – ковалентный, М – металлический; валентность ионных радиусов обозначена цифрами)

Элемент		<i>г</i> , НМ	
	К	М	при валент-
			ности
Ga	0,127	0,139	3 ⁺ 0,062
In	0,144	0,166	1 ⁺ 0,130
			3 ⁺ 0,092
Р	0,104	-	3 ⁺ 0,044
			5^+ 0,037
			3 ⁻ 0,186
As	0,121	0,140	3 ⁺ 0,069
			5 ⁺ 0,047
			3-0,211
Sb	0,140	0,161	3 ⁺ 0,090
			5^+ 0,062
			3-0,245

-3,2557

-10,6321

-12,4406

Т, К	К lg p ⁰ _j (р, атм)								
	H ₂	HCl	PCl	GaCl	GaCl ₂	GaCl ₃	PCl ₃		
	2	3	4	5	6	7	8		

Результаты расчета на ЭВМ равновесных парциальных давлений компонентов в системе $GaP^{\mbox{\tiny TB}} + H_2 + PCl_3$

 $GaP^{TB} + H_2(0,998) + PCl_3(0,002)$

1000	-0,0023	-2,4807	2,7820	-11,2801	17,2615	-14,6273	3,4614
1025	-0,0024	2,4483	-2,7493	-10,7729	-16,7150	-14,2805	-3,6665
1050	0,0025	2,4276	-2,7286		-16,2144	13,9801	-3,8924
1075	0,0026	-2,4120	-2,7130	9,8522	-15,7451	-13,7058	-4,1201
1100	-0,0026	2,4061	2,7071	-9,4339		-13,4703	4,3639
1125	-0,0026	-2,4030	2,7041	-9,0366		-13,2526	4,6046
1150	0,0026	-2,4013	2,7024	8,6576	-14,5215	-13,0477	-4,8383
1175	-0,0026	-2,4004	-2,7014		-14.1524		-5,0637
1200	-0,0026	2,3998	-2,7008	-7,9480	-13,7990	-12,6671	-5,2807

. . .

1200

--0.0126

-1,7281

		. (GaP ^{тв} + 1	$H_2(0,994) +$	PCl ₃ (0,006)		
1000	0,0055	2,1839	2,4849	-10,9803	-16,6633	-13,7307	-2,5676
1025	0,0060	-2,1163	-2,4173	-10,4374	-16,0458	-13,2776	-2,6671
1050	0,0064	-2,0608	-2,3619	9,9289	-15,4751	-12,8721	2,7883
1075	-0,0068	2,0175	-2,3185	-9,4534	14,9496	-12,5137	2,9322
1100	-0,0071	-1,9854	2,2865	-9,0088	-14,4665	-12,1993	-3,0975
1125	-0,0074	-1,9631	2,2642	-8,5920	-14,0212	-11,9234	-3.2802
1150	-0,0075	-1,9484	2,2494	-8,1997	-13.6083	-11.6790	-3.4745
1175	-0,0077	-1,9390	2,2401	-7,8288			3,6747
1200	0,0077	-1,9318	-2,2329	-7,4749	12,8554	-11,2530	3,8717
			GaPTB +	H ₂ (0,99) +	PCl ₃ (0,01)		
1000	0,0080	2,0754	-2,3764	-10,8692	-16,4425	-13,4001	-2,2395
1025	-0,0088	-1,9975	-2,2986	-10,3158	15,8040	-12,9156	-2,3079
1050	-0,0095	-1,9296	2,2306	-9,7946	-15,2079	-12,4721	2,3913
1075	-0,0103	1,8720	-2,1730	-9,3045	-14,6534	12,0703	-2,4922
1100	-0,0109	-1,8249	-2,1259		-14,1397	-11,7100	2,6121
1125	-0,0115	-1,7881	-2,0891	8,4128	13,6649	-11,3900	2,7509
1150	0,0120	-1,7607	-2,0617		13,2262	-11,1070	-2,9070
1175	-0,0124	-1,7413	-2,0423	7,6263	-12,8196	-10,8563	3,0768

-7,2663

-2,0291

Таблица П5

Т, К				lg p_j^0 (p , atm)				
	H ₂	HCI	InC1	AsCl	InCl ₂	InCl ₃	(InCl ₃) ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	

Результаты расчета на ЭВМ равновесных парциальных давлений компонентов в системе $InAs^{\mbox{\tiny TB}}+H_2+AsCl_3$

 $InAs^{TB} + H_2(0,998) + AsCl_3(0,002)$

1000	0,0024	· —3,6279	2,3195	-9,5717	3,7784	-10,1539	-3,5093
1025	-0,0024	-3,6008	2,3130	-9,2003	-3,7961		-3,5609
1050	-0,0024	-3,5748	-2,3081	-8,8460	3,8130	-10,2376	-3,6102
1075	0,0024	-3,5494	-2,3044	-8,5072		-10,2746	3,6565
1100	0,0025	-3,5245	-2,3014	-8,1828	3,8416	-10,3080	-3,6997
1125	0,0025	-3,4999	-2,2993	-7,8717	-3,8532	-10,3378	3,7401
1150	0,0025	-3,4757	2,2977	-7,5731	-3,8632	-10,3643	-3,7776
1175	-0,0025	3,4519	-2,2967	-7,2862	-3,8716		-3,8124
1200	-0,0025	-3,4282	-2,2962	7,0102	-3,8783		-3,8448

 $InAs^{TB} + H_{2}(0.994) + AsCl_{2}(0.006)$

					11 /		
1000	0,0066	-3,2443	-1,9338	-9,1860	-3,0070	8,9969	2,7379
1025	-0,0067	-3,2116	-1,9217	-8,8090	-3,0136	-9,0232	2,7784
1050	0,0067	-3,1808	-1,9120	-8,4499	-3,0207	9,0492	2,8180
1075	-0,0068	-3,1511	-1,9039	8,1068		9,0733	-2,8556
1100	-0,0068	-3,1225	-1,8973	-7,7786	3,0332	9,0955	-2,8914
1125	-0,0069	-3,0947	-1,8918	-7,4642	3,0383	9,1154	-2,9251
1150	0,0069	-3,0677	-1,8874	-7,1628	-3,0426	-9,1333	
1175	-0,0070	-3,0413	-1,8839	-6,8734	-3,0459	-9,1491	-2,9868
1200	0,0070	-3,0155	-1,8812	-6,5952	-3,0484	-9,1627	-3,0148
				-			

			InAs ^{TB} +	$H_2(0,99)$	+ AsCl ₃ (0,01)		
1000	-0,0104	-3,0841	-1,7717	9,0238	2,6827	8,5104	-2,4136
1025	-0,0105	-3,0494	-1,7576	8,6449	-2,6853	-8,5308	2,4501
1050	0,0107	-3,0159	-1,7452	-8,2830	-2,6871		2,4843
1075	-0,0108	-2,9842	-1,7350	-7,9379	2,6895		-2,5178
1100	-0,0109	2,9537	1,7265	7,6078	-2,6917	-8,5831	-2,5498
1125	-0,0110	-2,9243	1,7194	7,2918	-2,6934	-8,5981	-2,5802
1150	0,0110	-2,8958	-1,7134	-6,9888	-2,6947	-8,6114	-2,6090
1175	0,0111	-2,8681	-1,7086	-6,6981	-2,6954	-8,6232	-2,6363
1200	-0,0112	-2,8411	-1,7048	-6,4187	-2,6955	-8,6334	2,6619

т, к			lg p ⁰ _j (p, a	атм)			
	Ga .	HCI	GaH	GaCl	GaCl ₂	GaCl ₃	
1	2	3	4	5	6	7	
		Ga*	+ HCl(0,002)	+ H ₂ (0,998)		
1000	-8,2104	-4,8193	-7,2600	-2,7029	-6,4935	-11,0537	
1025	-7,8722	-4,8353	7,0020	-2,7027	6,6055	-11,2988	
1050	7,5502	-4,8503	-6,7565	-2,7026	-6,7120	-11,5316	
1075	7,2433	-4,8645	-6,5226	-2,7025	-6,8133	-11,7530	
1100	-6,9504	4,8779	6,2995	-2,7 024	-6,9097	-11,9637	
1125	6,6706		-6,0864	-2,7023	-7,0017	—12,1645	
1150	-6,4030	4,9026	5,8829	-2,7022	-7,0895	-12,3561	
1175	-6,1468	4,9140	5,6881	-2,7021	-7,1733	-12,5390	
1200	-5,9014	-4,9248	5,5010	-2,7021	-7,2535	-12,7138	
		Ga¥	+ HCl(0,00	6) + H ₂ (0,99	94)		
1000	-8,2104	4,3442	7,2609	-2,2269	-5,5415	-9,6257	
1025	-7,8722	4,3601	7,0029	-2,2268	-5,6534	-9,8706	
1050	7,5502	4,3751	-6,7574	-2,2265	-5,7598	-10,1033	
1075	7,2433	-4,3892	-6,5235	-2,2263	-5,8610		
1100	6,9504	4,4026	-6,3004	-2,2262	-5,9547	-10,5352	
1125	6,6706	-4,4153	-6,0874	-2,2261	6,0493	10,7359	
1150	-6,4030	-4,4273	5,8837	-2,2260	-0,1371	-10,9275	
1175	-6,1468	4,4387	5,6890		-0,2209	-11,1105	
1200		-4,4495	-5,5024		~0,3011	-11,2051	
		Gay	K + HCl(0.0	$10) + H_{2}(0)$	990)		
1000		-4,1243	-7,2618	2.0062	5.1001	-8.9636	
1025	-7,8722	-4,1401	-7.0038	-2.0059	5,2118	-9,2083	
1050	7,5502	-4,1551	-6.7583	-2.0057		-9.4408	
1075	-7,2433	-4,1692	-6,5243	2,0055	-5,4193	~-9.6619	
1100	-6,9504	4,1826	-6.3012	-2.0053	-5.5156	9 8725	
1125	6,6706	-4,1953	-6,0882	-2,0052		-10.0732	
1150	6,4030	-4,2073	5,8846	-2.0051	-5.6952	-10 2647	
1175	6,1468	-4,2186	-5,6898	-2,0050	5,7790	-10.4475	
1200		-4,2294	-5,5033	2.0049	-5.8591		

Результаты расчета на ЭВМ равновесных парциальных давпений компонентов в системе Ga^ж + HCl + H₂

Таблица П7

<i>Т</i> , К	lg p_j^0 (p , atm)								
	Ga	HCI	GaH	GaC1	GaCl ₂	GaCl ₃			
1	2	3	4	5	6	7			
· .		GaAs ^{TB} + H	ICI(0.004) +	AsH_(0.002)	+ H.(Ar)				
1000	-9,7320	-3,0994	8,7824	-2.5038	-4.5737	-7.4132			
1025	-9,2471	-3,2318	-8,3777	-2.4734	-4.7719	-7 8608			
1050		-3,3679	7,9899	-2.4520	-4.9781	-8.3145			
1075	-8,3374	-3,5057	7,6175	-2,4370	-5.1882	-8.7682			
1100	-7,9093	3,6440	-7,2593	-2,4265	-5,3990	-9.2182			
1125	-7,4970	-3,7819	6,9138	-2,4191	-5,6089	9.6621			
1150	-7,0990	-3,9192	6,5799	-2,4139	-5,8168	-10.0990			
1175	-6,7142	-4,0557	-6,2564	2,4102	-6,0221	-10,5285			
1200	6,3413	-4,1914	-5,9425	-2,4075	6,2246	-10,9504			
	(GaAs ^{TB} + H	Cl(0,003) +	AsH ₃ (0,003)	+ $H_2(Ar)$	•			
1000	-9,7365	-3,2192	-8,7867	-2,6284	-4,8183	-7,7779			
1025	9,2504	-3,3529	-8,3808	-2,5980	-5,0178				
1050	-8,7852	-3,4900	-7,9921	-2,5766	-5,2251	-8,6838			
1075		-3,6285	-7,6191	-2,5618	-5,4359	9,1390			
1100	-7,9106	-3,7673	-7,2604	-2,5513	-5,6474	-9,5900			
1123			-6,9146	-2,5440	-5,8577				
1175	7,0998	-4,0431	-0,5804	-2,5388	-6,0659	-10,4722			
1200	6 3/19	4,178	-0,4307	-2,5351	-6,2714	-10,9021			
1200	-0,5410	-4,5150	-3,9427	-2,5325	6,4740	-11,3243			
	G	aAs ^{TB} + H(CI(0,0083) +	AsH ₂ (0,0017	$() + H_{2}(Ar)$				
1000	9,7834	-2,7505		-2,2053	-3,9253	-6.4149			
1025	9,3015	-2,8754	-8,4332	-2,1703	-4.1113	-6.8428			
1050	-8,8401	-3,0052	8,0483	2,1454	4,3078	-7.2804			
1075		3,1377	7,6789	2,1280	-4,5099	-7,7208			
1100	-7,9727	-3,2710	-7,3238	-2,1157	4,7141	-8,1591			
1125	7,5638	-3,4042	6,9818	2,1071	-4,9180	-8,5923			
1150	-7,1698	-3,5368	6,6518	-2,1010	-5,1203	-9,0188			
1175	-6,7892	3,6684	-6,3326	2,0966	5,3201	-9,4379			
1200	6,4209	-3,7990	-6,0233	-2,0936	-5,5170	9,8493			
						-			

Результаты расчета на ЭВМ равновесных парциальных давлений компонентов в системе $GaAs^{TB} + HCl + AsH_3 + H_2(Ar)$

<i>т</i> , к			$\lg p_j^0 (p,$	атм)		<u> </u>				
	Ga	HCI	GaH	GaCl	GaCl ₂	GaCl ₃				
1	2	3	4	5	6	7				
	G	aAs ^{TB} + HO	21(0.0067) +	AsH_(0.0033	$+ H_{\circ}(Ar)$					
1000	9.7884	-2.8372	-8.8395	-2.2973	4.1043	-6.6809				
1025	-9,3051	-2.9637	-8,4365	2.2625	-4.2921	-7.1123				
1050		-3,0947	8.0506	-2.2379	4.4901	-7.5525				
1075		-3,2280	-7,6805	-2,2207	-4,6933	-7.9948				
1100	-7,9741	-3,3620	-7,3249	2,2085	-4,8982					
1125	-7,5649	3,4956	-6,9826	2,1999	-5,1027	8,8687				
1150	7,1706	-3,6285	6,6523	-2,1939	5,3053	-9,2959				
1175	6,7898	-3,7604	6,3329	-2,1896	-5,5053	-9,7155				
1200	6,4214	3,8912	-6,0234	2,1865	-5,7025	10,1272				
		÷								
	· · ·	GaAs ^{TB} + H	Cl(0,005) +	AsH ₃ (0,001)	$+ H_2(Ar)$					
1000	9,7274	3,0076		-2,4073	-4,3852	-7,1328				
1025	-9,2438	3,1387	-8,3746	-2,3768	-4,5820	-7,5777				
1050		-3,2739	-7,9877	-2,3553	-4,7872	8,0293				
1075	-8,3356	-3,4110	-7,6160	-2,3402	4,9964	8,4816				
1100	-7,9080	-3,5487	-7,2582	-2,3297	-5,2068	8,9304				
1125	-7,4960	-3,6863	-6,9130	-2,3223	-5,4162	9,3736				
1150	-7,0983	-3,8233	-6,5793	-2,3170	-5,6238	9,8099				
1175	-6,7136	-3,9561	-6,2560	2,3133	-5,8289	-10,2390				
1200	-6,3409	-4,0951	5,9422	2,3106	-6,0312	-10,6606				
	-	GaAs ^{TB} + H	ICI(0,005) +	AsH3(0,005)	$+ H_2(Ar)$					
1000	9,7935	2,9574		-2,4232	-4,3510	-7,0484				
1025	9,3089	-3,0858		-2,3887	-4,5409	-7,4835				
1050		-3,2181		2,3644	-4,7404	7,9265				
1075	8,4016	-3,3524	-7,6822	-2,3473	-4,9447					
1100	-7,9756	-3,4870	-7,3260	-2,3353	5,1504	-8,8121				
1125	7,5661	-3,6211	6,9833	-2,3269	5,3554	-9,2473				
1150	-7,1714	-3,7543	-6,6528	-2,3209	-5,5584	-9,6752				
1175	6,7905	3,8864	-6,3332	2,3166	5,7587					
1200	6,4219	-4,0174	6,0236	2,3136	5,9561	-10,5074				

Продолжение табл. П7

Т, К	······			lg p_j^0
	H ₂	GaCi	AsCl	HCl
1	2	3	4	5
			GaAs	ГВ + H ₂ (0.998) +
1000	-0,0026	-6,8616	-2,6977	-2.3988
1025	0,0026	-6,4707	-2,6998	2.3989
1050	-0,0026	-6,1005	-2,6997	-2,3990
1075	0,0026	5,7479	-2,6996	2,3992
1100	-0,0026	-5,4118	-2,6992	-2,3995
1125	0,0026	5,0920	2,6984	2,4003
1150	0,0026	4,7883	-2,6969	-2,4018
1175	-0,0026	4,5019	-2,6940	-2,4048
1200	-0,0026	-4,2348	-2,6889	-2,4100
			GaAs	$(B + H_{0}(A \otimes QA)) +$
1000	0.0078	6.3791	-2.2247	-1.9238
1025	-0,0078	-5.9902	-2.2245	-1.9236
1050	-0,0078	-5,6200	-2.2244	-1.9237
1075	-0,0078	5,2673	-2.2242	-1.9238
1100	0,0078	-4,9313	-2.2238	1.9242
1125	-0,0078	-4,6114	-2,2230	-1.9250
1150	-0,0078	-4,3078	-2,2215	1.9265
1175	-0,0078	-4,0215	-2,2186	-1.9295
1200	-0,0078	-3,7546	2,2135	-1,9348
			GaA:	$S^{\text{TB}} + H_2(0,99) +$
1000	0,0131	-6,1541	-2,0050	—1,7040
1025	-0,0131	-5,7650	-2,0046	-1,7037
1050	-0,0131	5,3947	-2,0044	-1,7037
10/5	-0,0131	5,0420	-2,0041	-1,7038
1100	-0,0131	4,7060	-2,0037	-1,7041
1125	-0,0131	-4,3861	-2,0029	-1,7049
1150	-0,0131	-4.0826	-2.0013	-1.7065
1175	0,0131	-3,7964	-1,9984	-1.7095
1200	0,0131	-3,5343	-1,9918	-1,7165

Результаты расчета на ЭВМ равновесных парциальных

(р, атм)								
GaCl ₂	GaCl ₃	Ga ₂ Cl ₆	AsCl ₂	AsCl ₃				
6	7	8	9	10				
+ AsCl ₃ (0,0	002)							
-12,6736	-10,0055	-22,0008	-12,2532	-6,8188				
-12,2734	-9,8390	-21,7869	-12,1985	-7,0759				
-11,8941	-9,6824	-21,5870	-12,1443	7,3184				
-11,5320	-9,5333	-21,3967	-12,0925	-7,5497				
	-9,3917	-21,2100	-12,0430	- /, / /05				
-10,5501	9,1342	-21,0481						
-10.2584	-9.0224	-20,8945 -20,7611	-11,902 -11,9068					
-9,9886	-8,9274	-20,6575	-11.8652	8.5700				
+ $AsCl_3(0,11, 7135)$ -11, 7135 -11, 3149 -10, 9356 -10, 5740 -10, 2296 -9, 9020 -9, 5916 -9, 3001 -9, 0306	006) 8,5676 8,4027 8,2460 8,0968 7,9552 7,8217 7,6978 7,5862 7,4916	-19,1251 -18,9143 -18,7141 -18,5237 -18,3435 -18,1751 -18,0216 -17,8887 -17,7858	-11,3025 -11,2453 -11,1910 -11,1391 -11,0896 -11,0422 -10,9969 -10,9534 -10,9119	5,3904 5,6448 5,8872 6,1184 6,3392 6,5505 6,7533 6,9489 7,1389				
+ $AsCl_3(0, 1)$ -11,2661 -10,8672 -10,4877 -10,1261 -9,7816 -9,7816 -9,4540 -9,1437 -8,8524 o son2	$\begin{array}{c} 01) \\ -7,8979 \\ -7,7325 \\ -7,5755 \\ -7,4261 \\ -7,2845 \\ -7,1510 \\ -7,0272 \\ -6,9159 \\ 6,8203 \end{array}$	-17,7856 -17,5738 -17,3731 -17,1824 -17,0022 -16,8338 -16,6804 -16,5479 16,6479	-10,8604 -10,8029 -10,7484 -10,6964 -10,6468 -10,5994 -10,5540 -10,5106	4,7259 4,9798 5,2220 5,4530 5,6737 5,8850 6,0878 6,2834 6,2834				

давлений компонентов в системе $GaAs^{TB} + AsCl_3 + H_2$

Т, К				$\lg p_j^0$
	H ₂	InCl ₂	InCl	P ₂
1	2	3	4	5
			InP	TB + H ₂ (0,998)
1000	0.0036	-5,9594	2,2262	-3,2334
1025	-0.0037	-6.1540	-2,2258	-3,1090
1050	-0.0037	6.3409	-2,2256	2,9944
1075	-0.0038	6.5215	-2.2254	1,8905
1100	0.0039	-6,6967	-2,2253	-2,7979
1125	0,0039	-6,8675	-2,2253	-2,7167
1150	-0,0040	-7,0346	-2,2253	-2,6471
1175	-0,0041	-7,1985	-2,2253	-2,5892
1200	-0,0041	7,3595	-2,2253	-2,5423
			InP	$TB + H_{a}(0.994)$
1000	0.0106	4-8922	-1.7557	-2.9811
1025	0.0107	-5.0830	-1.7550	2.8505
1050	0.0108	5.2660	-1,7545	-2,7289
1075	0.0109	-5,4420	-1,7543	-2,6163
1100	-0,0111	-5,6117	-1,7541	-2,5128
1125	-0,0112	5,7760	-1,7541	-2,4185
1150	0,0114	-5,9355	-1,7541	-2,3337
1175	-0,0116	-6,0909	-1,7541	-2,2585
1200	-0,0118	-6,2428	-1,7542	2,1930
			In	$PTB + H_{0}(0.00)$
1000	_0.0175	_4 4044	_1 5401	-2.8677
1000	-0,0175	-4 5940	-1 5392	-2,7354
1023	-0,0170	` A 7755	1,5395	-2 6117
1050	-0,0178	4,7755	-1 5381	-2,4963
1075	-0,0179	-4,7470	_1 5370	-2.3894
1100	-0,0181	-5,1177	-1 5379	-2.2910
1120	-0,0104	-5,2170	-1 5379	-2.2011
1100	-0,0100	-5 5893	-1.5380	-2,1200
1200	-0,0109	5 7380	1.5382	-2.0477

Результаты расчета на ЭВМ равновесных парциальных

P.	InCl.	(InCl)	PH	<u></u>
^ <u>4</u>		(Inci) ₂	1113	HCI
6	7	8	9	10
+ PCl_(0.00)2)			
-2.7806	-13.4738	-5.6881	-3 7848	4 7972
2,8078	-13.8355	5.8092	-3.8100	-4 9128
2.8411	-14,1829	-5,9244	-3 8360	-5.0245
-2,8836	-14,5188	6.0342	-3,8636	-5 1334
-2,9367	-14,8449	-6.1388	-3.8932	-5,2402
-3,0020	-15,1631	-6.2386	-3.9252	-5 3457
	-15,4746	-6.3339	-3,9599	~5.4503
-3,1725		6,4250	-3.9974	-5.5545
-3,2779	-16,0818	6,5120	-4,0377	-5,6584
+ PCl ₃ (0,00	6)			
2,2759	-11,8100	4,7471	-3,6691	4,2041
-2,2907		-4,8675	-3,6912	-4,3162
2,3101	-12,5043	-4,9823	-3,7138	-4,4242
-2,3350	-12,8310	-5,0918	-3,7372	-4,5286
-2,3665		-5,1964	3,7615	-4,6300
-2,4056	-13,4512	5,2962	-3,7871	4,7290
-2,4535	-13,7476	-5,3915	-3,8143	-4,8261
-2,5112	-14,0366	5,4827	-3,8434	4,9218
-2,5794	-14,3194	-5,5700	3,8746	-5,0165
+ PCl_(0.0.	1)			
-2,0491		-4.3160	-3.6227	
-2,0606	-11,4021	4.4360	-3.6441	-4 0464
-2,0757	-11,7391	4.5504	-3.6657	-4 1521
-2,0951		-4.6596	-3.6877	~4 2561
-2,1198		-4,7640	-3.7104	-4.3557
-2,1505	-12,6751	-4,8638	-3.7340	4.4526
2,1883	-12,9665	-4,9592	-3.7588	-4.5473
-2,2341	-13,2497	5.0504	-3.7851	-4.6401
-2,2888	-13 5259	5 1279	2,0120	4 701 5

давлений компонентов в системе $InP^{\text{тв}} + H_2 + PCl_3$

Газ	б, нм	€/k, K	<i>М</i> , г/моль	µ, Дебай	Газ	б, нм	ε/k, K	<i>М</i> , г/моль	µ , Дебай
Ar	0,3542	93,3	39,9	0	C ₂ H ₂	0,5118	237,1	44.0	0
He	0,2551	10,2	4,0	0	Cĺ	0,4217	316,0	70,9	0,2
Kr	0,3655	178.9	83,8	0	F	0,3357	112.6	38,0	o Ó
Ne	0,2820	32,8	20,2	0	Воз-	0,3700	71,4	29,0	0
					дух				
Xe	0,4047	231,0	131,3	0	H,	0,2827	59,7	2,0	0
AsH ₃	0,4145	259,8	77,9	0,2	NÕ	0,3492	116,7	30,0	0,2
BCl ₃	0,5127	337,7	117,3	0	N_2	0,3798	71,4	28,0	0
BF	0,4198	186,3	67,8	0	N₂O	0,3828	232,4	44,0	0,2
Br ₂	0,4296	507.9	159,8	0,2	0,5	0,3467	106,7	32,0	0
CČl₄	0,5947	322,7	154,0	0	PĤ,	0,3981	257,5	34,0	0,2
CH	0,3758	148,6	16,0	0	SiF	0,4880	171,9	104,0	0
CO	0,3690	91,7	28,0	0,1	SiH₄	0,4084	207,6	32,0	0,2
CO ₂	0,3941	195,2	44,0	0	SnBr₄	0,6388	563,7	438,3	0,2
CS_2^2	0,4483	467,0	76,0	0	I ₂	0,5160	474,2	253,8	0,2

Данные для расчета интеграла столкновений неполярных газов (дипольный момент меньше 0,4 Дебая) и молекулярные массы газов

Таблица П11

Данные для расчета интеграла столкновений полярных молекул и молекулярные массы газов

		5				
Газ	σ,	<i>ɛ</i> / <i>k</i> ,	δ_1	$T_{\kappa \mu \pi}$,	μ,	М,
	HM	К		К	Дебай	г/моль
HC1	0,336	328	0,34	138,1	1,1	36,5
HBr	0,341	417	0,14	206,1	0,8	80,9
HI	0,423	313	0,03	237,6	0,5	127,9
H ₂ O	0,252	775	1,0	373,2	1,8	18,0
H_2S	0,349	343	0,21	212,8	0,9	34,0
NH ₃	0,315	358	0,7	239,7	1,5	17,0
SO_2	0,404	347	0,42	263,0	1,6	64,0

Таблица П12

	$I_0 = 1,01525 10$ IId								
Газ	ρ ₀ , кг/м ³	η₀•10 ⁶ , Н•с/м²	С, К	D ₀ , см²/с	λ₀, Дж/(м・с・К)	с _{р0} , Дж/(г∙К)			
H ₂	0,090	8,42	73	0,65	0,163	14,266			
He	0,178	18,8	78	0,57	0,144	5,274			
CH_4	0,717	10,3	162	0,19	0,030	2,223			
H,Ö	0,803	85,0	_	0,20	0,025	2,100			
Nē	0,900	30,0		0,27	0,043	_			
N_2	1,250	17,0	144	0,18	0,022	1,047			
CÕ	1,250	16,6	100	_	0,013	1,047			
0 ₂	1,430	20,3	131	0,18	0,024	0,913			
Ar	1,780	20,9	142	0.16	0.0173	0 532			
CO2	1,976	13,7	254	0.14	0.0137	0,552			
C ₃ H ₈	2,020	79,5	278	_	0.0148	1 863			
Cl2	3,217	12,9	351	_	0,007	0.482			
SO ₂	2,927	11,7	396	_	0.008	0,402			
NH ₃	0,759	10,0	_	0,20	0,022	2,219			

Физические свойства некоторых газов при $T_0 = 273$ K, $P_0 = 1.01325 \cdot 10^5$ Па

Таблица П13

Значение коэффициентов D_0 и $\alpha_{\rm r}$

		11	1		
Компонент	$D_0, {\rm cm}^2/{\rm c}$	$lpha_{ m r}$	Компонент	$D_0, {\rm cm}^2/{\rm c}$	$lpha_{ m r}$
Si	0,660	0,768	SiH ₂ Cl ₂	0,245	1,145
SiCl	0,375	0,857	SiH ₃ Cl	0,372	1,070
SiCl ₂	0,246	1,067	Cl	0,600	0,883
SiCl ₃	0,201	1,089	Cl ₂	0,365	0,989
SiCl ₄	0,172	1,115	H_2	0,904	0
SiH	0,660	0,790	Н	1,000	0,256
SiH_4	0,650	0,942	HCl	0,596	0,753
SiHCl ₃	0,200	1,216	-	-	-

Коэффициенты температурной зависимости давления насыщенного пара элементов (2) (подстрочная цифра после «0» обозначает число нулей после запятой), и их атомные массы, плотность в твердом состоянии и температура плавления

Конденсирован- ная фаза	Паровая фаза	A	В	С	D	М, г/мол	р ^{тв} г/см ³	Т _{пл} , К
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Си, тв	Cu	1,41754	16869,44	-0,0,91963	3.50147	63,55	8,96	1356
Cu. 🛪	Cu	-282 93650	-14786 86	-0.01263166	91 901 51		_	_
Ac. TR	Ag	23 80677	15662.85	0.0.69459	-4 01891	107.87	10 50	1234
Ag w	Aa	12 03288	14323 13	_0.0 0010	-0 53927			
Δ11 110	Au	22 20452	16420.60	0.00220201	11 25266	106.09	10 20	1226
Au w	A.,	4 46710	16270.00	0.0 64006	170166	190,90	19,50	1550
7n mn	7.	15 (2220	7011 962	0.0 40195	4,79100	63 50	7.10	602
7	7.	13,03329	1011,005	0,0340185	-1,36311	05,58	7,15	093
C.I. m	Zn	-5,79417	5330,735	0,00161644	5,39972	110 11	0.00	504
Cd, TB	Ca	6,47286	5728,949	0,00130508	1,830659	112,41	8,65	394
Ca, ж	Ca	4,65357	5180,713	-0,0384961	2,05627			
Hg, ж	Hg	218,82911	9078,658	0,05481736	-82,87205	200,50	13,55	—
(до 673 К)								
В, тв	в	8,55749	30060,32	-0,0 ₃ 29682	1,41343	10,81	2,34	2323
В, ж	в	1,86259	27717,89	$-0.0_{2}39583$	3,16974	_	_	-
AL, TB	Al	17.54170	16710.43	0.00198518	-1.81636	26.98	2.70	933
Al. x	Al	14.53340	15992.58	-0.0-342	-0.99926			_
Ga. *	Ga	3.02790	13425.42	-0.0.60331	2.95655	69.72	6.09	302.8
In. TB	In	473.01110	26891 71	0 10315698	-179 48306	114 82	7.31	430
In. w	In	12 94551	12298 11	0.0.7147	-0.82159	114,02	7,01	-150
Si TB	Si	-96 64857	11185 64	-0.00685812	35 81001	28 00	2 33	1688
Siv	Si	160 08645	11545 36	0.00417574	_47.00304	20,07	2,55	1000
Ce m	Ce	10 10070	20412.04	0.0 35937	2 20112	72.50	5 22	1210
Co. W	C	13,19070	10472 50	0,0323637	-2,20112	12,39	3,32	1210
Cic, X	C.	12,14902	104/3,39	-0,044210	-0,37226	110 (0	-	-
Sn, TB	Sn	-148,04290	108/0,18	-0,03682439	62,12498	118,69	5,85	505
Sn, ж	Sn	-7,19705	14023,92	-0,0388122	5,62012	_	-	-
Ph m	Pb	1 71761	9968 34	-0.00234805	3.57301	207.19	11.34	600
Ph w	Ph	15 78390	10330.87	0.0.15450	-1 81309		-	-
Ti m	Ti	34 63612	27017.08	0.0.61128	6 76847	47 90	4 51	1933
Ti w	Ti	208 13812	65632 18	0,00787692	-85 14729	-		-
11, A 7	7-	11 56222	20065 75	0,00787092	7 26127	01 22	6.45	2133
LI, 1B	LI	-11,30323	20003,73	-0,0399103	9 10904	91,66	0,45	2155
LI, A	21	39,09674	33133,37	0,0300040	10,17094	170 40	12 21	2409
HI, TB	HI	-28,17819	28633,03	-0,00142178	12,27900	170,49	15,51	2490
Hr, x	In	-61,25124	21047,78	-0,00191441	21,47101	20.07	1.00	217
Р, тв (белый)	P ₄	-115,61791	- 145,021	-0,03854534	51,45834	30,97	1,82	517
Р, ж (белыя)	P ₄	31,26879	3738,397	0,00222634	-/,54113	-	200	_
P, TB	P2	14,64485	9393,007	-0,0 ₃ 6263	0,09834		2,00	-
(красный)				0.00446406	50(540			
Р, тв (красныи,	P ₄	38,13549	8053,440	0,00116106	-1,80/45	74.00	5.72	-
AS, TB	As	314,83721	26402,367	0,05015785	-113,03328	14,92	3,72	BOSIO-
As TR	As.	620.03100	33166.727	0.10026766	-226.46992	_	-	-
As TR	As	18 89901	7797 912	-0.0.8458	-1 46899	_		-
Sh TP	Sh	11 61 500	13744 809	-0.0-43916	0.23109	121.75	6.68	903
Sh w	Sh	21 6776	13642 573	00.33547	-3 44552	_	_	
Sb, TD	Sh	13 35408	12372 169		0 25992	-	-	
Sh w	Sb2	34 55665	12230 825	0.0 66724	-7 46810	<u></u>	_	
Sb mp	Sb2	16 91279	0307 210	-0.00409805	9 46253	_	_	
Sh yr	Sh4	30,63224	8141 417	0.0 3062	-6 93237		-	_
Di mo	50 ₄	1 48632	0141,417	0,03002	2 05264	208.08	9.80	544
Di, TB	Di Di	12 61259	2200,177	-0,00443047	0.05022	200,70	,00	_
Di, X	DI	13,01330	7411,40	-0,040149	-0,93933			
DI, TB	BI2	34,04014	11024,25	0,00200297	-1,11320	-	_	-
DI, X	DI2	19,20942	10218,18	-0,04/018	-2,0/125	100.05	166	2072
Та, тв	Ta	-36,30428	32854,92	-0,00117508	14,25452	180,95	10,0	3413
Ta. x	Ta	-32.45717	30548.42	-0.0.9650	12.53365	-		

Продолжение табл. П14

1	2	3	4	5	6	7	8	9
S. тв	S.	-1733.67580	-44018.807	-0.45640522	694,46621	32.06	2.07	368,5
S. *	s.	21,91820	5243,793	-0.00443733	-2.37458	_	_	-
S mp	S.	-6 33584	6502.524	-0.00937889	7,79264	_	_	-
S, ж	s_2^2	46,25497	8067,985	0,0029282	-11,75171	-	-	
S, TB	S	15,72043	12508,21	0,00105186	-1,46086	-	-	-
S. *	S	11,32124	12363,08	-0,0,80655	0,37370	-		-
Se. TB	Se,	-444.95538	-7182.556	-0.09852752	177,79747	78,96	4,79	493
Se. x	Sec	0.97783	5590,978	-0,00446452	4,59125	-	-	-
Se. TB	Sea	-157.63442	1668,04	-0,03694247	66,19544		-	-
Se. *	Se	14.05319	6736,482	-0,00113042	-0,30274	-	-	-
Se. TB	Se	-82.99757	7716.905	-0.02030114	36,67323	-	-	— .
Se. x	Se	10.56530	10485,925	-0,0,62612	0,40887			
Те. тв	Te	1.86418	8298.520	-0,00304070	4,62977	127,60	6,25	723
Te. x	Te	20.32845	7525,193	-0,0,44215	-2,85496	-	_	_
Cr. TB	Cr	6.48675	19723.49	-0,0,55955	2,03941	52,00	7,19	2123
Cr. *	Cr	167.34495	44507.12	0,00366345	-45,49926	-	-	-
MO. TB	Mo	-91,10801	20737,71	-0,00352277	31,47990	95,94	10,22	2883
Mo. x	Mo	913.52028	-1186374,34	0,13398577	33,61363	-	-	-
W. TB	w	27,92559	47313,95	0,0,34719	-4,37526	183,85	19,35	3653
W. *	W	7.62008	43794,22	-0,0,8880	1,49271	-	-	—
Co. TB	Co	109,63633	27420,95	0,00444564	-30,70849	58,93	8,84	1765
Co. *	Co	-187.33041	-9895,11	-0,00646994	60,18070	-	_	_
Ni. TR	Ni	-8.81707	16193.89	-0,00176813	7,29936	58,71	8,91	1726
Ni. x	Ni	32.80747	19678,72	0,0,38550	-6,08393	_	-	-
PL TB	PL	13,12027	29169,89	-0,0,21349	0,03106	195,09	21,45	2042
Pt. x	Pt	65,90658	36616,92	0,00119086	-15,68071		_	-
Pd. TB	Pd	-53.07117	14170.69	-0.0032667	20,52908	106,4	12,02	1825
Pd. w	Pd	10.89070	19169,84	0,0,2347	0,08499			

Элемент	<i>г</i> , нм			Элемент		r, нм	
	к	М	при ва- лент- ности		ĸ	М	при ва- лент- ности
Li	0,133	0,157	1+ 0.068	v	0.122	0.134 2	+ 0.072
Na	0,154	0,189	1+ 0.098	•	0,12.22	0,134 2	+ 0,072
K	0,203	0,236	1+ 0.133			J	+ 0,067
Cu	0,117	0,128	1+ 0.098			4	· 0,061
			2^+ 0.080	Nb	0 134	0145 4	t 0,040
Ag	0,134	0.144	1+ 0.113		0,134	0,145 4	· 0,077
			2+ 0,089	Ta	0,134	0,146 4 ⁴	+ 0,070 + 0,077
Au	0,134	0,144	1^+ 0,137 2^+ 0.105	s	0.104	54	0,070
Zn	0,131	0.139	2+ 0.083	0	0,104	41	0,037
Cá	0,148	0,156	2+ 0.099			61	0,030
Hg	0,144	0,160	2+ 0,112	Se	0,117	- 4+	0,182
в	0,083	0,091	3+ 0,020				6^+ 0,035
A1	0.126	0 143	3+ 0.057	Te	0.13	7 _	4+ 0.089
Ga	0,120	0,139	3+ 0.062		0,15		6+ 0,056
In	0,144	0,166	1+ 0,130				2- 0,211
			3+ 0,092	Cr	0,118	3 0,127	2+ 0,083
T 1	0,155	0,171	1+ 0,136		3+ 0,		3+ 0,064
			3 ⁺ 0,105				6+ 0.035
с	0,077	_	4+ 0,020	Мо	0,130	0,139	4 ⁺ 0,068
			4 0,260		0.00	0.044	1+ 0,005
Si	0,117	0,134	4+ 0,039	н	0,020	s 0,046	1 0,00
			4- 0,270	F	0,07	1 —	1 0,136
Ge	0,122	0,139	2* 0,070			-	7 0,008
			4+ 0,044	Cl	0,09	. –	1^{-} 0,133
			4- 0,278				7+ 0,026
Sn	0,140	0,158	2+ 0,102	Br	0,11	4 —	1^{-} 0,181
			4+ 0,076				7+ 0,039
			4- 0,294	I	0,13	3	1~ 0,196
Pb	0,154	0,175	2+ 0,126				7+ 0,050
			4+ 0,067	Mn	0,11	7 0,130	1 0,220
			4- 0,215				2+ 0,091
Ti	0,132	0,146	2+ 0,078				3+ 0,070
	,		4+ 0,064				4+ 0,052
Zr	0,145	0,160	4+ 0,082	Fe	0,11	7 0,126	7† 0,046
Hf	0.154	0.159	4+ 0.082		,		2+ 0,080
P	0.104	_	3+ 0.044				3+ 0,067
1	~,+0 ,		5+ 0.037	Co	0.11	6 0,126	8+ 0,042
			3- 0,186		,		2+ 0,078
As	0.121	0.140	3+ 0,069				3+ 0,064
210		0,110	5+ 0.047	Ni	0.11	5 0,124	8+ 0,041
			3- 0,211		-,11	-,,	2+ 0.074
Ch.	0.140	0.161	3+ 0,000				3+ 0.059
Sb	0,140	0,101	5+ 0.050	Pd	0 129	0 137	8+ 0.040
			2-0.24	Tu	0,120	, UI	2+ 0.085
	0.150	0.102	3 0,243				4+ 0.064
Bi	0,150	0,182	3' 0,120	754	0 100	0.129	9+ 0.057
			5' 0,074	rı	0,130	0,138	3 0,032
			3= 0,213				4+ 0.060
							4 0,000
							81 0,055

Радиусы некоторых элементов (К – ковалентный, М – металлический); валентность ионных радиусов обозначена цифрами

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Лабораторная работа № 1	
Исследование фотоприемников на основе	
наногетероструктур	5
Лабораторная работа № 2	
Исследование технологии создания гетеролазерной	
структуры методом жидкостной эпитаксии	30
Лабораторная работа № 3	
Исследование технологии создания эпитаксиальных	
слоев методом газофазной эпитаксии из	
металлоорганических соединений	58
Лабораторная работа № 4	
Термовакуумное напыление металлов	80
Заключение	107
Библиографический список	108
Приложение	109

Учебное издание

Свистова Тамара Витальевна

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В авторской редакции

Подписано к изданию 30.06.2017. Объем данных 2,5 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» 394026 Воронеж, Московский просп., 14