



МИР материалов и технологий

Р.Х. Акчурин,
А.А. Мармалюк

МОС–гидридная эпитаксия
в технологии материалов
фотоники и электроники

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2018



Издание осуществлено при поддержке
ООО «Сигм плюс»

УДК 621.382 + 621.315

ББК 31.2

П44

Рецензенты:

Васильев М.Г. – заведующий лабораторией ИОНХ РАН, профессор, д.т.н.

Вигдорovich Е.Н. – профессор ФТИ МИРЭА, д.т.н.

П44 Акчурин Р.Х., Мармалюк А.А.

**МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов
фотоники и электроники**

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 488 с. ISBN 978-5-94836-521-3

В книге рассмотрены теоретические и практические аспекты МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ) – одного из наиболее гибких и производительных современных методов получения полупроводниковых структур. Кратко изложены физико-химические основы метода, приведено описание высокопроизводительного технологического оборудования для реализации МОСГЭ и методов контроля роста эпитаксиальных слоев *in situ*, затронуты вопросы моделирования процессов.

Практические аспекты реализации метода подробно рассмотрены на примере формирования эпитаксиальных структур полупроводников $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе – основных материалов современной оптоэлектроники и ИК-техники. Значительное внимание уделено формированию наноразмерных эпитаксиальных структур и гетероструктур на основе нитридов элементов III группы, технология которых получила стремительное развитие в последние годы. Рассмотрены вопросы адаптации метода МОСГЭ к получению ряда новых материалов электронной техники.

Книга предназначена специалистам в области технологии полупроводниковых материалов, может быть полезна аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

УДК 621.382 + 621.315

ББК 31.2

© 2018, Акчурин Р.Х., Мармалюк А.А.

© 2018, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-521-3

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Общая характеристика метода	8
Литература	18
Глава 2. Термодинамические и кинетические аспекты МОСГЭ	21
Литература	29
Глава 3. Массоперенос	30
Приложение	36
Литература	37
Глава 4. Источники, используемые для получения ЭС $A^{III}BV$ и $A^{III}BVI$	39
4.1. Источники основных компонентов ЭС	40
4.1.1. МОС-источники	40
4.1.2. Гидридные источники	44
4.2. Источники легирующих примесей	45
4.3. Чистота источников. Основные фоновые примеси в ЭС	47
4.4. Разработка альтернативных источников для МОСГЭ.	51
4.4.1. Новые источники A^{III}	52
4.4.2. Новые источники BV	53
4.5. Меры безопасности при проведении процессов МОСГЭ	58
Литература	61
Глава 5. Механизмы и кинетика химических реакций	64
5.1. Пиролиз источников	65
5.2. Реакции химического взаимодействия.	70
Литература	72
Глава 6. Процессы на поверхности роста	75
Литература	86
Глава 7. Оборудование МОСГЭ	89
Литература	116
Глава 8. Моделирование МОСГЭ	119
Литература	137
Глава 9. МОСГЭ полупроводников $A^{III}BV$.	143
9.1. Общая характеристика полупроводников $A^{III}BV$	143
9.1.1. Соединения $A^{III}N$ и твердые растворы на их основе	146
9.1.2. Соединения $A^{III}P$, $A^{III}As$ и твердые растворы на их основе	152
9.1.3. Соединения $A^{III}Sb$ и твердые растворы на их основе	159
Литература	163
9.2. Практические аспекты роста эпитаксиальных слоев и гетероструктур.	168
9.2.1. Бинарные соединения	168
9.2.2. Трехкомпонентные твердые растворы.	172
9.2.3. Четырехкомпонентные твердые растворы	186
9.2.4. Легирование.	199

9.2.5. Получение низкоразмерных гетероструктур	205
9.2.6. Управление упругими напряжениями	226
Литература	234
9.3. Получение ЭС полупроводников A ^{III} B ^V	244
9.3.1. Соединения A ^{III} N и твердые растворы на их основе	244
Литература	290
9.3.2. Соединения A ^{III} P, A ^{III} As и твердые растворы на их основе	315
Литература	370
9.3.3. Соединения A ^{III} Sb и твердые растворы на их основе	386
Литература	404
9.3.4. Новые композиции на основе A ^{III} B ^V	409
Литература	430
Глава 10. МОСГЭ полупроводников A^{II}B^{VI}	434
10.1. Общая характеристика полупроводников A ^{II} B ^{VI}	434
10.1.1. Широкозонные полупроводники A ^{II} B ^{VI}	436
10.1.2. Узкозонные полупроводники A ^{II} B ^{VI}	438
10.2. Получение ЭС полупроводников A ^{II} B ^{VI} методом МОСГЭ	439
10.2.1. ZnO и твердые растворы на его основе	440
10.2.2. ZnS, ZnSe и твердые растворы на их основе	444
10.2.3. ZnTe, CdTe и твердые растворы на их основе	452
10.2.4. Hg _{1-x} Cd _x Te.	456
Литература	463
Глава 11. Другие классы материалов	474
11.1. SiC	474
11.2. Ge и Ge _x Sb _y Te _z	478
11.3. (BiSb)-(TeSe)	481
11.4. Оксиды	482
Литература	483

ВВЕДЕНИЕ

Метод МОС-гидридной эпитаксии — МОСГЭ (в англоязычной литературе используются обозначения MOVPE — Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, MOCVD — Metalorganic Chemical Vapor Deposition, OMVPE — Organo Metallic Vapor Phase Epitaxy) — основан на росте эпитаксиальных слоев (ЭС) полупроводниковых материалов путем совместного пиролиза и взаимодействия различных комбинаций металлоорганических соединений (МОС) и гидридов. Со времени первых сообщений о применении МОС для синтеза и эпитаксиального осаждения соединений $A^{III}B^V$ метод совершил значительный прогресс в своем развитии. Благодаря целому ряду достоинств к настоящему времени он превратился в один из наиболее гибких и производительных методов, позволяющих обеспечивать высокое качество осаждаемых слоев и решать сложные задачи эпитаксиальной технологии материалов современной фотоники и электроники, включая создание низкоразмерных структур с требуемыми параметрами.

Широкому распространению метода способствовала возможность синтеза высокочистых, легко транспортируемых МОС для большого круга элементов, представляющих интерес для эпитаксиального роста и легирования полупроводниковых материалов.

В последние десятилетия достигнуты значительные успехи в совершенствовании метода МОСГЭ. Получили развитие теоретические представления о механизме процессов, сопровождающих эпитаксию. Успешно решен ряд важных практических задач. Произведен синтез новых МОС-источников, расширен круг получаемых этим методом материалов, включая металлические и диэлектрические слои, слои полимерных материалов, разработано высокопроизводительное технологическое оборудование, позволяющее с высокой точностью осуществлять контроль технологических параметров, сохранять высокую однородность ЭС и воспроизводимость их свойств при росте на подложках большого диаметра. Достигнут значительный прогресс в разработке методов контроля роста ЭС непосредственно в процессе эпитаксиального осаждения. Развита и адаптирована к решению стоящих перед технологами задач ряд оптических методов, позволяющих измерять скорость эпитаксиального осаждения, контролировать состав и морфологию поверхности ЭС, толщину переходных слоев на гетерограницах. Появление инструментов контроля МОСГЭ *in situ* открывает новые возможности экспериментального изучения процессов, протекающих на поверхности кристаллизации. Развита методика получения низкоразмерных эпитаксиальных гетероструктур (ГС), включая структуры с одиночными и множественными квантовыми ямами, квантовыми нитями и квантовыми точками. Малые абсолютные скорости эпитаксиального роста ($\sim 10\text{--}20$ нм/мин) позволяют получать сверхтонкие ЭС (толщиной < 10 нм) с чрезвычайно малым разбросом толщины и электрофизических параметров по площади подложки. Одним из вариантов метода МОСГЭ,

активно развивавшихся в последние годы, является метод атомнослойной эпитаксии (АСЭ). Привлекают внимание технологов методы нетермической активации низкотемпературных процессов МОСГЭ с использованием фотонного или электронного облучения поверхности подложки.

При этом наряду с экспериментальными исследованиями получили значительное развитие методы компьютерного моделирования процессов, протекающих при МОСГЭ. Быстрый прогресс в повышении производительности компьютерной техники и совершенствование методов моделирования МОСГЭ позволили существенно расширить возможности решения многоплановых задач, стоящих перед разработчиками технологического оборудования и технологами.

По-существу, в настоящее время метод МОСГЭ стал универсальным методом промышленного производства большой номенклатуры полупроводниковых структур для фотоники и электроники. Круг материалов, получаемых этим методом, расширился практически на весь спектр соединений $A^{III}B^V$, трех- и четырехкомпонентных твердых растворов на их основе. Этим методом успешно получают также ЭС ряда полупроводниковых материалов на основе соединений $A^{II}B^VI$. Коммерческое производство структур на базе широкозонных нитридов A^{III} , используемых для изготовления нового класса эффективных энергосберегающих и надежных осветительных устройств, осуществляется практически полностью этим методом. Это также структуры для лазеров на основе $A^{III}B^V$, обеспечивающие высокую плотность оптической записи информации на компакт-диски, в том числе на цифровые видеодиски (DVD — Digital Video Disc, BD — Blu-ray Disc). Полупроводниковые структуры, получаемые методом МОСГЭ, широко используются для изготовления солнечных элементов, фотодетекторов, оптронов, а также высокочастотных биполярных транзисторов на ГС, ставших стандартным элементом современных средств связи и телекоммуникационных систем (мобильные телефоны, системы спутникового телевидения, системы волоконно-оптических линий связи — ВОЛС).

Теоретические и практические аспекты метода и используемое для его реализации оборудование описаны в ряде зарубежных монографий и обзоров. К сожалению, до настоящего времени отсутствуют аналогичные отечественные издания (за исключением отдельных кратких обзоров). Восполняя этот пробел, авторы настоящей книги постарались отразить в ней фундаментальные основы метода и современный уровень технологии МОСГЭ (разделы 1-6). В разделе 7 приведено описание современного оборудования для проведения процессов МОС-гидридной эпитаксии. Вопросы, связанные с моделированием процессов МОСГЭ, играющим чрезвычайно важную роль при проектировании конструкции рабочих камер технологических установок и выборе условий получения необходимых структур, обсуждаются в разделе 8. Огромное число публикаций, связанных с использованием данного метода для получения ЭС, не позволяет в рамках одной книги отразить все многообразие особенностей получения конкретных материалов. Мы ограничили круг рассматриваемых материалов, получаемых методом МОСГЭ, в основном полупроводниками $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^VI$ (разделы 9 и 10) как наиболее широко

используемыми для изготовления разнообразных устройств современной фотоники и электроники. По возможностям создания наноразмерных структур (гетероструктур с квантовыми ямами, квантовыми нитями, квантовыми точками) метод МОСГЭ практически сравнялся с не имевшим ранее конкурентов методом молекулярно-лучевой (молекулярно-пучковой) эпитаксии, существенно превосходя его по производительности. Различные аспекты формирования таких структур затронуты в разделах 8—10.

В последнем разделе приведена информация по применению метода МОСГЭ для получения ряда новых материалов электронной техники. Более подробную информацию по отдельным вопросам получения конкретных материалов можно найти в оригинальных работах, список которых приводится в конце каждого раздела, а также по новым публикациям, постоянно появляющимся в периодической литературе.

В книге нашли частичное отражение результаты работ, выполненных в отделе эпитаксиальных технологий АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха», ООО «Сигм плюс» и на кафедре «Материалы микро-, опто- и наноэлектроники» МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Авторы признательны коллегам А.А. Падалице, П.В. Булаеву, М.В. Коваленко, Ю.Л. Рябоштану, М.А. Ладугину, Л.Б. Берлинеру и многим другим за многолетнее сотрудничество по тематике, затронутой в данной книге. Отдельную благодарность авторы выражают А.А. Панину за помощь в оформлении рукописи.

Введение, разделы 1—6, 8 и 10 написаны проф., д.т.н. Р.Х. Акчуриным, разделы 7, 9 и 11 — д.т.н. А.А. Мармалюком.

Представленный в книге материал может быть полезен специалистам в области технологии полупроводниковых материалов, аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

Авторы благодарны рецензентам проф., д.т.н. М.Г. Васильеву и проф., д.т.н. Е.Н. Вигдоровичу за труд, взятый на себя по рецензированию рукописи, и полезное обсуждение представленного в ней материала.

Выпуск этой книги стал возможен благодаря финансовой поддержке ООО «Сигм плюс», которому авторы выражают искреннюю благодарность.

Авторы будут признательны за замечания и пожелания по содержанию книги.

ГЛАВА I

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Метод МОСГЭ основан на получении ЭС полупроводниковых соединений и их твердых растворов с использованием газовой смеси, содержащей в качестве источников (прекурсоров) осаждаемого вещества различные комбинации МОС и гидридов (основные свойства источников, используемых при МОСГЭ полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, приведены в разделе 4). Первые сообщения об использовании МОС для синтеза и эпитаксиального осаждения полупроводников появились в 60-е годы прошлого века [1–3]. Последующий прогресс в развитии МОСГЭ отражен в [4–13].

Использование МОС дает ряд преимуществ. К примеру, относительно низкие температуры их пиролиза позволяют существенно снизить температуры проведения технологических процессов в сравнении с традиционными методами газофазной эпитаксии — хлоридным и хлоридно-гидридным. Отсутствие в системе агрессивных газовых продуктов, таких как HCl , облегчает задачи выбора используемых в технологической установке конструкционных материалов и дает возможность свести к минимуму толщину переходных слоев, способных образовываться в ГС за счет подтравливания поверхности роста. Ряд характерных особенностей метода отражен в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Некоторые характерные особенности и достоинства метода МОСГЭ

Особенность МОСГЭ	Следствие
Процесс эпитаксиального осаждения при МОСГЭ (в отличие от ЖФЭ) происходит в условиях, весьма далеких от термодинамического равновесия, и характеризуется необратимостью протекающих химических реакций.	Возможность осаждения ЭС как стабильного, так и метастабильного состава.
Используемые в качестве источников различных элементов газы обладают химическим сходством.	Возможность эпитаксиального наращивания широкого круга материалов без существенного изменения условий роста.
Проведение процессов возможно в условиях пониженного давления газа в реакторе ($p < 10^4$ Па).	Снижение вероятности протекания побочных химических реакций в газовой фазе, обеспечение малых скоростей эпитаксиального роста ($\sim 10\text{--}20$ нм/мин) для получения сверхтонких ЭС (< 10 нм).
В системе отсутствуют агрессивные газы (HCl).	Исключение травления подложки, снижение вероятности неконтролируемого загрязнения ЭС, минимизация толщин переходных слоев в гетероструктурах.

Источники вводятся в реакционную камеру (реактор) эпитаксиальной установки в парообразной форме в потоке газа-носителя. В качестве газа-носителя в большинстве случаев используется водород (реже азот или их смесь). За исключением тех случаев, когда растворенный в осаждаемых ЭС водород может привести к нежелательному изменению их свойств, использование H_2 предпочтительнее, поскольку восстановительная атмосфера предотвращает возможное окисление поверхности подложки и осаждаемых ЭС.

К газам-носителям предъявляются традиционно высокие требования по чистоте. В особенности это касается присутствия окисляющих агентов. Так, содержание O_2 и H_2O в водороде должно стабильно находиться на уровне $\ll 1 \text{ ppb}$ [14]. Глубокая очистка водорода осуществляется обычно диффузионным методом, основанным на пропускании газа через нагретую палладиевую мембрану. Такой способ обеспечивает очистку практически от всех возможных примесей: благодаря малому размеру пор в палладиевых мембранных фильтрах через них может диффундировать только водород. Альтернативные способы очистки основаны на адсорбции примесей из потока газа и также способны устойчиво обеспечивать требуемый в современной технологии МОСГЭ уровень чистоты H_2 .

На современных предприятиях, имеющих ряд установок МОСГЭ, организуется, как правило, централизованная система очистки и подачи водорода, позволяющая гибко регулировать ее производительность путем подключения в случае необходимости дополнительных блоков. Оснащение установок МОСГЭ дополнительными палладиевыми фильтрами позволяет повысить надежность и продолжительность безотказной работы очистительной системы.

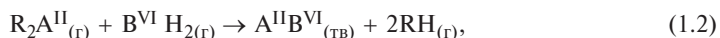
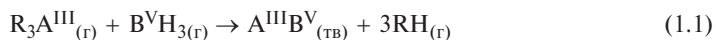
Используемые в настоящее время палладиевые очистители способны повышать уровень чистоты водорода с 97% до 99,9999999% при номинальном расходе до $160 \text{ м}^3/\text{час}$ [14]. В настоящее время чистота наиболее широко используемых при МОСГЭ газовых продуктов соответствует строгим требованиям, предъявляемым к ним для получения ЭС высокого качества. Так, современный уровень их чистоты обеспечивает получение ЭС GaAs и InP с концентрацией остаточных примесей $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью электронов выше $10^5 \text{ см}^2/\text{В с}$ (77 К) [13].

Для подачи МОС газ-носитель пропускается через поддерживаемый при постоянной температуре барботер, содержащий МОС-источник. На входе в реактор источники имеют температуру, близкую к комнатной и, попадая в горячую зону, в которой располагаются подложки, подвергаются пиролизу. Стенки реактора обычно специально не нагреваются (реактор с «холодной стенкой») и не оказывают непосредственного влияния на химические реакции, протекающие в реакторе.

В результате химического взаимодействия продуктов пиролиза на поверхности подложки формируются ЭС осаждаемого материала, а газообразные продукты реакции выводятся из реактора.

При эпитаксии полупроводников $A^{III}B^V$ ($A^{II}B^VI$) источником элементов A^{III} (A^{II}) чаще всего являются их низкомолекулярные алкилы, а источником

элемента V^V (V^{VI}) — гидриды. Протекающие при этом в горячей зоне химические реакции в общем виде можно записать:



где R — обычно метил- (CH_3), или этил- (C_2H_5) радикалы.

Рост ЭС твердых растворов на основе соединений $A^{III}V^V$ ($A^{II}V^{VI}$) осуществляется одновременной подачей в реакционную камеру нескольких МОС и/или гидридов, состав и соотношение которых определяются требуемым составом ЭС. Пиролиз источников при повышенных температурах и взаимодействие продуктов пиролиза приводят к образованию на поверхности подложки ЭС соответствующих твердых растворов. Реакции образования 3- и 4-компонентных твердых растворов на примере $A^{III}V^V$:



На состав осаждаемых ЭС твердых растворов помимо состава исходной газовой фазы может влиять ряд кинетических факторов, зависящих от конкретных условий проведения процесса. Это, например, возможное различие в скоростях пиролиза различных источников, участвующих в процессе МОСГЭ. Оно, как и протекание побочных реакций в газовой фазе, в значительной мере определяется температурой эпитаксии.

Приведенные уравнения описывают лишь результирующие реакции и не раскрывают промежуточные этапы и протекание побочных реакций. Реально химизм реакций, протекающих при МОСГЭ, значительно более сложен и может сопровождаться образованием значительного количества промежуточных и побочных продуктов (см. раздел 5).

В общем случае рост ЭС при МОСГЭ характеризуется сложной совокупностью процессов, включающих следующие основные этапы [8]:

1. Подача исходных реагентов (источников) в реактор в потоке газа-носителя.
2. Газофазные реакции источников в реакционной зоне реактора: частичный гомогенный пиролиз и образование газообразных реакционноспособных промежуточных соединений и побочных продуктов.
3. Массоперенос исходных реагентов и продуктов их частичного пиролиза к поверхности подложки.
4. Адсорбция указанных газообразных продуктов на поверхности подложки.
5. Гетерофазные реакции на поверхности подложки: каталитический пиролиз с выделением компонентов осаждаемого полупроводникового материала, процессы химического взаимодействия, образование побочных продуктов.
6. Поверхностная диффузия атомов к энергетически выгодным позициям на поверхности подложки и встраивание их в кристаллическую решетку.
7. Формирование эпитаксиального слоя в результате химического взаимодействия атомов полупроводникового материала, образования и развития кристаллических зародышей и ступеней роста.

8. Десорбция и удаление побочных продуктов пиролиза из реакционной зоны.

Основные физико-химические процессы, протекающие при проведении МОСГЭ, проиллюстрированы на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Основные процессы, сопровождающие рост ЭС при МОСГЭ

Оборудование для МОСГЭ содержит ряд систем, обеспечивающих успешное проведение процесса эпитаксии. К ним относятся системы хранения и доставки реагентов, реакционные камеры (реакторы) с расположенными в них подложкодержателями, системы нагрева и терморегулирования, системы удаления и утилизации газообразных продуктов реакции. Схематичное изображение основных элементов установки МОСГЭ представлено на рис. 1.2.

Независимая регулировка расходов исходных компонентов, в т.ч. содержащих легирующие примеси, обеспечивает возможность получения ЭС с любой заданной концентрацией и профилем распределения основных и легирующих элементов.

Большое значение при МОСГЭ придается обеспечению однородности состава и свойств осаждаемых ЭС. Причиной неоднородностей может быть, в частности, обеднение состава газовой фазы по ходу ее движения в реакторе, вызванное осаждением ЭС на раньше контактирующих с газовым потоком подложках. В зависимости от газодинамических условий в реакторе могут меняться также скорости доставки разных компонентов осаждаемого ЭС к поверхности роста. Поэтому конструкция рабочей камеры играет важную роль в достижении требуемых характеристик ЭС.

Для обеспечения однородности толщины и состава получаемых ЭС разработаны различные варианты реакционных камер горизонтального или вертикального типа. Схемы наиболее часто используемых типов реакторов приведены на рис. 1.3.

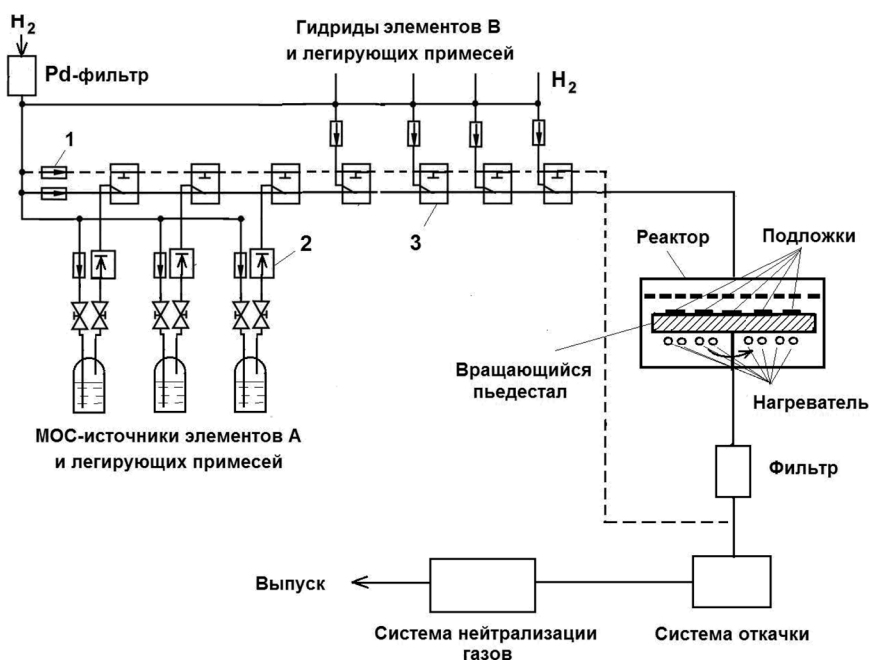


Рис. 1.2. Типичная схема основных элементов установки МОСГЭ для получения ЭС полупроводников АВ. Штрихом показана обводная (байпасная) линия: 1 — регулятор расхода газов, 2 — регулятор давления, 3 — клапан байпас/реактор

Для обеспечения равномерной подачи реагентов к поверхности подложек применяют наклонные подложкодержатели (рис. 1.3 а), используют вращение подложкодержателей (рис. 1.3 б и в), рассекатели входящего в реактор газового потока (рис. 1.3 в), а также специальные схемы подачи газов.

Горизонтальные реакторы были первыми, разработанными на начальном этапе развития МОСГЭ. В дальнейшем высокие требования к производительности процессов, к качеству и воспроизводимости характеристик создаваемых эпитаксиальных структур стимулировали работы по совершенствованию технологического оборудования. В настоящее время указанным требованиям отвечают современные высокопроизводительные установки МОСГЭ с реакторами как горизонтального, так и вертикального типа (в соответствии с направлением газового потока, подаваемого к поверхности горизонтально расположенных подложек).

Современные установки МОСГЭ позволяют в одном технологическом процессе производить рост ЭС одновременно на нескольких десятках подложек. Для удовлетворения чрезвычайно жестких требований потребителей по равномерности толщины и состава ЭС ($\pm 1\%$ на пластине) разработаны прецизионные системы терморегулирования (точность и равномерность поддержания температуры на подложке $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$ в широком диапазоне темпера-

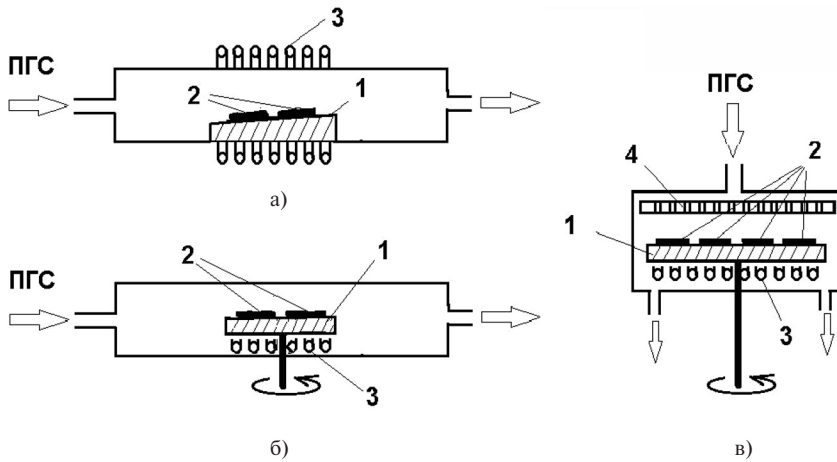
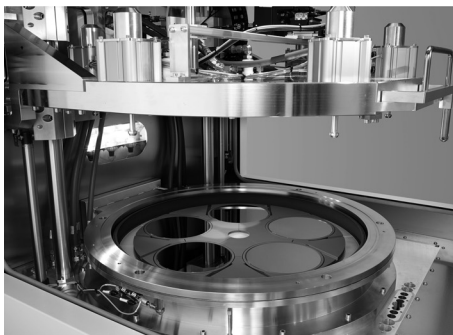


Рис. 1.3. Схемы горизонтального (а и б) и вертикального (в) реакторов для МОСГЭ: 1 — подложкодержатель, 2 — подложки, 3 — нагреватель, 4 — пористая пластина для обеспечения равномерной подачи газа к поверхности подложек. ПГС — парогазовая смесь, включающая пары источников реагентов и газ-носитель

тур) и высокоточные системы подачи газов. Это позволило методом МОСГЭ выращивать сверхтонкие ЭС (толщиной < 10 нм) на подложках диаметром до 200 мм с чрезвычайно малым разбросом толщины и электрофизических параметров по площади [8, 11, 12, 16].

Ведущими мировыми поставщиками оборудования для МОСГЭ в настоящее время являются фирмы Aixtron (Германия) и Veeco (США) [16, 17]. На рис. 1.4 показаны варианты реакторов современных установок МОСГЭ этих фирм, позволяющие в одном технологическом процессе осуществлять рост ЭС на нескольких десятках подложек диаметром от 2 до 6".



а)



б)

Рис. 1.4. Примеры различных вариантов рабочих камер промышленных установок, производимых фирмами Aixtron (а) и Veeco (б) [16, 17]

Оригинальная (так называемая планетарная) конструкция рабочей камеры фирмы Aixtron, основанная на независимом вращении подложкодержателя и располагаемых на нем ячеек («сателлитов») для размещения подложек, а также конструктивные особенности системы подачи газов обеспечивают ламинарность и высокую однородность горизонтальных газовых потоков, омывающих поверхность подложек. Такая конструкция позволяет помимо достижения высокой однородности характеристик ЭС обеспечивать чрезвычайно резкие гетеропереходы при формировании многослойных эпитаксиальных структур. В реакторах фирмы Veeco однородность подаваемых к подложке газовых потоков обеспечивается за счет высоких скоростей вращения подложкодержателя.

Последние конструктивные разработки ведущих фирм позволяют существенно повысить производительность установок и обеспечить автоматизацию загрузочно-разгрузочных операций пластин в реактор. В качестве примера, на рис. 1.5 показан вариант установки МОСГЭ фирмы Veeco, сконструированной по кластерному принципу, в которой объединены 4 ростовые и 2 загрузочно-разгрузочные камеры с реализацией автоматизированного управления указанными операциями.

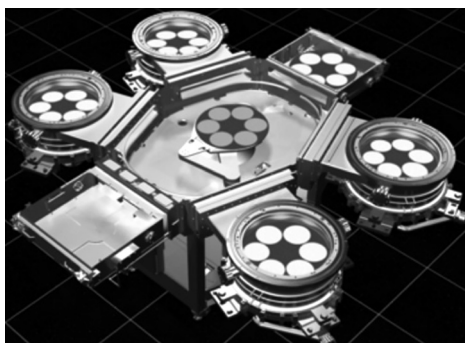


Рис. 1.5. Вариант кластерной установки МОСГЭ фирмы Veeco [17]

Более подробное описание оборудования, используемого при МОСГЭ, приведено в разделе 7.

Решающее влияние на основные результаты процесса оказывает выбор условий эпитаксии. Управляемый рост ЭС в процессе МОСГЭ требует учета сложной совокупности разнообразных факторов. К числу важнейших параметров процесса, которые определяют скорость эпитаксиального роста, состав и химическую однородность ЭС, резкость границ в ГС, относятся температура эпитаксии, давление в реакторе, скорость подачи газового потока и отношение концентраций компонентов осаждаемого вещества в газовой фазе. Важную роль играют также состав используемых газообразных источников, степень гомогенного разложения их в реакторе, кристаллографическое строение поверхности, на которой развиваются процессы разложения

и взаимодействия химических реагентов и др. Как уже отмечалось, картина усложняется за счет участия в процессах, протекающих на поверхности кристаллизации, продуктов неполного разложения исходных веществ и побочных продуктов, образующихся при их взаимодействии.

При получении ЭС полупроводников $A^{III}B^V$ важное значение имеет величина отношения V/III в газовой фазе. Она влияет на стехиометрию осаждаемых соединений, характер вхождения легирующих примесей, а также на содержание фоновых примесей (в частности, C и O_2). Высокая летучесть компонента B^V при температурах эпитаксии вызывает необходимость компенсировать вызванное этим снижение его содержания у поверхности роста. Обычно процессы МОСГЭ проводят при значениях B^V/A^{III} , лежащих в диапазоне нескольких десятков, а при росте ЭС нитридов элементов III группы — даже нескольких сотен и тысяч единиц [10, 18, 19]. Величина этого отношения определяется как летучестью компонента B^V , так и устойчивостью его гидрида к пиролизу при температуре процесса. При использовании относительно низких температур эпитаксии избыток подаваемых в реактор источников B^V может компенсировать также их большую устойчивость к пиролизу в сравнении с МОС-источниками элементов A^{III} .

Рост ЭС может осуществляться в широком диапазоне значений давления газа в рабочем реакторе: от атмосферного до низкого. Современная технология ориентируется на проведение процессов в условиях пониженного ($p < 10^4$ Па) давления [10, 20], что способствует снижению вероятности протекания побочных химических реакций в газовой фазе и обеспечению высокой однородности состава выращиваемых ЭС. Кроме того, при этом достигаются малые абсолютные скорости эпитаксиального роста (~10–20 нм/мин), благоприятные для формирования низкоразмерных эпитаксиальных структур с прецизионным поддержанием требуемых толщин ЭС. Проведение процессов при низких давлениях способствует ускорению диффузии в газовой фазе. Это дает возможность понизить температуру эпитаксии, что, в свою очередь, приводит к замедлению диффузионных процессов на гетерограницах и позволяет, таким образом, повысить резкость формируемых гетеропереходов. Это особенно важно при формировании низкоразмерных структур. Следует дополнительно отметить, что понижение давления в реакторе приводит к повышению скорости протекающего газового потока, в результате чего при формировании ГС происходит более быстрая смена составов парогазовой фазы вблизи поверхности роста, также благоприятствующая получению более резких гетеропереходов.

С учетом усложняющихся задач по формированию низкоразмерных эпитаксиальных структур, когда требуется обеспечивать наблюдение эпитаксиального роста практически на атомарном уровне, важное значение приобретает разработка методов прецизионного контроля процесса роста ЭС *in situ*. Возможность контроля процесса эпитаксии в режиме реального времени важна, особенно на этапе отработки технологии получения новых материалов и структур, позволяя существенно снизить материальные и временные затраты на нахождение рациональных технологических режимов. К сожалению, отсутствие глубокого вакуума в реакционной камере при проведении

процессов МОСГЭ не позволяет использовать хорошо отработанный для молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) арсенал аналитических средств. Тем не менее, в развитии этого направления в последнее время достигнут значительный прогресс. Современные установки МОСГЭ получают оснащение инструментами контроля, позволяющими контролировать рост ЭС непосредственно в процессе эпитаксии и открывающими новые возможности экспериментального изучения элементарных процессов, протекающих на поверхности кристаллизации [21–26]. Большинство методов контроля роста *in situ* основано на анализе результатов взаимодействия поляризованного света с кристаллической решеткой полупроводникового материала. Одними из наиболее гибких инструментов исследования стехиометрии поверхности роста, поверхностной морфологии ЭС и ее реконструкции в процессе эпитаксиального осаждения являются методы отражательной анизотропной спектроскопии (RAS — reflectance anisotropy spectroscopy) и отражательной дифференциальной спектроскопии (RDS — reflectance difference spectroscopy). Они основаны на измерении интенсивности отражения света, поляризованного вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений кристалла, и имеют высокую чувствительность к изменению поверхности материалов.

Одним из вариантов метода МОСГЭ, активно развивавшимся в последние годы, является метод АСЭ. Он основан на поочередной кратковременной подаче в реактор источников, содержащих атомы разноименных компонентов осаждаемого материала, и при определенных условиях (соответствующей кристаллографической ориентации подложки, интервале температур осаждения) приводит к проявлению эффекта самоограничения роста [27, 28]. В результате может быть обеспечено послойное наращивание поверхности кристаллизации с воспроизводимой скоростью в один бинарный слой за единственный цикл.

Привлекают внимание исследователей проблемы селективного роста полупроводниковых, металлических и диэлектрических слоев [10, 29–32]. Решение этих проблем требует дальнейших детальных исследований химических и физических процессов, сопровождающих эпитаксию. В частности, представляет значительный интерес самопроизвольное образование так называемых «природных» сверхрешеток (СР), в ряде случаев наблюдающееся при эпитаксиальном осаждении трех- и четырехкомпонентных твердых растворов и способное оказать существенное влияние на электрофизические и оптические свойства получаемых структур [8, 33].

Развитие методов контроля роста ЭС *in situ* обусловило возрастание числа исследований, посвященных вопросам химии поверхностных процессов, результаты которых нашли обобщение в ряде обзоров [например, 34–36]. При этом наряду с экспериментальными исследованиями развиваются методы компьютерного моделирования химических процессов, основанные на методах квантовой химии [37].

Метод МОСГЭ стал основным технологическим методом массового производства полупроводниковых ГС с одиночными и множественными квантовыми ямами (КЯ) для оптоэлектроники [8, 18, 10]. Следует, однако, отметить, что проблемы управляемого и воспроизводимого формирования других

типов низкоразмерных ГС, таких как самоорганизующиеся структуры с квантовыми точками и квантовыми нитями, продолжают оставаться не решенными в полной мере.

К другим представляющим интерес направлениям развития МОСГЭ относятся методы нетермической активации низкотемпературных процессов с использованием фотонного или электронного облучения поверхности подложки [34, 38]. Помимо возможности снижения температур эпитаксии (например, при использовании малоустойчивых к нагреву источников) стимулирующее воздействие инфракрасного, видимого или ультрафиолетового излучения может быть использовано, в частности, для решения задач эпитаксиального осаждения или легирования на локальных участках поверхности кристаллизации. Так, использование сфокусированного лазерного луча, сканирование которого по поверхности подложки управляется компьютером, позволяет создавать структуры с точным расположением элементов на больших площадях [34, 39]. Это открывает перспективы развития новых способов формирования приборных структур без использования традиционных многостадийных операций. Механизмы активации процессов, протекающих на поверхности кристаллизации, остаются еще в значительной мере невыясненными. Ясно лишь, что в отличие от стимуляции гомогенных газофазных процессов, основанной в большинстве своем на резонансных эффектах, в данном случае существенное влияние на протекание процесса оказывает подложка, при этом активационные эффекты менее зависимы от длины волны используемого излучения [34].

При эксплуатации установок МОСГЭ и проведении технологических процессов необходимо учитывать опасности, связанные со спецификой используемых источников.

Наибольшую опасность представляют газообразные гидриды ввиду их высокой токсичности и риска утечек. Многие МОС также опасны из-за токсичности и легкой воспламеняемости. В определенной степени облегчает работу с ними то, что при обычных условиях большинство из них находятся в жидком состоянии, более удобном для транспортировки и хранения. Обычно используемый в качестве газа-носителя водород взрывоопасен. Опасность представляют и выходящие из реактора газы, содержащие токсичные вещества. Все это требует тщательного соблюдения мер безопасности при работе на установках МОСГЭ. Более подробная информация об опасностях работы с веществами, используемыми при МОСГЭ, и мерах, принимаемых для обеспечения безопасного обслуживания технологического оборудования, приведена в разделе 4.6. Одним из путей снижения рисков, связанных с возможностью вредного воздействия используемых газов на организм работников, является использование альтернативных менее опасных источников. Современное состояние работ по поиску и исследованию таких источников описано в разделе 4.4.

В табл. 1.2 приведены наиболее широко используемые в современной электронике гомо- и гетероструктуры на основе $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^V$, получаемые методом МОСГЭ, и основные области их применения.

Таблица 1.2. Области применения эпитаксиальных структур на основе $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [10, 20, 40]

Структура: ЭС/подложка	Полупроводниковые приборы	Области применения
InGaN, AlGaIn/GaN/ α -Al ₂ O ₃	Сверхъяркие светоизлучающие диоды — СИД, лазерные диоды (УФ, синяя, зеленая области спектра)	Осветительные устройства, дисплеи, HD-DVD/BD-LD-плееры, приборы силовой и высокотемпературной электроники, дорожная разметка, светофоры
AlGaAsP, InGaAsP, InGaAs, GaAs, InP/InP	Лазерные диоды, фотоприемники	Телекоммуникации, автомобильные аксессуары
AlGaAs, InGaAs, InGaP, GaAs, InGaAlP/GaAs	Сверхъяркие СИД, лазерные диоды для видимой и ближней ИК области спектра ($\lambda = 550$ – 850 нм), биполярные и полевые транзисторы (HEMTs, HBTs, FETs)	Телекоммуникации, CD, DVD-плееры, светофоры, солнечные элементы космического назначения
HgCdTe, низкоразмерные ZnTe/GaAs	Фотодиоды для длинноволновой ИК-области спектра	Тепловизоры, приборы ночного видения, системы обнаружения
ZnSe, ZnSSe, ZnSSe/ZnSe	СИД, лазерные диоды для зеленой ($\lambda = 530$ – 550 нм) и желтой ($\lambda = 550$ – 590 нм) областей спектра	Проекционные устройства, медицина, всепогодные навигационные системы

Литература

1. R. Didchenko, J.E. Alix, R.H. Toeniskoetter. Reactions of phosphine with trimethylindium. *J. Inorg. And Nucl. Chem.*, 1960, No. 14, PP. 35-37.
2. B. Harrison, E.H. Tompkins. Preparation of Indium Antimonide and Gallium Arsenide Films. *Inorg. Chem.*, 1962, No 1, PP. 951-953.
3. M. Manasevit, W.I. Simpson. The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials: I. Epitaxial Gallium-V Compounds. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, Vol. 116, No. 12, PP. 1725-1732.
4. M.J. Ludowise. Metalorganic chemical vapor deposition of III-V semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 1985, Vol. 58, No. 8, PP. R31-R55.
5. T.F. Kuech. Metal-organic vapor phase epitaxy of compound semiconductors. *Mater. Sci. Reports.*, 1987, Vol. 2, No. 1, PP. 1-49.
6. E. Veuhoff. MOCVD of compound semiconductor layers. (в книге *Handbook of compound semiconductors. Growth, processing, characterization, and devices.* Ed. by P. H. Holloway. Noyes Publications, 1995, 934 PP.), PP. 29-83.
7. *Handbook of chemical vapor deposition. Principles, Technology, and Applications.* Ed. by H.O. Pierson. — 2nd ed. Noyes Publications, NY, 1999, 505 PP.
8. G.B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice* (2nd Edition). Academic Press, New York, 1999, 572 PP.

9. Р.Х. Акчурин. МОС-гидридная эпитаксия: современное состояние и основные тенденции развития. Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 1999, № 2, С. 4-12.
10. J.L. Zilko. Metal organic chemical vapor deposition: technology and equipment (в книге Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Ed. by K.Seshan. — 2nd ed. Noyes Publications, NY, 2002, 650 PP.), PP. 151-203.
11. G.B. Stringfellow. Development and current status of organometallic vapor phase epitaxy. J. Cryst. Growth, 2004, Vol. 264, PP. 620—630.
12. B. Schineller and M. Hheuken. Recent advances in MOCVD process technology for the growth of compound semiconductor devices. Appl. Phys. 2007, A 87, PP. 479-483.
13. Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications. Ed. by A. C. Jones and M.L. Hitchman. Royal Society of Chemistry, 2009, 573 PP.
14. N. Leeson. Developments in the market of UHP hydrogen purifiers. Semiconductor Today, 2011, Vol. 6, PP. 116-118.
15. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications, Ed. by A.C. Jones and M.L. Hitchman. Royal Society of Chemistry, UK, 2009, 573 PP.
16. <http://www.aixtron.com/en/products/product-portfolio>.
17. <http://www.veeco.com/products/mocvd.aspx>.
18. M. Behet, R. Hovel, A. Kohl, A.M. Kьsters, B. Opitz, K. Heime. MOVPE growth of III-V compounds for optoelectronic and electronic applications. Microelectronics Journal, 1996, Vol. 27, PP. 297-334.
19. I.M. Watson, Metal organic vapour phase epitaxy of AlN, GaN, InN and their alloys: a key chemical technology for advanced device applications, Coordination Chemistry Reviews (2010), doi:10.1016/j.ccr.2012.10.020.
20. M. Razeghi. The MOCVD challenge: a survey of GaInAsP-InP and GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications / author, Manijeh Razeghi. — 2nd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011, 774 PP.
21. A.G. Thompson, R. Karlicek, E. Armour, W. Kroll, P. Zawadzki, R.A. Stall. In-situ Controls for MOVPE manufacturing. III-V Review, 1996, Vol, 9, No 3, PP. 12-17.
22. K. Haberland, P. Kurpas, M. Pristovse, J.-T. Zettler, M. Weyers, W. Richter. Spectroscopic process sensors in MOVPE device production. Appl. Phys., 1999, A 68, PP. 309-313.
23. W. Richter. In-situ observation of MOVPE epitaxial growth. Appl. Phys., 2002, A 75, PP. 129-140.
24. M. Zorn, M. Weyers. Application of reflectance anisotropy spectroscopy to laser diode growth in MOVPE. J. Cryst. Growth, 2005, Vol. 276, PP. 29-36.
25. M. Zorn, J.-T. Zettler. Development and control of MOVPE growth processes for devices using reflectance anisotropy spectroscopy and normalized reflectance. Phys. Stat. Sol. (b), 2005, Vol 242, No. 13, PP. 2587-2594.
26. H. Hardtdegen, N. Kaluza, R. Steins, Y.S. Cho, R. Schmidt, Z. Sofer, J.-T. Zettler. Observation of growth during the MOVPE of III-nitrides. J. Phys. IV France, 2006, Vol. 132, PP. 177-183.
27. Atomic Layer Growth and Processing. Eds. T.F. Kuech, P.D. Dapkus, and Y. Aoyagi. 1991, Materials Research Society, USA, 360 PP.
28. A. Usui. Atomic layer epitaxy of III-V compounds: Chemistry and applications. Proc. IEEE., 1992, Vol. 80, No. 10, PP. 1641-1653.
29. T.F. Kuech. Selective epitaxy of compound semiconductors: novel sources. Semicond. Sci. Technol., 1993, Vol. 8, No. 6, PP. 967-978.
30. M. Sugiyama. Selective area growth of III-V semiconductors: From fundamental aspects to device structures. Proc. 22nd Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 2010, PP. 1-6 (doi:10.1109/ICIPRM.2010.5515910).

31. K. Tomioka, K. Ikejiri, T. Tanaka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, T. Fukui. Selective-area growth of III-V nanowires and their applications. *J. Mater. Res.*, 2011, Vol. 26, No. 17, PP. 2127-2141.
32. Y.-T. Lin, T.-W. Yeh, P.D. Dapkus. Mechanism of selective area growth of GaN nanorods by pulsed mode metalorganic chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 2012, Vol. 23, PP. 465601 (6 PP.).
33. A.G. Norman, T.-Y. Seong, I.T. Ferguson, G.R. Booker, B.A. Joyce. Structural studies of natural superlattices in group III-V alloy epitaxial layers. *Semicond Sci. Technol.* 1993, Vol. 8. No. 1S, PP. S9-S15.
34. J.G. Ekerdt, Y.-M. Sun, A. Szabo, G.J. Szulczewski, J.M. White. Role of surface chemistry in semiconductor thin film processing. *Chem. Rev.*, 1996, Vol. 96, PP. 1499-1517.
35. S.M. George, A.W. Ott, J.W. Klaus. Surface chemistry for atomic layer growth. *J. Phys. Chem.* 1996, Vol. 100, PP. 13121-13131.
36. T. Suntola. Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level. *Appl. Surf. Sci.* 1996. V. 100/101. P. 391-398.
37. H. Simka, B.G. Willis, I. Lengyel, K.F Jensen. Computational chemistry predictions of reaction processes in organometallic vapor phase epitaxy. *Prog. Crystal Growth and Charact. Mater.*, 1997, Vol. 35, No. 2-4, PP. 117-149.
38. Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications. Ed. by A. C. Jones and M. L. Hitchman. Royal Society of Chemistry, 2009, 573 PP.).
39. R. Iga, H. Sugiura, T. Yamada. Selective growth of III-V semiconductor compounds by laser-assisted epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, Vol. 8, No 6. PP. 1101-1111.
40. J.B. Mullin, D.J. Cole-Hamilton, S.J.C. Irvine, J.E. Hails, J. Giess and J.S. Gough. MOVPE of narrow and wide gap II-VI Compounds. *Journal of Crystal Growth.* 1990, 101, PP. 1-13.

ГЛАВА 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОСГЭ

Подробное описание термодинамических и кинетических факторов, оказывающих влияние на процессы роста ЭС при МОСГЭ, читатель может найти в ряде обзорных работ, например [1—6]. Здесь мы коснемся лишь наиболее важных из них, определяющих общие закономерности эпитаксиального роста.

Термодинамические факторы играют важную роль в процессах МОСГЭ, определяя движущую силу процесса эпитаксии и, в преобладающей мере, состав осаждаемых ЭС. В общем случае условия термодинамического равновесия предполагают равенство химических потенциалов компонентов в газовой ($\mu_{i(\text{газ})}$) и контактирующей с ней твердой фазе ($\mu_{i(\text{ТВ})}$). Для МОСГЭ, однако, характерны условия, далекие от термодинамического равновесия, поскольку значения $\mu_{i(\text{газ})}$ во входящей в реактор газовой фазе и $\mu_{i(\text{ТВ})}$ в наращиваемых ЭС обычно значительно различаются. Это обусловлено тем, что парциальные давления компонентов (p_i^v) в вводимой в реактор газовой смеси значительно превышают значения p_i^o , отвечающие равновесию с поверхностью роста при температуре эпитаксии. Отсутствие такого равенства вызывает стремление системы к установлению равновесия и обуславливает возникновение термодинамической силы, пропорциональной $\Delta\mu$. При $\Delta\mu = \mu_{(\text{газ})} - \mu_{(\text{ТВ})} > 0$ равновесие сдвигается в сторону образования твердой фазы.

Величина μ_i в газовой фазе, подаваемой в реактор, в приближении идеального газа определяется выражением:

$$\mu_{i(\text{газ})}^v = \mu_i^o_{(\text{газ})} + RT \ln p_i^v, \quad (2.1)$$

где μ_i^o — значение химического потенциала для чистого компонента i .

С учетом неидеальности твердой фазы для определения величины $\mu_{i(\text{ТВ})}$ используют соотношение:

$$\mu_{i(\text{ТВ})} = \mu_i^o_{(\text{ТВ})} + RT \ln a_i, \quad (2.2)$$

где a_i — активность компонента i , определяемая как произведение его концентрации (x_i) на коэффициент активности (γ_i), $\mu_i^o_{(\text{ТВ})}$ — стандартное значение химического потенциала при $a_i = 1$.

Свидетельством удаленности процесса МОСГЭ в целом от условий термодинамического равновесия является необратимость протекающих при эпитаксии химических процессов. Тем не менее часто полагают, что непосредственно на границе раздела газовой и твердой фаз существуют условия приближенные к термодинамическому равновесию. Такие предположения основываются на следующем. В процессе роста ЭС отток осаждаемых ком-

понентов в твердую фазу при кристаллизации приводит к возникновению градиента концентраций в газовой фазе в направлении к поверхности осаждения. В результате при малых скоростях роста ЭС и обычно используемых на практике температурах эпитаксии большая часть исходного пересыщения паров источников снимается в ходе их массопереноса к поверхности роста. При этом химический потенциал компонентов в газовой фазе изменяется от исходных значений $\mu_{i(\text{газ})}^0$ до значений, приблизительно отвечающих условию термодинамического равновесия на границе раздела с твердой фазой.

С учетом этого можно записать:

$$\mu_{i(\text{газ})}^s \approx \mu_{i(\text{тв})} \quad (2.3)$$

и

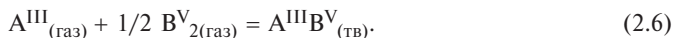
$$\mu_{i(\text{газ})}^s = \mu_{i(\text{газ})}^0 + RT \ln p_i^s, \quad (2.4)$$

где индекс «s» относится к состоянию газовой фазы у поверхности осаждения, p_i^s — парциальное давление компонента i в газовой смеси, близкое к равновесному значению в рассматриваемых условиях ($p_i^s \approx p_i^0$).

Таким образом, величину движущей силы для роста ЭС можно выразить в виде:

$$\Delta\mu_i = RT \ln (p_i^s/p_i^0) \approx RT \ln (p_i^s/p_i^0). \quad (2.5)$$

Реакцию образования $A^{III}B^V$ при взаимодействии МОС элемента A^{III} с гидридом элемента B^V можно записать (полагая, что эти источники полностью разлагаются в газовой фазе с образованием указанных элементов, при этом B^V образуется в виде 2-атомных молекул):



В этом случае движущая сила для роста ЭС выражается как

$$\Delta\mu \approx RT \ln \{p_{A^{III}} (p_{B^V})^{1/2}/p_{A^{III}}^0 (p_{B^V}^0)^{1/2}\}. \quad (2.7)$$

Здесь $p_{A^{III}}$, p_{B^V} и $p_{A^{III}}^0$, $p_{B^V}^0$ — текущие и равновесные значения парциального давления компонентов A^{III} и B^V соответственно.

При заданном количестве газа, подаваемого в реактор, величина исходного пересыщения паров реагентов в газовой фазе определяет максимальное количество осаждаемого вещества, которое может быть выделено в результате снятия пересыщения.

Необходимо отметить, что термодинамические факторы оказывают существенное влияние и на структурные особенности поверхности роста. Это проявляется в стремлении системы к уменьшению $\mu_{i(\text{тв})}$ и находит отражение в реконструкции ростовой поверхности в зависимости от конкретных условий эпитаксии (температуры, состава контактирующей газовой фазы). Подробнее эти вопросы отражены в разделе 6.

Таким образом, термодинамика позволяет оценивать движущую силу процесса МОСГЭ и, в первом приближении, состав получаемых ЭС, основываясь на допущении термодинамического равновесия на границе раздела газовой и твердой фаз. Возможности термодинамики, однако, ограничены рассмотрением равновесных состояний. С понижением температуры эпитаксии заметную роль в контроле состава и стехиометрии осаждаемых ЭС начи-

нают играть факторы, связанные с кинетикой процессов, протекающих как в газовой фазе, так и на поверхности кристаллизации.

Понимание кинетики процессов, определяющих, в первую очередь, скорость роста ЭС, важно для обеспечения требуемых геометрических характеристик формируемых эпитаксиальных структур. Следует отметить, что кинетические аспекты МОСГЭ наиболее сложны для изучения ввиду отмеченного выше многообразия процессов, сопровождающих эпитаксиальный рост.

Скорость роста ЭС зависит от температуры проведения процесса эпитаксии, давления в рабочем объеме реактора, величины подаваемых газовых потоков, природы и состава используемых источников — параметров, оказывающих влияние на скорость протекания физико-химических процессов, сопровождающих МОСГЭ. В зависимости от этих технологических параметров в большинстве практических случаев она может лимитироваться либо процессами массопереноса реагентов к поверхности роста, либо скоростью физико-химических процессов в объеме газовой фазы и на поверхности осаждения.

Лимитирующая стадия процесса может быть отражена схемой, иллюстрирующей возможные варианты изменения химического потенциала в процессе МОСГЭ (рис. 2.1).

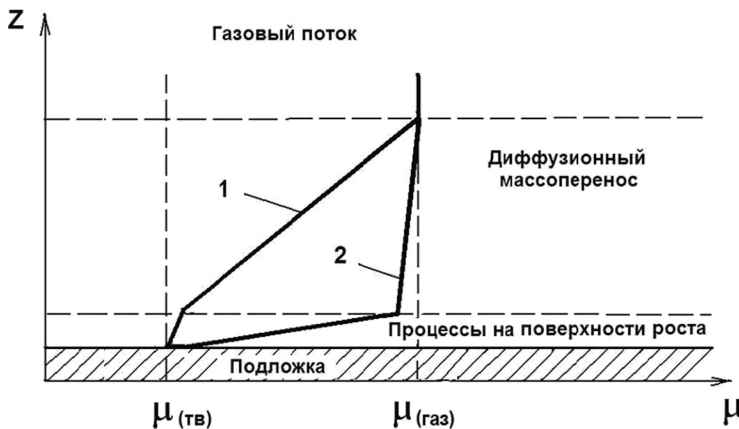


Рис. 2.1. Схема, иллюстрирующая изменение химического потенциала (μ) вблизи поверхности подложки (на основе данных [7])

Область наибольших изменений μ ($\Delta\mu = \mu_{(\text{газ})} - \mu_{(\text{ТВ})}$) определяет лимитирующую стадию МОСГЭ: вариант 1 отражает рост ЭС, лимитируемый массопереносом, вариант 2 — процессами на поверхности подложки.

Типичная зависимость скорости роста ЭС от температуры содержит три характерных участка (рис. 2.2).

На низкотемпературном участке 1 (область кинетических ограничений) скорость роста (f) ЭС лимитируется скоростью протекания химических реак-

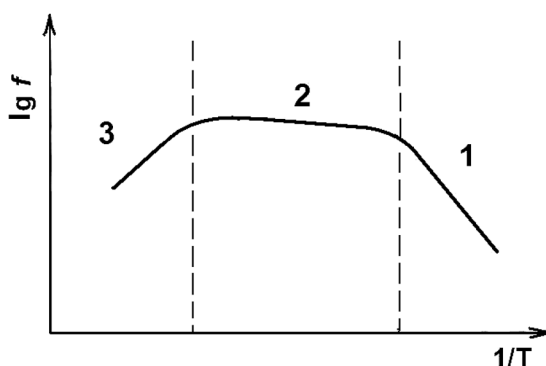


Рис. 2.2. Типичная температурная зависимость скорости роста эпитаксиальных слоев при МОСГЭ (комментарии к температурным областям 1—3 в тексте)

ций (гомогенных или гетерогенных), а также процессов, происходящих на поверхности роста (адсорбция и гетерогенный пиролиз молекул источников, диффузия адсорбированных атомов к энергетически выгодным позициям на поверхности роста, встраивание атомов в кристаллическую решетку). Как уже отмечалось, факторы, связанные с кинетикой процессов, протекающих как в газовой фазе, так и на поверхности кристаллизации при относительно низких температурах МОСГЭ, оказывают заметное влияние также на контроль состава и стехиометрии осаждаемых ЭС. Информация о кинетике химических реакций необходима для получения данных о составе и концентрации продуктов, поступающих к поверхности роста и определяющих последующие поверхностные процессы, и служит основой для разработки соответствующих моделей эпитаксиального процесса.

Скорость химических реакций зависит от их типа и характера. Механизмы и кинетические аспекты реакций химического взаимодействия при МОСГЭ подробно рассмотрены в обзорных работах [1, 8]. Общие вопросы химической кинетики рассматриваются в соответствующей физико-химической литературе (например, [9]). Кратко отметим основные моменты.

Участвующие в процессах МОСГЭ химические реакции делятся на мономолекулярные (реакции пиролиза источников) и бимолекулярные (реакции взаимодействия между источниками или между продуктами их распада). Как гомогенные, так и гетерогенные реакции могут протекать последовательно через несколько элементарных стадий. В этом случае весь процесс в целом лучше характеризует порядок реакции — формальный показатель при концентрации реагентов. Например, мономолекулярная гомогенная реакция пиролиза МОС-источника может протекать в две стадии: 1 — активация молекулы благодаря столкновениям с другими молекулами в газовой фазе, и 2 — последующее разложение. При низком давлении в реакционной камере частота столкновений мала и большинство возбужденных молекул будет распадаться до того, как произойдут новые столкновения. В этом случае скорость

реакции определяется скоростью протекания первой стадии, т. е. зависит от числа столкновений молекул, которое пропорционально квадрату концентрации. При высоких давлениях в реакторе частота столкновений и, соответственно, скорость протекания первой стадии велика. Тогда скорость суммарной реакции будет зависеть от скорости распада возбужденных молекул, т. е. будет пропорциональна концентрации в первой степени. В результате при больших давлениях рассматриваемая реакция имеет первый порядок, а при малых давлениях — второй.

Скорость реакции первого порядка определяется выражением

$$f = -dC/d\tau = kC, \quad (2.8)$$

где k — константа скорости реакции.

После разделения переменных и интегрирования в пределах от $\tau = 0$ до $\tau = \tau$ из (2.8) следует

$$k = [\ln(C_0/C)]/\tau \quad (2.9)$$

и

$$C = C_0 e^{-k\tau}, \quad (2.10)$$

где C_0 — исходная концентрация реагента.

Таким образом, в этом случае концентрация исходного вещества экспоненциально уменьшается со временем. Часто при характеристике кинетики пиролиза источников, используемых при МОСГЭ, пользуются величиной $\tau_{1/2}$ — времени, необходимого для разложения половины от общего количества молекул исходного вещества. Для реакций первого порядка $\tau_{1/2}$ не зависит от исходной концентрации: при $C = C_0/2$ величина $\tau_{1/2} = (1/k)\ln 2$.

Для реакций второго порядка при одинаковой концентрации взаимодействующих реагентов кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dC/d\tau = kC^2, \quad (2.11)$$

из которого можно получить:

$$k = [(1/C) - (1/C_0)]/\tau. \quad (2.12)$$

Из (2.12) видно, что для реакций второго порядка зависимость между величинами $1/C$ и τ имеет линейный характер. Величина $\tau_{1/2}$ в этом случае зависит от исходной концентрации реагентов: $\tau_{1/2} = 1/(k C_0)$.

Если исходные концентрации реагирующих веществ различаются, то скорость реакции выражается уравнением

$$dC/d\tau = k(C_{01} - C_1)(C_{02} - C_2), \quad (2.13)$$

где C_{01} и C_{02} — исходные концентрации реагентов, C_1 и C_2 — концентрации, соответствующие количеству реагентов, прореагировавших к моменту времени τ в единице объема реактора. Интегрирование этого уравнения в пределах от $C_1(C_2) = 0$ при $\tau = 0$ до $C_1(C_2)$ при $\tau = \tau$ приводит к выражению для константы скорости реакции в виде

$$k = [(C_{01} - C_{02})/\tau] \ln[C_{02}(C_{01} - C_1)/C_{01}(C_{02} - C_2)]. \quad (2.14)$$

В реальных условиях при МОСГЭ, как правило, одновременно протекает целый ряд параллельных и последовательных химических реакций. Анализ кинетики процессов химического взаимодействия в этом случае существенно усложняется.

Пиролиз источников часто происходит в несколько последовательных стадий, когда продукт предыдущей стадии становится исходным веществом для последующей. В таком случае кинетика пиролиза определяется наиболее медленной стадией. Так, для последовательной реакции



при $k_1 \ll k_2$ скорость пиролиза ограничивается первой стадией, а при $k_1 \gg k_2$ — второй.

Процессы химического взаимодействия исходных реагентов и промежуточных продуктов их пиролиза часто протекают по параллельным схемам:



В этом случае отношение скоростей параллельных реакций постоянно:

$$k_1/k_2 = (dC_{A-B}/d\tau)/(dC_{A-C}/d\tau), \quad (2.17)$$

где C_{A-B} и C_{A-C} — концентрации реагента А, превращенного в В и С, соответственно.

Скорость химических реакций существенно возрастает с повышением температуры. Температурная зависимость константы скорости описывается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (2.18)$$

где E_a — энергия активации реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Предэкспоненциальный множитель А (фактор частоты столкновений молекул реагирующих веществ) в принципе может быть вычислен на основе теории переходного состояния [9]. С учетом стерического фактора $e^{S_a/R}$ (фактора вероятности) величину k можно выразить в виде

$$k = Z e^{S_a/R} e^{-E_a/RT}, \quad (2.19)$$

где Z — коэффициент пропорциональности (для бимолекулярных реакций равный числу столкновений частиц в единице объема за единицу времени), S_a — энтропия активации.

Из (2.19) очевидно, что скорость газофазных реакций возрастает с ростом параметров, определяющих частоту столкновений молекул в газовой фазе — температуры и давления в реакторе. Температурный диапазон пиролиза большинства источников, используемых при МОСГЭ, весьма узок. Для мономолекулярных реакций (например, реакций пиролиза, часто протекающих через стадию активации исходных молекул) величина k при низких давлениях прямо пропорциональна давлению. Причем для молекул малого размера (таких, как гидридные источники элементов V^V — PH_3 , AsH_3), которые труднее активировать путем столкновений, такая зависимость сохраня-

ется вплоть до атмосферного давления [8]. При пониженном давлении в реакторе возрастает роль процессов, протекающих на поверхности роста. Более подробно они рассмотрены в разделе 6.

Рост, лимитированный скоростью реакций, занимает в большинстве случаев относительно небольшой интервал температур. Очевидно, что для поддержания постоянства скорости роста ЭС при работе в этом интервале (область 1, рис. 2.2) необходимо, в первую очередь, обеспечить минимальные колебания температуры в рабочей зоне реактора. В связи с этим возникают проблемы поддержания однородности толщины получаемых ЭС. Кроме того, использование низкотемпературных режимов эпитаксии, отвечающих этой области, чревато ухудшением структурного совершенства осаждаемых слоев из-за снижения диффузионной подвижности адсорбированных атомов на поверхности роста. Поэтому нижний допустимый предел используемых температур ограничивается кинетикой процессов, протекающих на поверхности роста, и определяется возможностью монокристаллического роста.

Следует заметить, что границы между указанными на рис. 2.2 областями не являются резкими, поскольку на соответствующих им температурных участках действуют смешанные лимитирующие факторы. [8]. Так, определение энергии активации кинетического процесса на температурном участке 1 по наклону кривой (рис. 2.2) может быть не вполне корректным, поскольку определенный вклад на этом участке вносит и массоперенос. Кроме того, скорость роста ЭС зависит от концентрации реагентов, которая тоже может меняться с изменением температуры в зависимости от степени пиролиза источников [10].

Обычно процессы МОСГЭ проводят в более высокотемпературной области, в которой процессы, определяющие кинетику эпитаксии на участке 1, протекают значительно быстрее, чем происходит поставка реагентов из объема газовой фазы к подложке. В этом случае лимитирующим фактором становится скорость массопереноса компонентов к поверхности роста (рис. 2.2, область 2). В условиях ламинарных газовых потоков в реакторе массоперенос осуществляется в основном диффузией компонентов осаждаемого вещества через пограничный слой, вследствие чего область 2 называют обычно областью диффузионных ограничений. Диффузионный массоперенос вызывается градиентами концентраций осаждаемых компонентов в газовой фазе, или точнее — градиентами химических потенциалов (рис. 2.1). Поскольку температурная зависимость коэффициентов диффузии в газовой фазе слаба, то скорость роста ЭС в области 2 практически не зависит от температуры. Это существенно облегчает контролируемое получение однородных ЭС, поэтому на практике в большинстве случаев МОСГЭ осуществляют при температурах, отвечающих указанной области. Она обычно охватывает температурный диапазон в несколько сот градусов. Для большинства соединений $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе, за исключением ЭС нитридов, которые выращиваются при более высоких температурах (раздел 9.3.1.), оптимальная температура роста ЭС находится в диапазоне 500–800 °С [1, 11]. Для роста ЭС соединений $A^{II}B^VI$ используют более низкие температуры [12] (см. раздел 10).

Для многих используемых при росте ЭС $A^{III}B^V$ МОС-источников достаточно полное термическое разложение достигается при $T \approx 500$ °С, и для них эта температура может считаться условной границей между областями 1 и 2.

При повышенных температурах процесса (рис. 2.2, область 3) скорость роста ЭС обычно падает вследствие обеднения газовой смеси компонентами осаждаемого материала из-за преждевременного пиролиза источников и осаждения образующихся продуктов пиролиза на стенках реактора. Вероятность подобных процессов при повышенных температурах возрастает также с увеличением парциального давления источников. Дополнительной причиной снижения f может быть возрастание десорбции с поверхности роста. Таким образом, как повышение вероятности термического разложения источников до достижения ими рабочей области реактора, так и возможность нарушения состава ЭС в результате испарения летучих компонентов ограничивают верхнюю границу технологически приемлемого температурного интервала.

Как уже отмечалось, к числу важнейших параметров процесса, используемых для роста ЭС с заданными характеристиками, наряду с температурой эпитаксии, относятся давление в реакторе и отношение концентраций компонентов осаждаемого вещества в газовой фазе.

Часто процессы МОСГЭ проводят при пониженном ($P \approx 10^3 - 10^4$ Па) давлении газа в рабочем реакторе [1]. Такие условия способствуют ускорению диффузионного переноса реагентов к поверхности роста и снижают вероятность столкновений молекул реагентов в газовой фазе, способных привести к преждевременному протеканию гомогенных химических реакций и, как следствие, к локальным неоднородностям газовой фазы.

При росте ЭС $A^{III}B^V$ обычно поддерживается высокое мольное отношение источников A^{III}/B^V в газовой фазе, необходимое для компенсации уноса десорбируемых с поверхности растущего слоя атомов летучего компонента B^V . Скорость роста ЭС в этом случае контролируется подачей источников A^{III} [1].

В табл. 2.1 приведены характерные условия МОСГЭ ряда полупроводниковых структур на основе полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$.

Таблица 2.1. Типичные параметры МОСГЭ при росте ЭС широко используемых полупроводниковых структур на основе $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [11, 12]

ЭС	Подложка	Температура, °С	Мольное отношение источников V/III или VI/II в подаваемом газовом потоке
AlGaAs	GaAs	700—750	50—100
InGaAs	GaAs	600—650	50—100
InGaAlP	GaAs	700—750	200
InGaAsP	InP	600—650	200
InGaAs	InP	600—650	200
HgCdTe	GaAs	350—400	0,5
ZnSSe	GaAs	420—550	1,5—10

Таким образом, даже краткое рассмотрение факторов, определяющих особенности процесса МОСГЭ, показывает, что их учет при выборе условий проведения технологического процесса играет ключевую роль в достижении требуемых характеристик получаемых ЭС. Далее основные из них будут рассмотрены несколько подробнее.

Литература

1. G.B. Stringfellow. Organometallic vapor-phase epitaxy: Theory and practice (2nd Edition). Academic Press, New York, 1999, 572 PP.
2. Handbook of chemical vapor deposition. Principles, Technology, and Applications. Ed. by H. O. Pierson. — 2nd ed. Noyes Publications, NY, 1999, 505 PP.
3. T.F. Kuech. Metal-organic vapor phase epitaxy of compound semiconductors. Materials science reports 1987, No. 2, PP. 1-49.
4. K.F. Jensen. Transport phenomena and chemical reaction issues in OMVPE of compound semiconductors. J. Cryst. Growth, 1989, Vol. 98, PP. 148-166.
5. G.B. Stringfellow. Fundamental aspects of organometallic vapor phase epitaxy. Mater. Sci. Eng., 2001, B8, PP. 797-116.
6. Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications. Eds. A.C. Jones and M.L. Hitchman. Royal Soc. Chem., 2009, 573 PP.
7. U.W. Pohl. Methods of Epitaxy (*in* Epitaxy of Semiconductors. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013), PP. 275-313.
8. T.F. Kuech. Metal organic vapor phase epitaxy chemical kinetics. *In* Handbook of crystal growth thin films and epitaxy (2nd Edition), 2015. Part B. Materials, processes and technology, PP. 869-907.
9. А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. М., Металлургия, 1987, 688 с.
10. A.C. Jones, M.L. Hitchman. Overview of chemical vapour deposition. (в книге Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications. Eds. A.C. Jones and M.L. Hitchman. Royal Soc. Chem., 2009, 573 PP.), PP. 1-36.
11. J.L. Zilko. Metal organic chemical vapor deposition: technology and equipment (в книге Handbook of thin-film deposition processes and techniques. Ed. by K.Seshan. — 2nd ed. Noyes Publications, NY, 2002, 650 PP.), PP. 151-203.
12. S.J.C. Irvine, A. Stafford, M.U. Ahmed, P. Prete, R. Berrigan. MOVPE of II-VI materials. Prog. Crystal Growth and Charact. 1997, Vol. 35. PP. 177-206.

ГЛАВА 3

МАССОПЕРЕНОС

Условия массопереноса в реакторах МОСГЭ оказывают значительное влияние на кинетику эпитаксиального роста, а также на однородность характеристик ЭС и резкость формируемых гетерограниц. Общие закономерности процессов переноса описаны в ряде монографий (например, [1–3]).

Газовые потоки в реакционных камерах технологических установок МОСГЭ, как правило, несут сложный характер, определяемый как конструктивными особенностями реактора, так и условиями проведения процесса эпитаксии. Ламинарный характер потоков является наиболее предпочтительным для контролируемого роста ЭС. Однако в зависимости от конкретных условий проведения процесса в газовом потоке могут развиваться явления как вынужденной, так и естественной конвекции, нарушающие условия однородности осаждения ЭС. В значительной мере развитие этих потоков зависит от геометрической конфигурации реактора, общего давления газов в нем, скорости подачи газов и их теплофизических характеристик, величины температурных и концентрационных градиентов в рабочем объеме реактора.

Так, температурные градиенты в объеме реактора вызывают градиенты плотности, способные под действием сил гравитации привести к развитию естественной конвекции. Например, в горизонтальных реакторах резкий нагрев газа при достижении горячей зоны, где расположены подожки, может приводить к образованию восходящих потоков, которые, охлаждаясь на холодных стенках реактора, при дальнейшем движении приобретают нисходящий характер. Результатом является развитие так называемой «плавающей конвекции», которая может играть значительную роль и в вертикальных реакторах [4].

Опосредованное влияние на особенности массопереноса может оказывать протекание в реакторе химических реакций с образованием промежуточных продуктов, вызывающее локальные изменения состава и плотности газовой смеси и изменяющие ее теплофизические характеристики [5]. Подобные эффекты могут возникать также при росте многослойных структур, когда переключаются газовые потоки различного состава и плотности [6, 7].

Образование подобных неконтролируемых потоков отрицательно сказывается на однородности свойств формируемых ЭС. В зависимости от преобладающей лимитирующей стадии процесса основными причинами нарушения однородности могут быть неравномерность условий массопереноса и/или колебания температуры у поверхности роста.

Для оценки характера массопереноса в реакторе МОСГЭ используют классические подходы, основанные на критериях подобия. В гидро- и газодинамике важнейшими критериями подобия являются безразмерные числа, составленные из физических параметров, которые определяют рассматриваемые

мые явления [8]. Ряд из них, применяемых при рассмотрении процессов переноса, приведен в приложении к данному разделу.

Анализ процессов массопереноса при МОСГЭ с учетом критериев подобия содержится в [9]. Для оценки вероятности возникновения вынужденных конвективных потоков используется критерий Рейнольдса (Re), при превышении которым критического значения $Re_{кр.}$ происходит переход от ламинарного характера течения к конвективному. Критерии Релея (Ra) и Грасгофа (Gr) применяют для оценки естественной конвекции: при больших числах Ra и Gr возникают всплывающие течения, вызванные термическими или концентрационными градиентами соответственно. Эти критерии изменяются линейно с указанными градиентами и в значительной степени зависят от высоты рабочего объема реактора. С ее уменьшением вероятность образования естественных конвективных потоков существенно снижается. Развитие в газовых потоках периодических во времени поперечных и продольных течений и завихрений зависит от конструктивных особенностей реактора и определяется относительными и абсолютными значениями критериев Re и Ra . Вынужденная конвекция преобладает при больших значениях Re и малых Ra . При превышении критерием Ra критического значения ($Ra_c = 1708$) могут дополнительно возникать естественные конвективные потоки в виде поперечных (при малых величинах Re), либо продольных (при больших Re) завихрений. При промежуточных значениях Re могут наблюдаться совместные продольные и поперечные завихрения [10]. Еще более сложный характер течение газа может приобретать при образовании так называемых возвратных потоков [11, 12], вызванных температурным расширением газа. Помимо указанных критериев подобия, при анализе массо- и теплопереноса в реакторах МОСГЭ принимается во внимание и ряд дополнительных критериев. Их значения, характерные для условий МОСГЭ, приведены в табл. 3.1, а физический смысл критериев и входящие в них физические величины даны в приложении к данному разделу.

Таблица 3.1. Типичные для условий МОСГЭ значения критериев подобия [8]

Критерий	Значение	Критерий	Значение
Re	$10^{-1}—10^2$	Gr_T	$1—10^5$
Ra_T	$1—10^5$	Gr_c	$1—10^2$
Ra_c	$1—10^2$	Pe_T	$10^{-1}—10^2$
M	$<10^{-2}$	Pe_M	$10^{-1}—10^3$
Kn	$<10^{-2}$	Da_T	$10^{-3}—10^3$
Sc	$1—10$	Da_{II}	$10^{-3}—10^3$
Pr	0,7		

Роль дополнительных критериев подобия рассмотрена в [9]. Малые величины критерия Маха ($M < 10^{-2}$) указывают на то, что газ может рассматриваться как несжимаемая среда (за исключением расширения газа при повы-

шении температуры). При значениях критерия Кнудсена $Kn \ll 0,01$ в моделировании газовых потоков может применяться приближение континуума. Числа Прандтля (Pr) и Шмидта (Sc) связаны с вязкостью газовой среды и характеризуют относительное влияние вязкости на процессы переноса теплоты теплопроводностью (Pr) и переноса вещества диффузией (Sc). Числа Пекле (Pe) характеризуют относительный вклад конвекции и диффузии в тепло и массоперенос. При малых значениях Pe ($Pe \ll 0,01$) преобладает диффузия, с повышением величины Pe ($Pe > 10$) начинает преобладать конвекция. Числа Дамкхелера указывают на лимитирующую стадию процесса. При больших значениях Da_n и Da_r рост ЭС контролируется массопереносом к поверхности, при малых значениях этих критериев — кинетикой поверхностных процессов в первом случае (Da_n) и газофазными реакциями во втором (Da_r).

Из приведенных в табл. 3.1 данных видно, что при обычно используемых при МОСГЭ условиях величины критериев Рейнольдса и Грасгофа (Gr_T , связанного с наличием температурных градиентов в рабочей зоне) относительно малы ($Re \leq 10^2$, $Gr_T \leq 10^5$), что предопределяет в основном ламинарный характер газовых потоков. В этом случае профиль скорости потока изменяется по ходу движения газа до достижения стационарного состояния (рис. 3.1), а вблизи поверхности осаждения образуется пограничный слой, скорость потока в котором снижается до нуля на границе с указанной поверхностью.

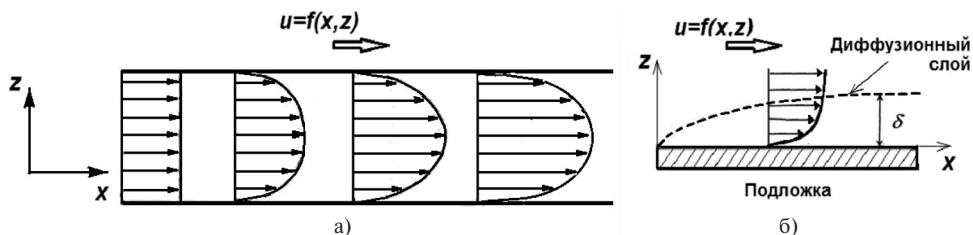


Рис. 3.1. Эволюция профиля скорости ламинарного газового потока при движении по горизонтальному реактору (а) и образовании диффузионного слоя у поверхности подложки (б)

За толщину пограничного слоя (δ) принимают расстояние от поверхности роста, на котором скорость газового потока v , благодаря силам трения равная нулю на границе с поверхностью, практически сравнивается со скоростью газового потока в объеме реактора. Она зависит главным образом от числа Рейнольдса и при малых значениях Re , характерных для МОСГЭ (табл. 3.1), пропорциональна $Re^{-1/2}$ [2].

В результате термического разложения источников в горячей зоне вблизи подложки (либо на ее поверхности) и последующего осаждения продуктов пиролиза на поверхности роста в газовой фазе развиваются концентрационные градиенты. Возникающее различие парциальных давлений реагентов в объеме газовой фазы (p_i^v) и у поверхности роста (p_i^s) стимулирует возник-

новение в пограничном слое газа диффузии, направленной к поверхности подложки. Поэтому часто пограничный слой называют диффузионным, и в большинстве случаев именно диффузия через него является наиболее медленным процессом, определяющим скорость роста ЭС.

Для диффузионного пограничного слоя величина δ может быть выражена пропорциональностью [4]:

$$\delta \sim (D_i/v)^{1/2}, \quad (3.1)$$

где D_i и v — коэффициент диффузии реагента i в газовой фазе и скорость газового потока в горизонтальном реакторе соответственно.

Следует отметить, что при проведении процессов в условиях пониженного давления газа в реакторе и малых скоростей газового потока толщина пограничного слоя, через который осуществляется диффузионный массоперенос к поверхности роста, может расширяться практически на всю высоту реактора.

Пренебрегая возможным незначительным вкладом термодиффузии, диффузионный поток i -го компонента к поверхности роста в одномерном случае можно выразить [4, 9]:

$$J_i = D_i(p_i^v - p_i^s)/(RT \delta), \quad (3.2)$$

где p_i^v и p_i^s — парциальное давление i -го компонента в объеме газовой фазы и у поверхности роста, соответственно; R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

При обычно используемых низких концентрациях реагентов в газовой фазе величина D_i относительно мало зависит от температуры и обратно пропорциональна общему давлению газа (p) в реакторе (при комнатной температуре и атмосферном давлении для МОС-источников A^{III} характерны значения $D_i \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$ [4]). В этих условиях скорость роста ЭС в значительной мере управляется скоростью газового потока v и величиной парциального давления p_i^v . Как видно из (3.2), увеличение p_i^v в исходной газовой фазе, при прочих равных условиях, приводит к возрастанию потока реагентов к поверхности осаждения и, как следствие, к увеличению скорости роста (f) ЭС.

С учетом (3.1) и обратно пропорциональной зависимости коэффициента диффузии в газовой фазе к общему давлению газа (p) в реакторе скорость роста ЭС можно выразить, как

$$f \sim p_i^v (v/p)^{1/2}. \quad (3.3)$$

В случае МОСГЭ $A^{III}V^V$, когда процесс эпитаксии обычно лимитируется поставкой источника элемента A^{III} , соответствующее выражение для скорости роста ЭС запишется [4]:

$$f = K p_A^{III} (v/p)^{1/2}, \quad (3.4)$$

где K — константа, определяемая конкретными условиями процесса; p_A^{III} — парциальное давление источника элемента A^{III} .

Из (3.1) и (3.3) следует, что для заданной газовой смеси увеличение скорости газового потока в реакторе приводит к ускорению поставки реагентов к поверхности роста за счет уменьшения δ и, таким образом, способствует

увеличению скорости роста ЭС. Следует, однако, иметь в виду, что данное утверждение справедливо лишь в том случае, когда скорость пиролиза газовых источников за время протекания газового потока над поверхностью роста не является лимитирующим фактором.

Толщина пограничного слоя при движении газового потока в горизонтальном реакторе может быть описана соотношением [13]:

$$\delta = (x/Re)^{1/2}, \quad (3.5)$$

или

$$\delta = (xv/\nu)^{1/2}, \quad (3.6)$$

где x — координата в направлении движения газового потока, ν — коэффициент кинематической вязкости газа.

Из (3.6) видно, что δ увеличивается в направлении движения газового потока и возрастает с уменьшением его скорости.

Следствием утолщения пограничного слоя в направлении движения газового потока является замедление поставки компонентов осаждаемого вещества к областям поверхности подложки, удаленным от входа в реактор. Это вызывает соответствующее снижение скорости роста ЭС в этих областях (рис. 3.2 а, б). Поэтому для обеспечения однородности осаждения слоев принимают специальные меры. Например, в горизонтальных реакторах используют наклонный пьедестал для подложек (рис. 3.2 в, г). Увеличение скорости потока газа по ходу его движения за счет сужения свободного сечения реактора способствует как выравниванию толщины пограничного слоя в соответствии с (3.6), так и компенсации обеднения газового потока реагентами по мере его движения вдоль поверхности подложки. Другой способ повышения однородности ЭС — вращение подложкодержателей (рис. 3.3).

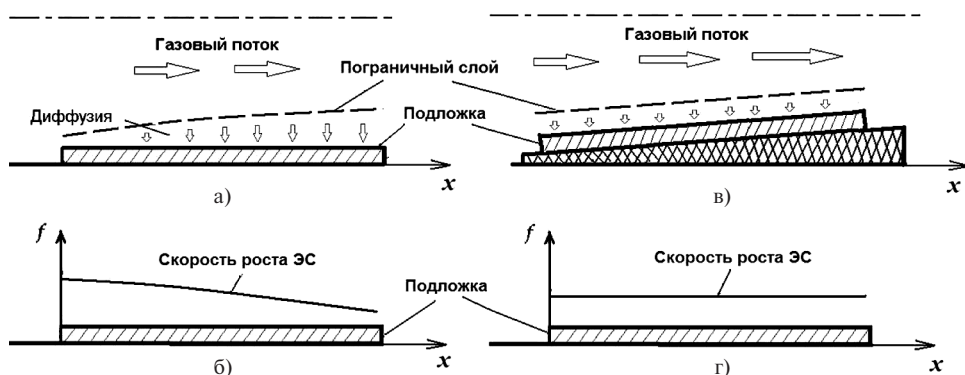


Рис. 3.2. Схема, иллюстрирующая изменение толщины пограничного слоя по ходу движения газового потока в горизонтальном реакторе (а, в) и соответствующее изменение скорости роста ЭС (б, г)

Вращение подложкодержателей является основным способом поддержания постоянства величины δ в вертикальных реакторах (рис 3.3 б). Возникающие при вращении подложек центробежные силы при соответствующем

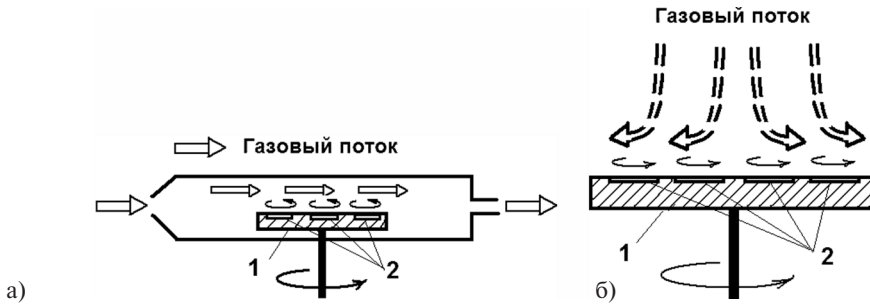


Рис. 3.3. Использование вращающихся подложкодержателей (1) в горизонтальном (а) и вертикальном (б) реакторе; 2 — подложки

подборе режимов позволяют обеспечить равномерное обтекание газовыми потоками поверхности роста (рис. 3.4).

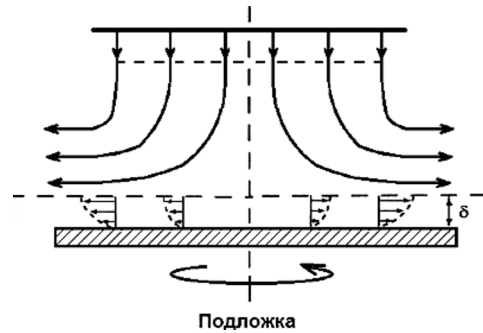


Рис. 3.4. Схема, иллюстрирующая характер газовых потоков в вертикальном реакторе с вращающимся подложкодержателем

В этом случае толщина пограничного слоя может быть выражена соотношением [4]:

$$\delta \approx (v/\omega)^{1/2}, \quad (3.7)$$

где ω — угловая скорость вращения подложки.

Когда скорость диффузии реагентов через пограничный слой превышает скорость их термического разложения, заметное влияние на скорость роста ЭС могут оказывать каталитические эффекты на поверхности, облегчающие пиролиз источников. Как уже отмечалось, лимитирующее влияние поверхностной кинетики может быть преодолено повышением температуры подложки. Однако использование чрезмерно высоких температур может стать причиной протекания нежелательных побочных процессов гомогенного разложения и взаимодействия газовых источников в реакторе до достижения ими поверхности подложки. При этом возрастает также десорбция реагентов с поверхности осаждения, что в совокупности приводит к снижению скорости роста ЭС. Следует отметить, однако, что в некоторых случаях при высоких температурах может наблюдаться увеличение f , которое связывают с вовлечением в процесс осаждения ранее образовавшихся в реакторе относительно устойчивых аддуктов [14].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 3.2. Основные критерии подобия, используемые при анализе процессов тепло- и массопереноса в гидрогазодинамике [8, 15–17]

Критерий	Выражение	Физический смысл
Рейнольдса (Re)	$Re = \rho \cdot v \cdot l / \mu = v \cdot l / \nu$	Характеризует отношение сил инерции в потоке к силам вязкости
Рэля (Ra)	$Ra_T = g \cdot \beta_T \cdot l^3 \cdot \Delta T / \nu \cdot \chi$ $Ra_C = g \cdot \beta_C \cdot l^3 \cdot \Delta C / D \cdot \chi$ (Ra = GrPr)	Характеризует поведение газа в поле гравитации под воздействием градиента температуры (Ra_T) или концентраций компонентов (Ra_C)
Маха (M)	$M = v/a$	Характеризует меру влияния сжимаемости среды в потоке, движущемся с данной скоростью, на его поведение.
Кнудсена (Kn)	$Kn = \lambda_c / l$ (Kn = $M(\gamma \cdot \pi / 2)^{0,5} / Re$)	Характеризует степень разреженности газового потока.
Прандтля (Pr)	$Pr = \nu / \chi =$ $= \mu \cdot C_p / \lambda = Pe / Re$	Характеризует соотношение между интенсивностями молекулярного переноса количества движения и переноса теплоты теплопроводностью.
Грасгофа (Gr)	$Gr_T = g \cdot \beta_T \cdot l^3 \cdot \Delta T / \nu^2$ $Gr_C = g \cdot \beta_C \cdot l^3 \cdot \Delta C / \nu^2$	Характеризует отношение подъемной силы, возникающей в поле гравитации из-за неравномерного распределения плотности газа в неоднородном поле температур (Gr_T) или состава (Gr_C) к вязкости газовой среды.
Пекле (Pe)	$Pe_T = v \cdot l / \chi = RePr$ $Pe_M = v \cdot l / D = RaSc$	Характеризует соотношение между конвективным и диффузионным процессами переноса тепла (Pe_T) или массы (Pe_M) в потоке газа.
Число Дамкхелера (Da)	$Da^* = t_{физ} / t_{хим}$	Характеризует отношение скорости течения химической реакции к скорости других процессов, происходящих в системе.
Число Шмидта (Sc)	$Sc = \nu / D$	Характеризует относительную роль молекулярных процессов переноса количества движения (импульса) и переноса массы частиц диффузией.

* Применительно к МОСГЭ числа Da и указанные времена можно отдельно отнести к процессам, протекающим в объеме газовой фазы (Da_T) и на поверхности кристаллизации ($Da_{п}$). В первом случае величина $t_{физ}$ характеризует время массопереноса, определяемое отношением l/v , во втором — время массопереноса, определяемое скоростью диффузии частиц к поверхности кристаллизации; $t_{хим}$ — характерное время химической реакции в гомогенных или гетерогенных условиях.

Таблица 3.3. Физические величины, входящие в критерии подобия

Обозначение	Размерность	Физический смысл
v	м/с	Скорость газового потока
l	м	Характерный размер потока
ν	м ² /с	Коэффициент кинематической вязкости
ρ	кг/м ³	Плотность газовой среды
μ	кг/мс	Коэффициент динамической вязкости
a	м/с	Скорость распространения звука в потоке
λ_c	м	Средняя длина свободного пробега молекул в газе
γ		Отношение удельных теплоемкостей газа при постоянном давлении и объеме соответственно
χ	м ² /с	Коэффициент температуропроводности среды
C_p	Дж/кгК	Удельная теплоемкость среды при постоянном давлении
λ	Дж/мсК	Коэффициент теплопроводности
G	м/с ²	Ускорение свободного падения
ΔT и ΔC	К и кг/м ³	Разность температур и разность концентраций между разными областями газа соответственно
β_T и β_C	К ⁻¹ и кг/м ³	Коэффициенты теплового и концентрационного расширения газа
D	м ² /с	Коэффициент диффузии
$t_{\text{физ}}^*$	с	Характерное время физического процесса
$t_{\text{хим}}$	с	Характерное время химической реакции (время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается в e раз)

Литература

1. Г.А. Остроумов. Свободная тепловая конвекция в условиях внутренней задачи. М.-Л., Гостехиздат, 1952, 286 с.
2. Л.Д., Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: «Наука», 736 с.
3. Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий, А.А. Непомнящий. Устойчивость конвективных течений. М.: «Наука», 1989, 320 с.
4. G.B. Stringfellow. Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice (2nd Edition). Academic Press, New York, 1999, 572 PP.
5. D.E. Rosner Transport processes in chemically reacting flow systems: Butterworth Series in Chemical Engineering London, 1986, 570 PP.
6. S.C. Palmateer, S.H. Groves, C.A. Wang, D.W. Weyburne, R.A. Brown. Use of flow visualization and tracer gas studies for designing an InP/InGaAsP OMVPE reactor. J. Cryst. Growth 1987, Vol. 83, PP. 202-209.
7. S. Patnaik, R.A. Brown, C. Wang. Hydrodynamic dispersion in rotating-disk OMVPE reactors: Numerical simulation and experimental measurements. J. Cryst. Growth, 1989, Vol. 96, PP. 153-174.

8. В.Н. Колодежнов. Безразмерные комплексы и критерии подобия в гидроаэромеханике. Справочник. Изд-во ВГПУ, 2011, 580 с.
9. K.F. Jensen. Transport phenomena and chemical reaction issues in OMVPE of compound semiconductors. *J. Cryst. Growth*, 1989, Vol. 98, PP. 148-166.
10. С.К.-Cheng, J. Ouazzani, F. Rosenberger. Mixed convection between horizontal plates-II. Fully developed flow. *Intern. J. Heat Mass Transfer*, 1987, Vol. 30, PP. 1655-1662.
11. L.J. Giling. Gas flow patterns in horizontal epitaxial reactor cells observed by interference holography. *J. Electrochem. Soc.* 1982, Vol. 129, PP. 634-644.
12. C.V. Ovdorp, M.R. Leys. On the factors impairing the compositional transition abruptness in heterojunctions grown by vapour-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 1987, Vol. 84, PP. 271-288.
13. Handbook of chemical vapor deposition. Principles, Technology, and Applications. Ed. by H.O. Pierson. — 2nd ed. Noyes Publications, NY, 1999, 505 PP.
14. M. Behet, R. Hovel, A. Kohl, A.M. Kьsters, B. Opitz, K. Heime. MOVPE growth of III-V compounds for optoelectronic and electronic applications. *Microelectronics Journal*, 1996, Vol. 27, PP. 297-334.
15. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 8-е.: М: Химия, 1971, 759 с.
16. В.В. Кафаров. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 3-е изд. 1979, 439 с.
17. С. Патанкар. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М., Энергоатомиздат, 1984, 154 с.

ГЛАВА 4

ИСТОЧНИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭС $A^{III}B^V$ И $A^{II}B^{VI}$

К используемым при МОСГЭ источникам (прекурсорам) в общем случае предъявляется ряд требований, которые в идеале сводятся к следующему [1—6].

- Обязательным требованием является высокая степень чистоты источника. Источники должны быть легко синтезируемы и эффективно очищаемы, особенно по примесям, которые могут проявлять электрическую активность в ЭС.
- Источники должны обладать достаточной устойчивостью для возможности длительного хранения в обычных условиях и исключения неконтролируемого обеднения подаваемой газовой смеси в результате преждевременного пиролиза (например, в процессе испарения в барботере или в реакторе технологической установки до достижения рабочей зоны).
- Для обеспечения необходимой и контролируемой скорости роста ЭС предпочтительно, чтобы источники были жидкими и обладали приемлемой для удобства подачи в реактор упругостью пара ($6,5 \div 9,2 \cdot 10^3$ Па) при комнатной температуре. При этом температура испарения источника должна быть значительно ниже температуры его пиролиза.
- Температура пиролиза выбираемых источников должна быть согласована с температурой эпитаксиального роста — источник должен эффективно разлагаться при температуре эпитаксии.
- Желательно, чтобы термическое разложение источника не приводило к образованию продуктов, способных вызвать загрязнение ЭС (в частности, при пиролизе используемых МОС должна обеспечиваться минимизация загрязнения осаждаемых ЭС углеродом).
- При росте ЭС сложного состава используемые источники должны быть хорошо совместимы. Желательно при этом, чтобы они не вступали в паразитные реакции с другими используемыми в процессе эпитаксии газовыми источниками.
- Используемые источники должны обеспечивать, по-возможности, низкий уровень опасности для персонала при проведении технологических процессов.
- К числу желательных требований к источникам относится их невысокая стоимость и возможность масштабного производства.

При эпитаксиальном росте соединений $A^{III}B^V$ ($A^{II}B^{VI}$) методом МОСГЭ в качестве источников обычно используют МОС элементов A^{III} (A^{II}) и гидриды элементов B^V (B^{VI}). На рис. 4.1 приведены примеры структуры некоторых широко используемых МОС- и гидридных источников.

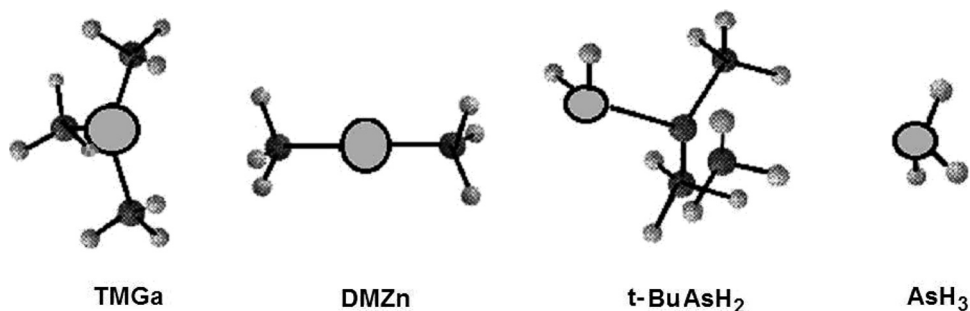


Рис. 4.1. Примеры структуры молекул некоторых типичных источников, используемых при МОСГЭ полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ (● — H, ● — C, ○ — Ga, Zn, As)

4.1. Источники основных компонентов ЭС

4.1.1. МОС-источники

Одной из важных характеристик МОС, применяемых в качестве газовых источников, является упругость их пара, которая характеризует легкость доставки МОС в область реакции. На практике в качестве МОС наиболее часто используют низкомолекулярные алкилы элементов A^{III} (A^{II}), содержащие метильные или этильные группы. Температуры их термической диссоциации относительно низки, что позволяет существенно снизить температуру эпитаксиального осаждения в сравнении с традиционными (хлоридным или хлоридно-гидридным) методами газофазной эпитаксии. Кроме того, отсутствие в системе агрессивных газовых продуктов, таких как $HC1$, исключает травление подложки, позволяя свести к минимуму толщину переходных слоев в ГС, а также существенно снижает вероятность неконтролируемого загрязнения ЭС.

Основные МОС-источники, используемые при росте эпитаксиальных слоев на основе $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ и их важнейшие характеристики приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. МОС-источники, широко применяемые для роста ЭС $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [7–10]

Соединение	$T_{пл.},$ °C	$T_{кип.},$ °C	$LgP(Torr) =$ $= B - A/T(\text{Кельвин})$
ЭС $A^{III}B^V$			
$(CH_3)_3Al$ — триметилалюминий (TMAI)	15,4	126	8,224 – 2134,83/T
$(C_2H_5)_3Al$ — триэтилалюминий (TEAI)	–52,5	194	8,999 – 2361,2/ /(T – 73,82)

Таблица 4.1. Окончание

Соединение	$T_{пл.},$ °C	$T_{кип.},$ °C	$LgP(Torr) =$ $= B - A/T(\text{Кельвин})$
$(CH_3)_3Ga$ — триметилгаллий (TMGa)	-15,8	55,7	8,07 – 1703/T
$(C_2H_5)_3Ga$ — триэтилгаллий (TEGa)	-82,3	143	8,083 – 2162/T
$(CH_3)_3In$ — триметилиндий (TMIn)	88,4	133,8	10,52 – 3014/T
$(C_2H_5)_3In$ — триэтилиндий (TEIn)	-32,0	184	8,93 – 2815/T
ЭС A ^{II} B ^{VI}			
$(CH_3)_2Zn$ — диметилцинк (DMZn)	-42	46	7,802 – 1560/T
$(C_2H_5)_2Zn$ — диэтилцинк (DEZn)	-28	118	8,28 – 2109/T
$(CH_3)_2Cd$ — диметилкадмий (DMCd)	-4,5	105,5	7,764 – 1850/T
$(CH_3)_2Hg$ — диметилртуть (DMHg)	-154		7,575 – 1750/T
$(C_2H_5)_2S$ — диэтилсульфид (DES)			8,184 – 1907/T
$(C_2H_5)_2Se$ — диэтилселенид (DESe)		108	
$(C_3H_7)_2S$ — диизопропилсульфид (Di-PrS)			7,7702 – 1875,6/T
$(C_3H_6)S$ — полипропиленсульфид (PPrS)			6,91 – 1405/T
$(CH_3)_2Te$ — диметилтеллурид (DMTe)	-10	82	7,97 – 1865/T
$(C_2H_5)_2Te$ — диэтилтеллурид (DETe)		138	7,99 – 2093/T
$(C_3H_7)_2Te$ — диизопропилтеллурид (Di-PrTe)			8,288 – 2309/T
$(CH_3)_2Te_2$ — диметилдителлурид (DMDTe)			6,94 – 2200/T

Температурные зависимости равновесного давления пара МОС-источников, наиболее часто используемых при росте ЭС A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}, показаны на рис. 4.2.

Как правило, МОС-источники, традиционно используемые для получения ЭС указанных полупроводников, в обычных условиях представляют собой жидкости (иногда твердые вещества) с относительно высокой упругостью пара (в диапазоне 0,5–100 Торр). Благодаря этому облегчается их подача в реакционную камеру в виде пара путем предварительного барботирования газом-носителем при температурах, близких к комнатной. При использовании таких источников можно с достаточно высокой точностью рассчитать мольные потоки МОС, подаваемых в реактор, принимая приближение термодинамического равновесия между жидкой и паровой фазами в барботере [7, 8].

Для МОС с низкой молекулярной массой характерны относительно высокие значения равновесного давления пара при температуре барботирования, что позволяет при необходимости обеспечивать достаточно высокие скорости роста ЭС. Чтобы предотвратить возможность конденсации паров таких МОС на стенках газовых магистралей, подводящих к реакционной камере, желательно поддерживать барботеры при температурах несколько ниже температуры окружающей среды.

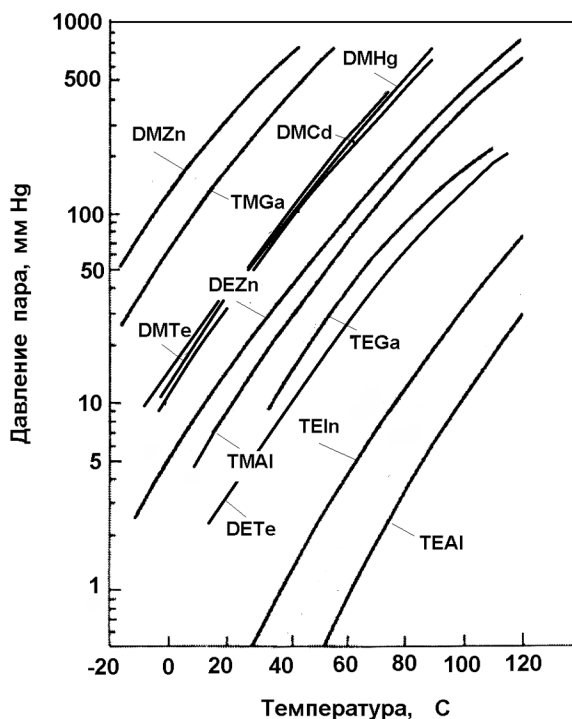


Рис. 4.2. Температурные зависимости равновесного давления пара МОС-источников в технологически используемом температурном диапазоне [8, 9]

Если наиболее приемлемый источник имеет низкую упругость паров, для достижения желаемых скоростей роста ЭС может возникнуть необходимость поддержания барботеров при температурах выше комнатной. В этом случае конденсация паров источника на стенках трубопроводов может быть предотвращена или их нагревом, или путем разбавления МОС дополнительным количеством газа-носителя для снижения его парциального давления [7]. Большинство МОС в паровой фазе являются мономерами, исключение составляет имеющий димерное строение TMAI [10]).

Источники МОС, представляющие в обычных условиях твердое вещество (например, TMIIn), размещаются в барботере в виде агломерированного порошка. В этом случае расчет мольных потоков МОС, подаваемых в реактор, затруднен, поскольку приближение равновесия между твердой и паровой фазами является не вполне корректным, особенно при большом потоке пропускаемого через барботер газа-носителя.

Контроль концентрации МОС соответствующего компонента в газовой смеси в процессе МОСГЭ усложняется также из-за проблем, связанных со снижением степени насыщения газа-носителя на этапе его прохождения через соответствующий барботер вследствие уменьшения площади свободной поверхности твердого источника по мере его использования.

Для решения этих проблем были разработаны специальные приемы: повышение температуры барботирования по мере расходования источника, термоциклирование твердого источника перед употреблением, использование насыщенных растворов твердого МОС в специально подобранных нелетучих жидких растворителях [7, 8]. Одним из простых способов является загрузка в барботер инертных шаров, что способствует увеличению площади поверхности МОС-источника, обтекаемой газом-носителем, и снижает тенденцию порошка твердого источника к агломерации [7]. Положительный результат может быть достигнут использованием специальной конфигурации барботеров. Так, постоянный и воспроизводимый уровень содержания паров ТМIn в реакторе получен в результате использования двух реверсно задействованных барботеров [11]. Решению проблемы способствует и использование альтернативных жидких МОС-источников с приемлемыми характеристиками. В последнее время на практике находят широкое применение специальные датчики, измеряющие концентрацию ТМIn в потоке газа-носителя на выходе из барботера. Их работа основывается на измерении концентрации МОС в бинарной газовой смеси путем измерения скорости пропускаемого через нее ультразвука [12] или измерения интенсивности прошедшего ИК-излучения [13]. Подобные устройства нашли применение и для контроля подачи других МОС [14].

При отклонении реальной концентрации от заданных значений оператор может внести соответствующие коррективы в параметры технологического процесса. Некоторые модели датчиков имеют обратную связь и способны в автоматическом режиме поддерживать заданную концентрацию ТМIn в газовой фазе. Примером может служить модель встраиваемого в газовую линию датчика, который содержит дисковые преобразователи для генерации и детектирования ультразвука [15]. Для расчета концентрации МОС используется интегрированный с прибором микрокомпьютер. Алгоритм расчетов основан на классических уравнениях физики, связывающих скорость звука с составом газовой смеси, и учитывает температуру, молекулярную массу и отношение удельных теплоемкостей компонентов газа. Наибольшая точность измерений достигается при большой разнице в молекулярных массах компонентов газовой смеси. Так, концентрация ТМIn в H_2 может быть измерена в диапазоне $0 \div 1\%$ с точностью $5 \cdot 10^{-4} \% \text{ масс.}$ [15].

Для обеспечения необходимой дозировки паро-газовой смеси необходимо точное значение давления пара МОС. Авторы [16] обратили внимание на значительное различие представленных в литературе уравнений для давления пара ТМIn, расчет по которым может приводить к разбросу получаемых значений до 40%. В работе проведена сравнительная оценка этих уравнений с использованием результатов точных измерений фактического потребления ТМIn, которые устанавливались по данным истощения источника в барботере, в сочетании с исследованиями его концентрации в газовой фазе с помощью ультразвукового датчика. Результаты проведенных исследований привели авторов к заключению, что наиболее точно давление пара ТМIn в широком диапазоне условий роста, используемых в настоящее время, описывается уравнением $p \text{ (Торр)} = 10,98 - 3204/T \text{ (К)}$.

В условиях промышленного производства все чаще используют специальные станции МОС, предназначенные для снабжения требуемым МОС одновременно нескольких эпитаксиальных установок [17]. Такая станция способна контролировать постоянный уровень заполнения МОС в испарителях, оптимизированное смешивание МОС с газом-носителем и обеспечивать точное дозирование и доставку МОС до 10 реакторов установок МОСГЭ с контролируемой скоростью потока [18]. Подобный подход позволяет отказаться от барботеров с МОС на каждой из установок, заменив их одним источником повышенной емкости с развитыми средствами контроля концентрации МОС в газовой фазе и системами безопасности. К дополнительным достоинствам использования централизованных станций можно отнести повышение уровня безопасной эксплуатации установок МОСГЭ и экономичности процессов (устраняется необходимость остановки реакторов для смены индивидуальных газовых емкостей, уменьшается вероятность присутствия воспламеняемых веществ в реакторе во время проведения профилактических работ). Следует отметить, что целесообразность перехода от индивидуальных барботеров к станциям МОС зависит от масштаба производства.

В табл. 4.2 на основе данных [8] приведены сравнительные характеристики основных МОС-источников A^{III} .

Таблица 4.2. Достоинства и недостатки широко используемых МОС-источников A^{III}

МОС-источник	Достоинства	Недостатки
TMAI	Жидкость, достаточно высокая упругость пара, хорошая долгосрочная стабильность	Загрязнение ЭС кислородом
TEAI	Жидкость, низкий уровень загрязнения ЭС углеродом	Низкая долговременная стабильность
TMGa	Жидкость, высокая упругость пара	Загрязнение ЭС углеродом
TEGa	Жидкость, высокая упругость пара, низкий уровень загрязнения ЭС углеродом	Меньшая устойчивость в сравнении с TMGa, участие в побочных паразитных реакциях.
TMIIn	Приемлемая для МОСГЭ упругость пара	Твердое вещество, трудность контроля постоянства подачи в реактор из-за изменения удельной поверхности в процессе испарения
TEIn	Жидкость, высокая упругость пара	Низкая устойчивость

4.1.2. Гидридные источники

В качестве источников элементов V и VI группы чаще всего используют соответствующие гидриды, которые, будучи газами, удобны для транспорти-

ровки в реактор установки МОСГЭ. Некоторые характеристики гидридов, часто используемых при получении ЭС полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Характерные температуры гидридов элементов B^V и B^{VI} [8, 19]

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$T_{пиролиза}, ^\circ C$
NH_3 — аммиак	-78	-33	
PH_3 — фосфин	-133	-88	850 ($T_{1/2}$)
AsH_3 — арсин	-117	-62	600($T_{1/2}$)
SbH_3 — стибин	-88	-18	> 200
H_2S — сероводород		-60	
H_2Se — селеноводород		-41	
H_2Te — теллуридоводород (теллуран)		-2	

$T_{1/2}$ — температура, при которой происходит пиролиз 50% молекул соединения.

Гидриды элементов B^V (за исключением стибина) характеризуются относительно высокой температурой пиролиза. Для большинства гидридных источников характерны чрезвычайно высокая токсичность и взрывоопасность при контакте с кислородом воздуха. Это стимулирует поиск альтернативных источников. При получении ЭС нитридов элементов A^{III} единственным практически доступным источником азота в настоящее время является аммиак [20]. Он характеризуется прочностью химических связей, требующей для пиролиза соединения использования повышенных температур, что также побуждает искать альтернативные источники. К достоинствам гидридных источников можно отнести их относительно низкую стоимость и легкость контроля давления пара.

4.2. Источники легирующих примесей

Для легирования ЭС полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ используют как гидриды, так и МОС легирующих элементов (табл. 4.4, 4.5).

Таблица 4.4. Примеси, обычно используемые для легирования ЭС $A^{III}B^V$ [21]

Легирующие примеси	Группа	Замещаемые элементы	Электрическое поведение	Типичные источники примесей
Be, Mg	II A	III A (Al, Ga, In)	<i>p</i> -тип Мелкий акцептор	DEBe, Cp_2Mg , $(MCp)_2Mg$
Zn, Cd	II B	III A (Al, Ga, In)	<i>p</i> -тип Мелкий акцептор	DMZn, DEZn, DMCd

Таблица 4.4. Окончание

Легирующие примеси	Группа	Замещаемые элементы	Электрическое поведение	Типичные источники примесей
C	IV A	V A (As, P)	<i>p</i> -тип Мелкий акцептор	ТХС, ТБС
Si, Sn, Ge	IV A	III A (Al, Ga, In)	<i>n</i> -тип Мелкий донор	SiR ₄ , SiH ₄ , R ₄ Sn, R ₄ Ge
S, Se, Te	VI A	V A (As, P)	<i>n</i> -тип Мелкий донор	H ₂ S, H ₂ Se, R ₂ S, R ₂ Se, R ₂ Te

Примечание:

Cr₂Mg — бис(циклопентадиенил)магний — (C₅H₅)₂Mg,
 (MCr)₂Mg — бис(метилциклопентадиенил)магний — (CH₃C₅H₄)₂Mg,
 CCl₄ — тетрахлорид углерода,
 CBr₄ — тетрабромид углерода,
 R — свободный радикал.

Таблица 4.5. Примеси, используемые для легирования ЭС $A^{II}B^{VI}$ [22]

Легирующие примеси	Группа	Замещаемые элементы	Электрическое поведение	Типичные источники примесей
In	III A	II B (Zn, Cd)	<i>n</i> -тип Мелкий донор	TmIn, Ti-PrIn
I, Cl	VII A	VI A (S, Se, Te)	<i>n</i> -тип Мелкий донор	EI, i-BuI, t-BuCl, n-BuCl, n-HexCl
N	V A	VI A (O, S, Se,)	<i>p</i> -тип Мелкий акцептор	1,1-DMHy, Di-PrN-H, NH ₃
P, As	V A	VI A (Te)		t-BuP, TDMAP, TDMAAs, t-BuAsH ₂ , PhAsH ₂

Примечание:

Ti-PrIn — изопропилат индия — (i-C₃H₇O)₃In,
 EI — этил йодистый — C₂H₅I,
 i-BuI — изобутил йодистый — i-C₄H₉I,
 t-BuCl — трет-бутил хлористый — t-C₄H₉Cl,
 n-BuCl — n-бутил хлористый (1-хлорбутан) — C₄H₉Cl,
 n-HexCl — n-гексил хлористый (1-хлоргексан) — C₆H₁₃Cl,
 1,1-DMHy — 1,1-Диметилгидразин — (CH₃)₂NNH₂,
 Di-PrN-H — диизопропиламин — (CH₃)₂CHNHCH(CH₃)₂,
 t-BuP — трет-бутилфосфин — t-C₄H₉P,
 TDMAP — трис-диметиламинофосфин — (N(CH₃)₂)₃P,
 TDMAAs — трис-диметиламиноарсин — As(N(CH₃)₂)₃,
 t-BuAsH₂ — трет-бутиларсин — t-C₄H₉AsH₂,
 PhAsH₂ — фениларсин — C₆H₅AsH₂.

4.3. Чистота источников. Основные фоновые примеси в ЭС

Чистота используемых газовых продуктов, используемых при МОСГЭ, — источников осаждаемых компонентов ЭС и газа-носителя — играет важнейшую роль, в значительной степени определяя качество получаемых ЭС. Электрофизические и оптические характеристики ЭС чрезвычайно чувствительны к содержанию фоновых примесей, содержание которых в газовых продуктах строго регламентируется. Одним из главных требований по чистоте МОС является предельно низкое содержание металлических примесей [7]. В большинстве случаев такие примеси попадают в МОС-источники на этапе их синтеза [21]. В кристаллической решетке ЭС многие металлические примеси занимают позиции замещения и обычно создают в запрещенной зоне легко ионизируемые донорные или акцепторные центры. Результатом является существенное повышение концентрации свободных носителей заряда в ЭС. Так, если концентрация собственных носителей заряда в ЭС GaAs и InP при комнатной температуре составляет менее 10^{13} см^{-3} , то при попадании в ЭС таких примесей в столь малой концентрации как 1 ppm она повышается до уровня $\sim 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, неприемлемого для многих приборных применений [21].

Загрязнение этими примесями может приводить, например, к значительному падению подвижности электронов в результате рассеяния носителей на примесных центрах или к снижению эффективности фотолюминесценции вследствие образования каналов безизлучательной рекомбинации. Так, в ЭС GaAs с одинаковой концентрацией свободных носителей заряда на уровне $n = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при содержании фоновых примесей $N_D = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $N_A = 0,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ подвижность электронов составляет $\mu_{77\text{K}} = 130000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, тогда как при повышении содержания таких примесей до $N_D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $N_A = 1,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ она уменьшается до $\mu_{77\text{K}} = 26500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [21].

Отмечается, что концентрация фоновых примесей в полупроводниках $A^{III}B^V$ часто существенно зависит от температуры роста ЭС. При этом содержание примесей n -типа (Si, Sn) в ЭС полупроводников имеет тенденцию к увеличению с возрастанием температуры, в то время как для примесей p -типа (например, Zn, Mg и Cd) наблюдается обычно обратная картина [21].

Загрязнение ЭС может происходить за счет попадания в них углерода, входящего в состав МОС-источников, а также кислорода, содержащегося в следовых концентрациях в газовой атмосфере реактора. Последнее особенно существенно при получении Al-содержащих ЭС. Следует отметить, что в ряде случаев водород, используемый в качестве газа-носителя и присутствующий в используемых при МОСГЭ источниках, попадая в ЭС, также может оказывать существенное влияние на электрофизические свойства слоев. Наглядным примером является пассивация акцепторной примеси Mg в GaN за счет образования связей Mg-H [23].

В последние годы достигнут значительный прогресс в совершенствовании методов синтеза и очистки МОС, а также контроля их качества. Для очистки используют классические методы, включающие сублимацию, пере-

кристаллизацию, ректификацию, препаративную хроматографию и др. [4, 21]. В случае близости температур кипения МОС-источников и соединений, содержащих примеси, эффективная ректификационная очистка затруднена. Одно из найденных для этого случая решений основано на формировании в процессе очистки промежуточного продукта — нелетучего аддукта [24]. Очистку гидридов производят с использованием традиционных методов, включающих ректификацию, дистилляцию, диффузию [21].

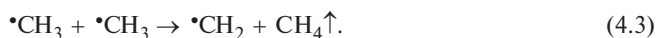
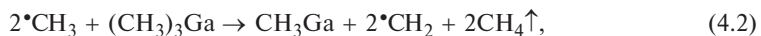
Серьезной проблемой, связанной с использованием МОС-источников, является загрязнение ЭС углеродом, входящим в их состав. Углерод в большинстве случаев проявляет себя в виде мелкой акцепторной примеси, приводя к компенсации вводимых доноров и вызывая нежелательные изменения электрофизических характеристик осаждаемых материалов. Загрязнение ЭС углеродом в значительной мере определяется спецификой пиролиза алкилов, входящих в состав МОС. Схему попадания углерода в ЭС связывают обычно с происходящим при пиролизе МОС образованием и адсорбцией на поверхности роста реакционно-активных радикалов.

Конкретные механизмы попадания углерода в ЭС остаются дискуссионными [1, 24—26] и, видимо, определяются совокупностью факторов, характеризующих конкретный процесс МОСГЭ. Важную роль могут играть кристаллографическое строение поверхности, на которой развиваются процессы разложения и взаимодействия химических реагентов, температура процесса, состав используемых газообразных соединений и другие факторы. Картина усложняется за счет участия в процессах, протекающих на поверхности кристаллизации, продуктов неполного разложения исходных веществ и побочных продуктов, образующихся при их взаимодействии.

В настоящее время наиболее полно изучен процесс эпитаксиального осаждения GaAs с использованием TMGa и арсина. Большинство исследователей считают, что попадание углерода в ЭС происходит вследствие адсорбции на поверхности осаждения радикалов, образующихся в результате разложения МОС метильной группы. Благодаря высокой реакционной способности они прочно удерживаются ростовой поверхностью. Кроме того, они способны вызвать на ней цепочку химических реакций с образованием различных побочных продуктов. Так, образование метильного радикала при разложении TMGa



и последующее его взаимодействие с молекулами TMGa в газовой фазе или с другими адсорбированными на поверхности метильными радикалами может привести к образованию карбена:



Наличие $\bullet\text{CH}_2$ на поверхности GaAs подтверждено специальными исследованиями с использованием метода ИК-спектроскопии [27]. Обладая двумя ненасыщенными связями, карбен способен образовывать устойчивые связи с поверхностью, способствуя внедрению углерода в ЭС.

Удалению активных радикалов, адсорбируемых поверхностью кристаллизации, благоприятствует наличие вблизи нее атомарного водорода, образующегося при разложении гидридных источников. Он способствует связыванию радикалов в предельные углеводороды — алканы, которые легко удаляются с поверхности осаждения в газовую фазу. При росте ЭС $A^{III}B^V$ повышение отношения V/III в газовой фазе благоприятствует образованию большего количества атомарного водорода и, как следствие, приводит к снижению концентрации углерода в ЭС. Подтверждением этому является факт возрастания загрязнения ЭС $A^{III}B^V$ углеродом при эпитаксиальном осаждении в условиях вакуума, например, при использовании МОС-источников в процессах МЛЭ [25].

Отмечается, что снижению содержания фонового углерода в ЭС GaAs, получаемых по наиболее распространенной схеме, основанной на пиролизе TМGa и арсина, благоприятствует также использование пониженного давления газов в реакционной камере [28] и относительно низких температур эпитаксии (~ 600 °С) [10].

Повышению чистоты ЭС способствуют также подходы, основанные на «дизайне» источников. Уровень загрязнения ЭС углеродом в существенной мере зависит от молекулярной структуры используемого МОС-источника. Одним из путей снижения загрязнения ЭС $A^{III}B^V$ ($A^{II}B^{VI}$) указанной примесью является использование в качестве источников элементов A^{III} (A^{II}) таких МОС, при пиролизе которых образуются непредельные углеводороды — алкены. Они слабее связываются с поверхностью и легче десорбируют. К числу таких источников относятся, например, МОС этильной группы. Их пиролиз протекает по схеме β -элиминирования (см. раздел 7.1), при которой не происходит образования органических радикалов, активно взаимодействующих с поверхностью роста [1]. Однако указанные МОС значительно менее устойчивы к разложению, что вызывает проблемы при их хранении и использовании. Так, возможный гомогенный пиролиз их в реакторе МОСГЭ до достижения рабочей зоны может приводить к неоднородности состава газовой смеси, поступающей к поверхности кристаллизации, и, как следствие, к проблемам с обеспечением однородности состава и толщины ЭС [1, 24].

Особенно остро проблема загрязнения углеродом стоит при получении Al-содержащих ЭС. Так, в ЭС $Al_xGa_{1-x}As$ с $x > 0,3$, выращиваемых с использованием TMAI, обычно наблюдается p-тип проводимости. В ЭС AlAs концентрация углерода достигает 10^{17} см⁻³ [24]. Полагают, что причиной загрязнения ЭС углеродом является неполное разложение и адсорбция на поверхности кристаллизации молекул монометилалюминия, образующихся в процессе пиролиза TMAI. При этом более сильная в сравнении с Ga-C связь Al-C увеличивает вероятность попадания углерода с ЭС. Снижению загрязнения углеродом Al-содержащих ЭС может способствовать использование в качестве МОС-источника триметиламиноалана — $N(CH_3)_3AlH_3$, в структуре которого отсутствуют прямые связи Al-C.

В качестве примечания можно отметить, что для ряда практических применений уровень содержания углерода в ЭС, получаемых с использованием традиционных МОС и хорошо отработанных технологических режимов,

не является критичным. При необходимости получения ЭС повышенной степени чистоты применяют отмеченные выше специальные технологические приемы и условия роста. В некоторых случаях для получения структур с резкими р-п переходами углерод используют в качестве легирующей акцепторной примеси, поскольку он имеет меньший коэффициент диффузии в сравнении с традиционной акцепторной примесью — цинком.

Загрязнение ЭС кислородом также является одной из проблем, требующих повышенного внимания. Она особенно обостряется при получении Al-содержащих ЭС вследствие высокого сродства Al к O_2 . Кислород оказывает чрезвычайно вредное воздействие на электрофизические и оптические характеристики осаждаемых материалов. Он образует глубокие акцепторные центры, концентрация которых может достигать 10^{18} см^{-3} [7], и вследствие эффекта компенсации приводит к существенному уменьшению концентрации и подвижности свободных электронов и резкому снижению эффективности люминесценции в светоизлучающих структурах.

Авторы [30] отметили, что уменьшению концентрации фонового кислорода в Al-содержащих ЭС способствуют повышенные температуры проведения процесса МОСГЭ ($\geq 780^\circ\text{C}$). Однако при получении ГС, как содержащих, так и не содержащих в своем составе Al, использование высоких температур роста не всегда приемлемо из-за трудности контроля требуемого состава ЭС и проблем, связанных с испарением компонентов.

Одним из основных источников попадания кислорода в ЭС является влага, содержащаяся в исходных газовых продуктах (ее концентрация может достигать десятков ppm [7]), а также наличие в них остаточного O_2 . Для снижения загрязнения слоев кислородом, особенно при росте Al-содержащих ЭС, были разработаны методы геттерирования [7]. Первые методы основывались на размещении графитовых перегородок в реакционной камере [31], барботировании газа-носителя через расплав Al-Ga-In [32], однако в силу ряда недостатков они не получили широкого применения. В настоящее время наиболее распространенным способом удаления кислородсодержащих агентов из газовых потоков является использование геттеров, размещаемых в газовых линиях непосредственно перед входом в реакционную камеру. В качестве геттеров используются коммерчески доступные материалы, в частности специальные литийорганические смолы, цеолит или сплавы на основе циркония [7]. При взаимодействии с геттером H_2O и O_2 поглощаются из газовой фазы материалом геттера практически без участия химических реакций и без внесения дополнительных загрязняющих примесей в газовую линию. Таким способом могут быть дополнительно очищены как гидридные источники, так и газы-носители, используемые при МОСГЭ. Некоторые смолы по мере насыщения влагой и кислородом меняют цвет, что позволяет легко контролировать срок полезного использования смолы [7]. Указанные методы позволили существенно понизить концентрацию O_2 и H_2O в подаваемой в реактор газовой фазе.

Причиной загрязнения ЭС кислородом может быть и наличие негерметичностей в газотранспортной системе технологической установки, поэтому очень серьезное внимание уделяется контролю герметичности газовых магистралей.