трубе. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. – Л., 1989. – 18 с.

2. *Рохман Б.Б.* Об уравнениях переноса корреляционных моментов пульсаций скоростей дисперсной фазы на стабилизированном участке осесимметричного двухфазного потока. Часть I // Пром. теплотехника. – 2005. – Т. 27, № 3. – С. 9-16.

3. *Зайчик Л.И*. Об уравнениях для функции плотности вероятности скорости частиц в неоднородном турбулентном поле // МЖГ. – 1996. – №2. – С. 117-124.

4. Рохман Б.Б., Шамис Л.Б., Матвейчук А.С. О корреляционных моментах пульсаций скорости и температуры дисперсной фазы на участке стабилизированного течения двухфазного потока // Пром. теплотехника. – 2007. – Т. 29, №2. – С. 16-22.

5. *Hanjalic K., Launder B. E.* A Reynolds stress model of turbulence and its application to thin shear flows // J. Fluid. Mech. -1972. -52, No 4. -P. 609-638.

Получено 03.11.2005 г.

УДК 536.24:532.785

Андронова Е.В., Баганов Е.А., Курак В.В.

Херсонский национальный технический университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ СОЕДИНЕНИЙ А³В⁵ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА-РАСПЛАВА

Розглянуто процеси тепломасопереносу, що відбуваються при епітаксії структур методом імпульсного охолодження насиченого розчину-розплаву з урахуванням шару технологічного газу між підкладкою та теплопоглиначем. Отримано залежності часу появлення та величини максимуму переохолодження на фронті кристалізації від технологічних параметрів процесу. Показано, що область оптимального використання даного методу – субмікронні шари, що мають товщину меншу ніж 100...200 нм. Рассмотрены процессы тепломассопереноса, происходящие при эпитаксии структур методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава с учетом слоя технологического газа между подложкой и теплопоглотителем. Получены зависимости времени появления и величины максимума переохлаждения на фронте кристаллизации от технологических параметров процесса. Показано, что область оптимального применения данного метода – субмикронные слои толщиной менее 100...200 нм. Heat-mass transfer processes at epitaxy by the method of pulse cooling of saturated solution-melt with consideration of technological gas layer between substrate and heat absorber are examined. Value and appearance time of maximum supercooling dependences on technological parameters are obtained. It is shown, that optimum use area of this method is submicron layers with width less than 100-200 nm.

 a_1, a_2 — размеры пластин в направлении *x*; b_1, b_2 — размеры пластин в направлении *y*; Bi — критерий Био;

- *c_A*, *c_G*, *c_H*, *c_M*, *c_S* теплоемкость теплопоглотителя, графита, водорода, раствора-расплава и подложки;
- *D* коэффициент диффузии атомов растворенного вещества в расплаве;
- *E_C* энтальпия кристаллизации;
- Gr число Грасгофа;
- *j_C* поток кристаллизующегося вещества;
- *m* наклон линии ликвидус;
- N(z, t) концентрация неравновесных атомов растворенного вещества;
- Nu число Нуссельта;
- Pr число Прандтля;

Re – число Рейнольдса;

- T(z, t) зависимость температуры от координаты и времени;
- $T^*_{\ A0}$ начальная температура теплопоглотителя при помещении его над тыльной поверхностью подложки;
- *t*_{max} время появления максимума переохлаждения на фронте кристаллизации;

 $T_1(x_1, y_1)$ – температура излучателя;

- $T_{A}(t)$ температура теплопоглотителя; T_{A0} температура печи в секции начального положения теплопоглотителя;
- T_f температура печи в зоне с ростовой кассетой; T_G температура кассеты; T_{\max} величина максимума переохлаждения на
- фронте кристаллизации;
- $T_{\rm S}$ температура поверхности подложки;
- *и* скорость перемещения теплопоглотителя;

W_r – падающая тепловая мощность излучения;

- $W_{r_1}^{s}, W_{r_2}^{s}$ падающая и излучаемая теплопогло-тителем лучистая мощность; $W_{r_1}^{s}, W_{r_2}^{s}$ падающая и излучаемая подложкой лучистая мощность:
- лучистая мощность;
- *x*₄ размер теплопоглотителя вдоль направления перемещения;
- z_A толщина теплопоглотителя;

Введение

Современный прогресс в микро- и оптоэлектронике непосредственно связан с развитием тонкопленочных эпитаксиальных технологий. Основным недостатком при использовании методов жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) для выращивания тонких эпитаксиальных слоев, в частности, антимонидов элементов 3 группы таблицы Менделеева, является сравнительно высокая скорость роста (от 1 до 10 мкм/мин) [1], что препятствует воспроизводимому получению слоев субмикронной толщины, используемых, например, в качестве эмиттерных областей оптоэлектронных приборов. В этой связи ЖФЭ в основном используется для формирования сравнительно толстых (от нескольких микрометров до сотен микрометров) базовых областей, в то время как структуры с эмиттерными областями толщиной менее 1 мкм формируют диффузион-

- *z_S*, *z_M* координаты границы раздела подложка раствор-расплав и раствор-расплав кассета соответственно;
- z_{G} общая толщина кассеты;
- Δz расстояние между пластинами;
- Δz_A расстояние от подложки до ТП;
- Δz_F расстояние от подложки до реактора;
- α коэффициент теплоотдачи на границе водород – теплопоглотитель;
- $\lambda_A, \lambda_G, \lambda_H, \lambda_M, \lambda_S$ теплопроводность теплопоглотителя, графита, водорораствора-расплава и да, подложки;
- v_H коэффициент кинематической вязкости водорода;
- $\rho_A, \rho_G, \rho_H, \rho_M, \rho_S -$ плотность теплопоглотителя, графита, водорода, растворарасплава и подложки;
- σ₀ постоянная Стефана-Больцмана;
- ЖФЭ жидкофазная эпитаксия;

ИОНРР – импульсное охлаждение насыщенного раствора-расплава;

- ПТК печь-теплопоглотитель-кассета;
- ПТП печь-теплопоглотитель-подложка;
- ТП теплопоглотитель.

ными методами, методами молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждением из паров металл-органических соединений. Однако, по сравнению с вышеперечисленными технологиями, эпитаксия из жидкой фазы обладает целым рядом преимуществ, таких как высокое структурное совершенство получаемых материалов, простота и сравнительно низкая стоимость оборудования.

Одним из перспективных методов ЖФЭ, позволяющих получать субмикронные слои однородного состава и толщины, является метод импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава (ИОНРР) [2]. Суть метода состоит в следующем (рис. 1). В заполненном технологическим газом, как правило водородом, кварцевом реакторе 1, помещенном в двухсекционную печь с температурами T_{A0} и T_f ($T_{A0} < T_f$), в секции с температурой T_f находится графитовая кассета 2, содержащая приведенные в контакт подложку 3 и равновесный ей раствор-расплав 4. В зоне с тем-



Рис. 1. Геометрия системы при эпитаксии методом ИОНРР.

пературой ТАО находится теплопоглотитель (ТП) 5, представляющий собой прямоугольную пластину, выполненную из графита. Для проведения кристаллизации теплопоглотитель перемещается в зону с температурой T_f , где производится теплообмен между ним и тыльной поверхностью подложки. В результате прилегающий к подложке слой раствора-расплава кратковременно переохлаждается и на лицевой поверхности подложки кристаллизуется тонкий эпитаксиальный слой.

Достижение воспроизводимых результатов при использовании этого метода требует определения влияния параметров процесса на характеристики получаемых эпитаксиальных слоев. В работе [3] представлена математическая модель теплопереноса в приближении непосредственного механического контакта ТП с подложкой. Однако на практике такой контакт подложки и ТП сложно осуществить равномерно по всей площади, что приводит к возникновению локальных неоднородностей параметров эпитаксиального слоя, в частности, его толщины. Поэтому целесообразным является рассмотрение варианта "непрямого" теплового контакта ТП и подложки через слой технологического газа толщиной Δz_A .

В связи с этим целью данной работы является разработка модели, описывающей процессы тепломассопереноса в методе ИОНРР при реализации теплообмена между ТП и подложкой через слой технологического газа и определение особенностей данного метода для получения слоев различной толщины.

Описание математической модели

Задача моделирования процесса кристаллизации в методе ИОНРР состоит из трех основных этапов: перемещения ТП из зоны печи с температурой T_{A0} в зону печи с температурой T_{f} , теплообмен в системе реактор – ТП – кассета, массоперенос в растворе-расплаве и кристаллизация.

ТП толщиной $z_A < 0,01$ м при перемещении из зоны печи с температурой T_{A0} в зону с температурой T_f , согласно расчетам критерия Био (Bi ~ 5·10⁻⁴), можно рассматривать как тонкое тело [4]. Изменение температуры ТП $T_{A(t)}$ происходит за счет конвективного теплообмена с водородом и излучательного нагрева от печи и описывается уравнением:

$$\frac{dT_A(t)}{dt} = \frac{2}{c_A \rho_A z_A} \left(\sigma_0 \left[T_f^4 - T_A(t)^4 \right] + \alpha \left[T_f - T_A(t) \right] \right)$$
(1)

при начальном условии

$$T_A(0) = T_{A0} \quad . \tag{2}$$

Перемещение ТП в среде водорода происходит со скоростями u = 0, 1...0, 2 м/с, и число Рейнольдса для температур $T_f = 573...873$ К составляет Re ~ 50. Поэтому режим обтекания водородом перемещающегося теплопоглотителя является ламинарным. Для такого режима средний коэффициент теплоотдачи определяется из уравнения [5]

$$\overline{Nu} = 0,664 \,\mathrm{Re}^{1/2} \,\mathrm{Pr}^{1/3} \,\,, \tag{3}$$

откуда

$$\alpha = 0,664 \left(\frac{u}{x_A}\right)^{1/2} \left(\rho_H^2 c_H \lambda_H^2\right)^{1/3} \nu_H^{1/6} .$$
 (4)

Решение (1) при условии (2) позволяет определить T^*_{A0} – начальную температуру ТП при помещении его над тыльной поверхностью подложки.

Рассмотрим возможность возникновения конвективного теплообмена с водородом в процессе эпитаксиального роста. ТП всегда имеет меньшую температуру, чем поверхность реактора, следовательно, конвекция водорода между ТП и реактором отсутствует. Однако, поскольку ТП холоднее подложки и кассеты, то необходимо определить механизм теплопереноса в пространстве ТП-подложка (кассета). Конвективные потоки возникают при условии Gr Pr > 1000 [6], где определяющий размер — расстояние между пластинами. В используемом диапазоне температур (573...873 K) для рассматриваемых Δz_{4} произведение Gr Pr = 0, 3...1. Поэтому теплообмен в системе при эпитаксиальном росте реализуется только при помощи излучения и теплопроводности.

Для построения модели тепломассопереноса примем следующие допущения: печь обладает постоянной температурой T_f ; температура поверхности реактора равна температуре печи; центры симметрии подложки, раствора-расплава, кассеты и ТП лежат на одной вертикальной оси; все тела в системе считаются абсолютно черными; поверхность кассеты не меняет своей температуры; вследствие субмикронных толщин эпитаксиального слоя фронт кристаллизации считается неподвижным; скорость кристаллизации неограничена. Падающая тепловая мощность излучения от одного плоского элемента на другой, при условии, если они параллельны и прямоугольны, а их центры лежат на их общем перпендикуляре, определяется соотношением:

$$W_{r} = \frac{4}{\pi} \sigma_{0} \int_{-a_{1}}^{a_{1}} dx_{1} \int_{0}^{a_{2}} dx_{2} \int_{-b_{1}}^{b_{1}} dy_{1} \int_{0}^{b_{2}} dy_{2} \times \frac{\Delta z^{2}}{\left(\left(x_{1} - x_{2}\right)^{2} + \left(y_{1} - y_{2}\right)^{2} + \Delta z^{2}\right)^{2}} T_{1}^{4}(x_{1}, y_{1}), \qquad (5)$$

где $T_1(x_1, y_1)$ – температура излучающей пластины, индекс 1 относится к излучателю, 2 – к приемнику.

Для описания теплопередачи теплопроводностью через слой водорода вводим две условно независимые "линии теплопередачи": печь-ТП-подложка (ПТП) и печь-ТП-кассета (ПТК), причем результирующая температура ТП определяется усреднением температур ТП в двух линиях теплопередачи, чем и осуществляется их тепловая связь.

Для описания теплопередачи через водород использовалось уравнение:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\lambda_H}{c_H \rho_H} \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2},$$

$$z \in (0; -\Delta z_A) \cup (-\Delta z_A - z_A; -,$$
(6)

с граничными и начальными условиями:

$$\begin{cases} T(-\Delta z_{F},t) = T_{f}, \\ T(-\Delta z_{A},-z_{A},t) = T_{A}, \\ T(-\Delta z_{A},t) = T_{A}, \\ -\lambda_{H} \frac{\partial T(-\Delta z_{A}-z_{A}-0,t)}{\partial z} + \lambda_{H} \frac{\partial T(-\Delta z_{A}+0,t)}{\partial z} + \frac{\left(W_{r_{2}}^{A}-W_{r_{1}}^{A}\right)}{S_{A}} = c_{A}\rho_{A}z_{A}\frac{\partial T_{A}}{\partial t}, \end{cases}$$
(7)
$$T(0,t) = T_{G} - \mu_{A}\pi_{A}\mu_{H}\mu_{H}\mu_{H}\mu_{H}\pi_{K}, \\ \left\{ T(-0,t) = T(+0,t); \\ -\lambda_{H} \frac{\partial T(-0,t)}{\partial z} + \lambda_{S} \frac{\partial T(+0,t)}{\partial z} + \frac{\left(W_{r_{2}}^{S}-W_{r_{1}}^{S}\right)}{S_{S}} = 0 - \mu_{A}\pi_{A}\mu_{H}\mu_{H}\mu_{H}\pi_{K} \right\}$$

$$T(z,0) = \begin{cases} T_f, & z \in [0; -\Delta z_A] \cup (-\Delta z_A - z_A; -\Delta z_F], \\ T_{A0}^*, & z \in [-\Delta z_A; -\Delta z_A - z_A]. \end{cases}$$
(8)

Теплообмен в системе подложка-раствор-расплав-кассета описывается уравнениями:

$$\begin{cases} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{c_s \rho_s} \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2}, & z \in (0; z_s), \\ \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\lambda_M}{c_M \rho_M} \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2}, & z \in (z_s; z_M), \\ \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\lambda_G}{c_G \rho_G} \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2}, & z \in (z_M; z_G). \end{cases}$$
(9)

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{cases} T(z_{G},t) = T_{f}, \\ T(-0,t) = T(+0,t), \\ T(z_{S}-0,t) = T(z_{S}+0,t), \\ T(z_{M}-0,t) = T(z_{M}+0,t), \\ -\lambda_{S} \frac{\partial T(z_{S}-0,t)}{\partial z} + \lambda_{M} \frac{\partial T(z_{S}+0,t)}{\partial z} + j_{C}E_{C} = 0, \\ \lambda_{M} \frac{\partial T(z_{M}-0,t)}{\partial z} = \lambda_{G} \frac{\partial T(z_{M}+0,t)}{\partial z}. \end{cases}$$
(10)

$$T(z,0) = T_f, \quad z \in [0, z_G] , \qquad (11)$$

где индексы S, M, G при коэффициенте теплопроводности λ , плотности ρ и теплоемкости c относятся к подложке, раствору-расплаву и кассете соответственно.

Перенос избыточных атомов описывается уравнением:

$$\frac{\partial N(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(z,t)}{\partial z^2} - m \frac{\partial T(z,t)}{\partial t},$$
$$z \in (z_s; z_M), \tag{12}$$

с граничными и начальными условиями:

$$\begin{cases} N(z_{M},t) = 0, \\ \frac{\partial N(z_{S},t)}{\partial t} = \infty, \\ N(z,0) = 0. \end{cases}$$
(13)

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены типовые зависимости температуры на границе подложка – растворрасплав от времени нахождения ТП в тепловом контакте с подложкой при разных значениях Δz_4 . Как видно из представленных зависимостей, в начальный момент времени рост эпитаксиального слоя происходит при большой скорости изменения температуры, и лимитирующим фактором осаждения материала на подложку является встраивание атомов на поверхности подложки. В таком режиме осаждения наблюдается "игнорирование" дефектов подложки, и формирование эпитаксиального слоя происходит равномерно по всей поверхности, что важно для начала кристаллизации гетероэпитаксиальных слоев [7].

С течением времени скорость изменения температуры снижается, и рост эпитаксиального слоя происходит в условиях, приближенных к равновесным, при которых скорость осаждения эпитаксиального слоя лимитируется доставкой кристаллизуемого материала к подложке. Следовательно, наблюдается переход к диффузионному режиму роста, обеспечивающему наилучшее структурное совершенство выращиваемых слоев [8].

Основной характеристикой процесса выращивания в методе ИОНРР являются величина (T_{max}) и время появления (t_{max}) максимума переохлаждения на фронте кристаллизации. В области технологически используемых параметров (1 мм $\leq z_A \leq 3$ мм; $0 < T_f - T_{A0} \leq 70$ °C; 1 мм $\leq \Delta z_A \leq 7$ мм) эти величины хорошо аппроксимируются зависимостями

$$T_{\max} = 0.35 (1 + 0.294 \ln z_A) (T_f - T_{A0}) e^{0.03\Delta z_A^2 - 0.5\Delta z_A}, (14)$$

$$t_{\max} = 4,83 \cdot 10^{-3} \left(13\Delta z_A - \Delta z_A^2 + 20,45 \right) \times \\ \times \left(8,22z_A - z_A^2 + 4,8 \right).$$
(15)





Рис. 2. Зависимость температуры на фронте кристаллизации от времени теплового контакта теплопоглотителя с подложкой при различных расстояниях Δ_{z_A}.

На рис.3 представлены результаты расчета толщины закристаллизовавшегося из раствора-расплава Ga+GaSb эпитаксиального слоя GaSb в зависимости от времени теплового контакта TП с подложкой GaSb. Также на рис. 3 приведены экспериментально полученные толщины эпитаксиальных слоев. Измерения производились на сколах эпитаксиальных структур, полученных десятикратным повторением процесса осаждения методом ИОНРР.

Как показали расчеты, толщину эпитаксиальных слоев соединений A^3B^5 , получаемых методом ИОНРР при низких температурах эпитаксии T_f (723...823 K) можно легко контролировать временем теплового контакта ТП с подложкой. В то же время, использование таких температур не позволяет получать эпитаксиальные слои толщиной более 200 нм за один цикл ИОНРР, что связано с ограниченной теплоемкостью теплопоглотителя. Такая толщина далеко не всегда достаточна для приборной реализации структур. Повышение температуры эпитаксии (и, соответственно, кон-



Рис. 3. Зависимость толщины эпитаксиальных слоев от времени теплового контакта ТП с подложкой. Кривая $1 - \Delta z_A = 3$ мм, $T_{A0} = 400$ °C, $T_f = 450$ °C; кривая $2 - \Delta z_A = 5$ мм, $T_{A0} = 420$ °C, $T_f = 450$ °C;

Точки соответствуют экспериментальным результатам: ♦ — при технологических режимах, соответствующих кривой 1; ■ — при технологических режимах,

соответствующих кривой 2.

центрации растворенного вещества в растворерасплаве) с целью получения более толстых эпитаксиальных слоев может привести к тому, что значительная часть эпитаксиального слоя будет кристаллизоваться в кинетическом режиме и, следовательно, характеризоваться повышенной дефектностью. Поэтому, с точки зрения кристаллического совершенства, эпитаксиальные слои толщиной более 200 нм целесообразнее получать за счет циклического повторения процесса ИОНРР. Однако из-за возможных случайных флуктуаций температуры теплопоглотителя и других параметров многократный повтор может негативно сказаться на воспроизводимости результирующей толщины эпитаксиальных слоев.

На рис. 4 приведены зависимости флуктуации толщины эпитаксиального слоя, вызванной случайным изменением температуры теплопоглоти-



Рис. 4. Расчетные зависимость флуктуации толщины эпитаксиального слоя при разбросе температуры T_{A0} в 1 °C от ∆z_A при различной требуемой толщине эпитаксиального слоя.

теля T_{A0} , от, исходя из (14), наиболее "влияющего" технологического параметра — расстояния между ТП и подложкой Δz_A при различных требуемых результирующих толщинах слоя, полученные при учете необходимости повтора процесса ИОНРР. Как следует из приведенных зависимостей, наиболее оптимальной толщиной газового зазора являются значения в диапазоне 3...5 мм. При этом флуктуация толщины эпитаксиального слоя от процесса к процессу составляет, в среднем, 2 % на каждый градус флуктуации начальной температуры теплопоглотителя. В связи с этим, реализация процесса ИОНРР для получения эпитаксиальных структур с толщиной, большей 200 нм, требует строгого соблюдения технологических режимов.

Выводы

Предложена модель тепломассопереноса для метода импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава с учетом теплопередачи через слой технологического газа, которая позволила определить необходимые технологические режимы для получения субмикронных эпитаксиальных слоев соединений A³B⁵, в частности GaSb. Показано, что получение субмикронных слоев

толщиной менее 100...200 нм легко контролируется временем теплового контакта теплопоглотителя и подложки. Однако ограниченная теплоемкость теплопоглотителя значительно осложняет применимость метода для получения эпитаксиальных слоев толщиной более 200 нм и вызывает необходимость циклического повтора операций импульсного охлаждения и прецизионного контроля параметров процесса выращивания. Одним из вариантов решения данной проблемы может стать использование газообразного теплопоглотителя, контролируемо подающегося к подложке извне реактора, что даст возможность снять ограничения с длительности диффузионного режима роста, не изменяя времени кинетического режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mauk M.G., Andreev V.M. GaSb-related materials for TPV cells. // Semicond. Sci. Technol. -2003. - Vol. 18, No 5. - P. 191-201.

2. *Марончук И.Е., Марончук А.И., Шорохов А.В.* Наноразмерные слои GaAs, полученные при импульсном охлаждении насыщенного растворарасплава // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т.23, №17. – С.82-86.

3. *Мінайлов А., Баганов Є., Єрохін С.* Розрахунок переохолодження на фронті кристалізації при вирощуванні епітаксійного шару методом імпульсного охолодження насиченого розчинурозплаву // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. — 2001. — Вип.34. — С.247-252.

4. *Беляев Н.М.* Основы тепломассопереноса. – К.: Вища школа, 1989. – 343 с.

5. *A heat transfer* textbook / J. H. Lienhard IV and J. H. Lienhard V - 3rd ed. - Cambride, MA: Phlogiston Press, 2003 - 760 p.

6. *Лыков А.В.* Тепломассобмен. Справочник. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.

7. *Maronchuk I. Ye., Kurak V. V., Andronova E. V., and Baganov Ye. A.* Obtaining GaSb/InAs heterostructures by liquid phase epitaxy // Semicond. Sci. Technol. – 2004. – Vol.19. – P. 747–751.

8. Соколов И.А. Расчеты процессов полупроводниковой технологии. — М.: Металлургия, 1994. — 176 с.

Получено 03.10.2005 г.