

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)

На правах рукописи

ПЛЮЩЕВ Дмитрий Юрьевич

УДК 621.315.592:[546.28:548.522]

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ И
ПОЛУПРОВОДНИКОВ СУБЛИМАЦИЕЙ В
УЛЬТРАТОНКОМ ВАКУУМНОМ ПРОМЕЖУТКЕ**

Специальность: 05.27.06 - Технология полупроводников и
материалов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук,
профессор Лозовский В.Н.

Новочеркасск - 2000

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Развитие исследований осаждения пленок при малых расстояниях между источником и подложкой	9
1.2 Место зонной сублимационной перекристаллизации среди родственных методов	10
1.2.1 Молекулярно-лучевая эпитаксия	10
1.2.2 Другие методы, близкие к ЗСП	13
1.2.3 Место ЗСП среди родственных методов	17
1.3 Исследование массопереноса при ЗСП	20
1.4 Материалы источников	22
1.5 Прикладные возможности ЗСП	23
1.6 Заключение и выводы	26
Глава 2 ТЕОРИЯ	27
2.1 Особенности метода ЗСП	27
2.2 Общий анализ моделей массопереноса при ЗСП	29
2.3 Зеркальная модель	32
2.4 Диффузионная модель	37
2.5 Атомно-кинетическая модель	42
Глава 3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.	56
3.1 Разработка экспериментальной установки	56
3.2 Описание экспериментальной установки	58
3.2.1 Вакуумная система и рабочая камера установки	58
3.2.2 Нагревательное устройство	60
3.2.3 Измерение температурных параметров	62
3.2.4 Температурно-временные режимы	62
3.3 Источники паров и подложки, используемые для экспериментальных исследований ЗСП	63

3.3.1	Выбор модельных материалов	63
3.3.2	Создание специальных источников	66
3.3.3	Выбор материала подложек	71
3.4	Методика формирования рельефа на подложке	72
3.5	Измерение толщины слоев	72

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЗСП	75
4.1 Скорость процесса ЗСП	75
4.1.1 Общее выражение для скорости ЗСП	75
4.1.2 Влияние геометрических параметров на скорость перекристаллизации	76
4.1.3 Радиальное распределение скорости ЗСП	79
4.1.4 Зависимость скорости ЗСП от температурных условий процесса	84
4.2 Перенос легколетучих веществ	86
4.2.1 Массоперенос веществ при малом коэффициенте конденсации	87
4.2.2 Массоперенос веществ в квазиравновесных условиях	92
4.3 Репродукционная перекристаллизация веществ	96
4.3.1 Общие замечания	96
4.3.2 Перенос из источника с дискретной испаряющейся поверхностью	97
4.4 Осаждение слоев на подложки с элементами рельефа	106
Глава 5 ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗСП . .	118
5.1 Общие замечания	118
5.2 Компьютерное прогнозирование технологических процессов . .	119
5.3 ЗСП как метод получения моно- и поликристаллических слоев	122
5.3.1 Общая характеристика ЗСП как метода получения слоев .	122
5.3.2 Нанесение однородных по толщине слоев	126
5.3.3 Нанесение слоев с модулированной толщиной	126
5.3.4 Осаждение многокомпонентных слоев	129
5.4 Сочетание методов ЗСП и ЗПГТ при легировании полупроводников	130
5.4 ЗСП как метод физико-технических исследований	135
5.5.1 Измерение скорости сублимации и давления насыщающих паров	

5.5.2	Определение коэффициентов конденсации	137
	Общие выводы	140
	Литература	143

ВВЕДЕНИЕ

Моно- и поликристаллические слои полупроводников и металлов широко используются в современной твердотельной электронике. В связи с этим интенсивно развиваются исследования, направленные на создание физических основ перспективных технологий получения таких слоев. В настоящее время со все большей очевидностью проявляются достоинства, расширяются применения и исследования молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [1]. Этот метод разрабатывается как универсальный, успешно конкурирующий по качеству получаемых слоев с методами газофазной и жидкофазной эпитаксии. Однако использование МЛЭ в промышленной технологии твердотельной электроники сдерживается в значительной мере тем, что известные и хорошо изученные варианты требуют весьма сложного оборудования и сверхвысокого вакуума. Между тем, в литературе отмечалось, что если рост слоя организовать в тонкой зоне между взаимно параллельными пластинами (источником молекулярного потока и подложкой), то должна наблюдаться определенная защита зоны роста от попадания молекул из окружающего пространства [2-6]. В итоге процесс кристаллизации слоя на подложке становится менее зависимым от вакуумных условий. Этот эффект представляет интерес для твердотельной технологии и любых других областей техники, где используется нанесение тонких слоев на твердую поверхность. Он совместим с другими вакуумными технологическими стадиями и может позволить объединить в едином технологическом цикле разнородные по вакуумным условиям процессы, один из которых - кристаллизация из молекулярного потока.

Названный метод кристаллизации сводится к сублимации вещества, его переносу через тонкую вакуумную зону и осаждению на подложке. В работах [7-9] такой метод называется «зонной сублимационной перекристаллизацией» (ЗСП). Это название, в отличие от других терминов [3-6], отражает не только физическую сущность метода и его геометрические особенности, но и возможность неэпитаксиального нанесения металлических и полупроводниковых слоев.

Применение метода ЗСП в настоящее время ограничивается использованием плоских однородных сплошных источников, создание которых для ряда материалов затруднено технически или по каким-либо причинам не выгодно. Поэтому является актуальной разработка и исследование методов, свободных от указанного ограничения. В настоящей работе в качестве

альтернативы таким источникам предложены и использованы дискретные источники, которые представляют собой $q^{\text{упп}}_{\text{пу}}$ локальных (точечных) источников, имеющие определенное пространственное расположение. Использование дискретных источников оказывается полезным также в тех

случаях, когда необходимо получать слои металлов или полупроводников с заданной модулированностью по толщине. В данной работе показано, что варьируя расположение индивидуальных источников, их размеры и форму, можно локально определять плотность молекулярного потока и, как следствие, толщину осаждаемого слоя. Применение сублимирующих сплошных источников большой площади всегда связано с опасностью превысить в ходе процесса температуру плавления испаряемого материала, что может привести к изменению формы поверхности источника, его целостности и нарушению геометрии вакуумной зоны. Составные источники лишены этого недостатка, т.к. для индивидуального точечного источника фазовое состояние поверхности не играет существенной роли. Закономерности массопереноса и осаждения слоев при использовании составных источников в сочетании с геометрическими особенностями ЗСП до настоящей работы не исследовалось.

Одним из важных этапов технологии твердотельной электроники является формирование тонкопленочных проводящих слоев. Получение подобных слоев производится, как правило, осаждением металла методом МЛЭ, т.е. в условиях удаленных друг от друга источника паров и подложки. При этом рост слоя происходит в большинстве случаев на подложках, содержащих элементы рельефа. Исследование осаждения слоев на близко расположенные к источнику планарные и не планарные подложки не проводилось.

В связи со сказанным всестороннее исследование массопереноса при ЗСП представляется актуальным. Выявление основных закономерностей этого процесса целесообразно проводить на примере элементарных веществ. При этом процесс не усложняется эффектами стехиометрического характера. В данной работе в качестве модельных материалов используются кремний, эрбий, селен и серебро. Применение этих материалов позволяет охватить достаточно широкий температурный диапазон проведения процесса ЗСП, выявить основные закономерности массопереноса вещества из сплошных и дискретных источников. Кроме того, кремний, эрбий, серебро и селен широко используются в твердотельной электронике и смежных областях, что придает исследованиям дополнительную актуальность.

Цель работы. Целью настоящей работы является:

- 1) разработка физических моделей ЗСП, их теоретический анализ;
- 2) экспериментальная проверка выводов теории о закономерностях

массопереноса вещества источника в ростовой зоне при ЗСП;

3) теоретическое и экспериментальное исследование репродукции дискретной структуры источника при осаждении слоя на близко расположенную подложку;

4) исследование особенностей осаждения слоев методом ЗСП на подложки с элементами рельефа;

5) разработка методики проведения компьютерного эксперимента, позволяющего отрабатывать технологию получения слоев с заданными геометрическими параметрами методом ЗСП.

Для реализации поставленных целей необходимо было решить следующие задачи: теоретически обосновать выбор моделей массопереноса вещества источника; разработать алгоритмы реализации компьютерного эксперимента для различных технологически значимых условий проведения ЗСП; разработать методику и аппаратуру исследования ЗСП; выбрать модельные материалы; осуществить экспериментальную проверку выводов теории на указанных материалах; исследовать геометрические характеристики полученных слоев; выявить области практических применений метода ЗСП.

Научная новизна

1. Предложены и проанализированы три принципиально различные взаимодополняющие модели, всесторонне описывающие массоперенос ростового вещества в вакуумной зоне между источником и подложкой.

2. Проведены систематические теоретические и экспериментальные исследования ЗСП металлов и полупроводников при использовании однородных сплошных и дискретных источников, позволившие установить основные закономерности процесса ЗСП.

3. Впервые на основе сравнительного анализа показано, что метод ЗСП при осаждения слоев на рельефные подложки обеспечивает рост более однородных слоев по сравнению с методом МЛЭ.

4. Разработана методика компьютерного прогнозирования технологических процессов на основе атомно-кинетической модели.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Разработаны три модели массопереноса при зонной сублимационной перекристаллизации: зеркальная, диффузионная и атомно-кинетическая модели.

2. Зеркальная модель применима для анализа общих закономерностей массопереноса в простейшем случае, когда вакуумная зона образована плоскими поверхностями однородных по составу и структуре источника и подложки.

3. Диффузионная модель позволяет исследовать перенос веществ с коэффициентом конденсации на поверхностях источника и подложки $\alpha \ll 1$ и при выполнении условия $l/R \ll 1$.

4. Атомно-кинетическая модель применима при любых значениях параметра l/R и коэффициента конденсации α и позволяет рассматривать массоперенос для неплоских

вакуумных зон, а также при наличии неоднородностей структуры и состава источника.

5. Результаты экспериментального исследования ЗСП с использованием Ag, Se, Si, Er.

Практическое значение работы. Проведенные исследования показывают, что областями практического применения результатов диссертации могут быть:

1. Прогнозирование технологических условий процесса осаждения полупроводниковых и металлических слоев с заданными геометрическими свойствами на основе численного моделирования и компьютерного эксперимента.
2. Сублимационное нанесение однородных по толщине поли- и монокристаллических слоев металлов и полупроводников практически без потерь.
3. Осаждение однородных слоев и слоев с модулированной толщиной при использовании дискретных источников.
4. Выращивание эпитаксиальных слоев легированного полупроводника на основе сочетания двух родственных методов: ЗСП и жидкофазной эпитаксии (ЗПГТ).
5. Определение равновесного давления паров над твердой поверхностью и измерение скорости сублимации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных конференциях ЮРГТУ (НПИ) (1995-1999 гг.), ежегодной Всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники" (Дивноморское, 1995-1998 гг.), конференции по новым материалам и технологиям (Москва, 1994 г.), научно-технической конференции "Вакуумная наука и техника" (Гурзуф, 1995 г.), III Российско-китайском симпозиуме "Advanced materials and processes" (Калуга, 1995 г.), II и III Всероссийских конференциях по методам и средствам измерения физических величин (Нижний Новгород, 1997-1998 гг.), II Российском симпозиуме "Процессы тепло- массопереноса и роста монокристаллов и тонкопленочных структур" (Обнинск, 1997 г.), 44-ом международном коллоквиуме (Ильменау, Германия, 1999 г.).

Публикации и личный вклад автора. По результатам диссертации опубликованы 23 печатные работы [I 19-141], в которых изложены основные ее положения.

Диссертационная работа выполнена под научным руководством доктора физико-математических наук, профессора Лозовского В.Н., при участии которого были определены главные задачи исследования, осуществлен выбор моделей

массопереноса, обсуждены основные результаты работы.

По тематике диссертации автором лично выполнено следующее: построены теоретические модели массопереноса при ЗСП; разработаны алгоритмы и составлен пакет программ на языке Delphi для реализации компьютерного эксперимента на основе атомно-кинетической модели;

разработана методика экспериментальных исследований массопереноса основного вещества; методика определения скорости сублимации вещества при ЗСП и составлена программа для компьютерной обработки экспериментальных данных. Сконструирована и изготовлена аппаратура для реализации процесса ЗСП серебра, селена, эрбия. Проведены эксперименты по исследованию закономерностей массопереноса основного вещества. Произведена интерпретация основных экспериментальных результатов. Соавторы публикаций Лозовский С.В. и Князев С.Ю. участвовали в развитии вопросов теории и методики эксперимента, в обсуждении результатов исследований. При содействии Лозовского С.В. проведены экспериментальные исследования осаждения слоев металлов и полупроводников методом ЗСП. Формирование элементов глубинного рельефа методом фотолитографии проведено при участии Политовой Н.Ф.

Объем диссертации и ее структура. Материалы диссертационной работы изложены на 152 страницах машинописного текста. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы, включающего 141 наименование. Диссертация иллюстрирована 60 рисунками и 4 таблицами.

В первой главе приводится обзор теоретических и экспериментальных исследований закономерностей роста слоев при МЛЭ с использованием сублимирующегося источника, а также имеющихся данных по закономерностям вакуумной эпитаксии при малых расстояниях между источником и подложкой. Обосновывается и формулируется задача исследований.

Во второй главе приводится теоретический анализ массопереноса при ЗСП на основе баланса интегральных массопотоков, разрабатываются и описываются зеркальная, диффузионная и атомно-кинетическая модели.

В третьей главе изложены результаты разработки методики экспериментального исследования массопереноса при ЗСП.

В четвертой главе изложены результаты теоретического и экспериментального исследования общих закономерностей массопереноса вещества при ЗСП. На основе атомно-кинетической модели проведены исследования репродукционного осаждения слоев из дискретных источников и осаждения слоев на подложки с элементами рельефа. Сопоставляются теоретические и экспериментальные результаты.

В пятой главе рассмотрены вопросы практического применения результатов диссертационной работы.

Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Развитие исследований осаждения пленок при малых расстояниях между источником и подложкой

Метод зонной сублимационной перекристаллизации (ЗСП) характеризуется использованием взаимно параллельных подложки и источника, наличием между ними некоторого перепада температуры δT и выполнением условий:

$$\frac{l}{R} \ll 1 \quad (1.1)$$

$$\frac{\lambda_0}{l} \ll 1 \quad (1.2)$$

Здесь l - расстояние между источником и подложкой, R - радиус подложки, λ_0 - длина свободного пробега молекулы в зоне. Выполнение условия (1.2) обеспечивается обычно помещением композиции источник подложка в вакуум. Имеется сравнительно небольшое число работ, в которых кристаллизация исследовалась при одновременном выполнении условия (1.1). Впервые сублимационный перенос через тонкую вакуумную зону между источником и подложкой, по-видимому, использовали Хэндельман Е.Т. и Повилонис Е.И. [2]. Небольшие размеры подложек обеспечили в этом случае значения параметра $l/R \sim 0,5$. Достаточно строго условие (1.1) соблюдалось в работе Л.Н. Александрова, Р.Н. Ловягина и др. [3], что позволило продемонстрировать эффективность ЗСП для получения атомарно-чистых поверхностей кристаллов. Однако, закономерности ЗСП в этой работе не исследовались. В работе [4] изучалась температурная зависимость скорости роста слоя Si при $l/R \sim 0,02$. В.А. Толмачевым с сотр. [5] был поставлен вопрос о практическом применении сублимационной эпитаксии для получения эпитаксиальных слоев Si на подложках размера $2R = 35$ мм и обращено внимание на повышение эффективного вакуума в ростовой зоне между близко расположенными источником и подложкой $l/R \approx 0,06$. Мысль о целесообразности сублимационного переноса при (1.1), (1.2) теоретически была обоснована впервые в работе, посвященной методу малых расстояний, В.Ф. Дорфманом [6]. Им описаны некоторые из особенностей ЗСП. Однако, анализ полученных в [6] результатов рассмотрен автором лишь для значения $l/R > 0,1$. Более подробно закономерности массопереноса при ЗСП были исследованы на примере Si С.В.

Лозовским с соавторами [8-13]. В этих работах были получены результаты для значения параметра $l/R > 0,002$, и впервые введен термин «зонная сублимационная перекристаллизация (ЗСП)». В работах [14,15] авторы изучают массоперенос вещества в вакуумном микрозазоре ($l/R \sim 0,001$), созданном поверхностями двух пластин кремния.

Одновременно эти пластины служат электродами, между которыми создается разность потенциалов. Таким образом, перенос ростового вещества происходит в электрическом поле большой напряженности.

Работы [6-13] являются для нас основополагающими, поскольку из них вытекают основные задачи для дополнительного изучения массопереноса при ЗСП.

1.2 Место зонной сублимационной перекристаллизации среди родственных методов

ЗСП (рисунок 1.1) можно рассматривать как предельный случай кристаллизации из молекулярных пучков [16, 17]. Однако, ЗСП имеет общие признаки и с другими кристаллизационными методами - сэндвич-вариантом газофазовой эпитаксии (ГСЭ) [6,18], методом квазизамкнутого объема (КЗО) [19], сублимационным сэндвич-методом (ССМ) [20] и зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) [21,22].

1.2.1 Молекулярно-лучевая эпитаксия

В твердотельной электронике одной из наиболее широко используемых технологий получения слоев металлов и полупроводников является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [1, 23-25]. Процесс массопереноса заключается в переносе материала источника в виде молекулярных потоков в вакууме на подложку, где происходит их конденсация и рост пленки. Этот метод в зависимости от условий осаждения позволяет получать как моно- и поликристаллические, так и аморфные слои [24, 26]. Традиционная схема реализации МЛЭ представлена на рисунке 1.2 и характеризуется наличием одного или нескольких независимых источников паров и удаленной от них «холодной» подложки. Несколько испарителей применяются при осаждении многокомпонентных пленок [1, 16, 23]. Как правило, в вакуумной камере между источником и подложкой располагаются заслонки, предназначенные для прерывания молекулярных потоков, движущихся к поверхности подложки.

Простейшие испарители различных типов из проволоки и металлической фольги с джоулевым нагревом, применяемые в технологии МЛЭ, показаны на рисунке 1.3 [16, 23]. Материалами для испарителей являются тугоплавкие металлы с высокой температурой плавления и низким давлением паров.

Наиболее широко применяются вольфрам, молибден и тантал. Подобные источники паров обладают простой конструкцией и универсальностью. Очевидными недостатками подобных источников являются непродолжительное время действия источника, малая площадь испарения и испускание молекулярных потоков в пределах широкого телесного угла,

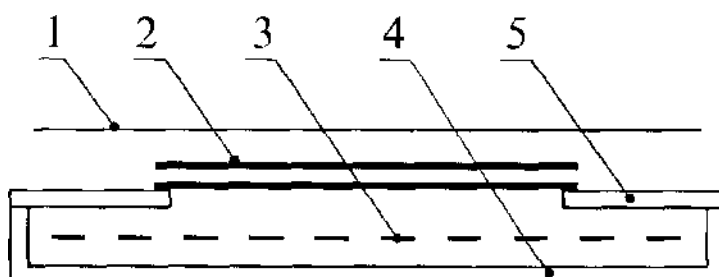


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение метода зонной сублимационной перекристаллизации:

1 - экран; 2 - композиция "источник-подложка"; 3 - спираль нагревателя; 4 - корпус; 5 - держатель композиции

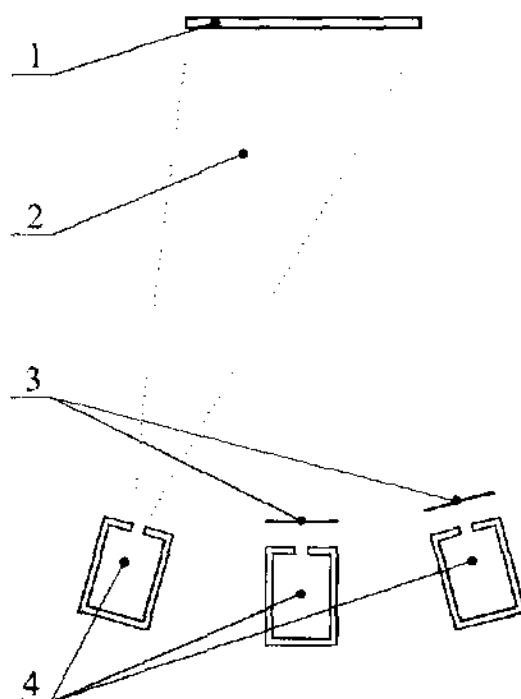


Рисунок 1.2 - Взаимное расположение источников и подложки в типичном процессе молекулярно-лучевой эпитаксии: 1 - подложка; 2 - молекулярный поток к подложке; 3 - подвижные заслонки; 4 - источники паров

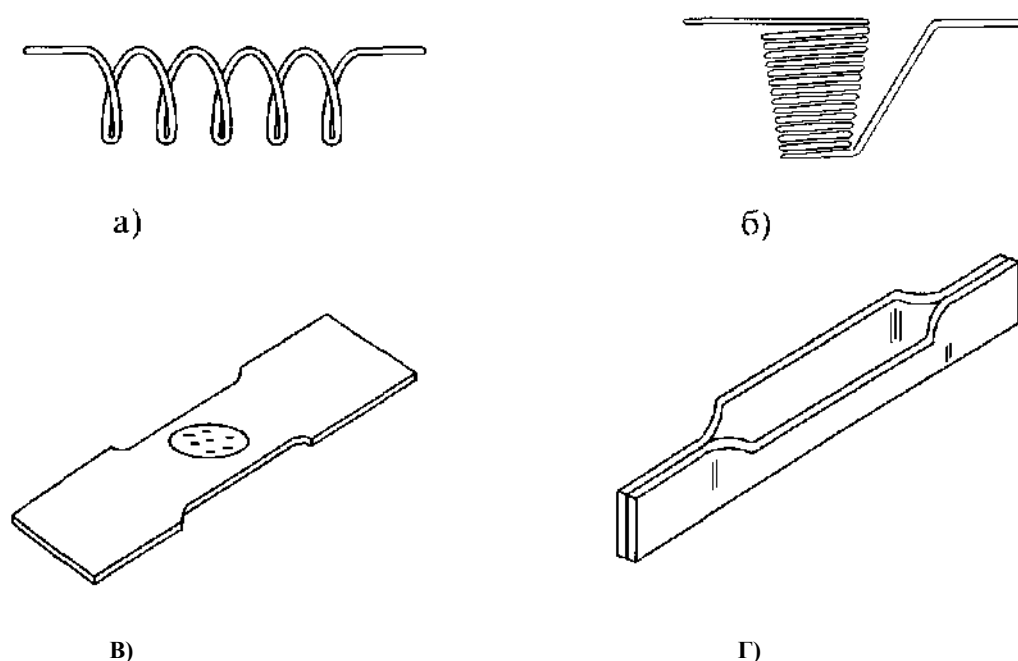


Рисунок 1.3 - Испарители из проволоки и металлической фольги:
 а) в виде спирали; б) в виде корзиночки; в) из фольги с углублением; г) типа каноз

что в сочетании с удаленной подложкой приводит к большим потерям испаряемого материала, загрязнению стенок камеры и внутрикамерной оснастки [16].

Стремление создать экономичный источник паров привело к появлению импульсных устройств (рисунок 1.4,а), преимуществом которых является возможность управления временем истечения пара из сопла [27]. При малых временах открытия клапана удастся получить однородный поток атомных частиц, но при длительном открытии отверстия давление в испарителе резко уменьшается и происходит взрывное кипение, что приводит к появлению микрокапельной фазы в выходящем потоке.

Другой путь развития простейших испарителей привел к появлению источников продолжительного действия [16, 27], один из вариантов реализации которого представлен на рисунке 1.4,б. Однако, данный источник, также как и источник импульсного действия, может генерировать большое количество микрокапель ввиду взрывного кипения материала в горячей зоне [27]. Одна из причин - растворенный в металле газ.

Всем описанным выше типам источников паров свойственен один общий недостаток - испарение происходит из жидкой фазы. Это обеспечивает необходимые давление паров и скорости роста слоев, но для многих элементов

приводит к нежелательному взаимодействию испаряемого вещества с материалом испарителя [16]. Такое взаимодействие не позволяет получать

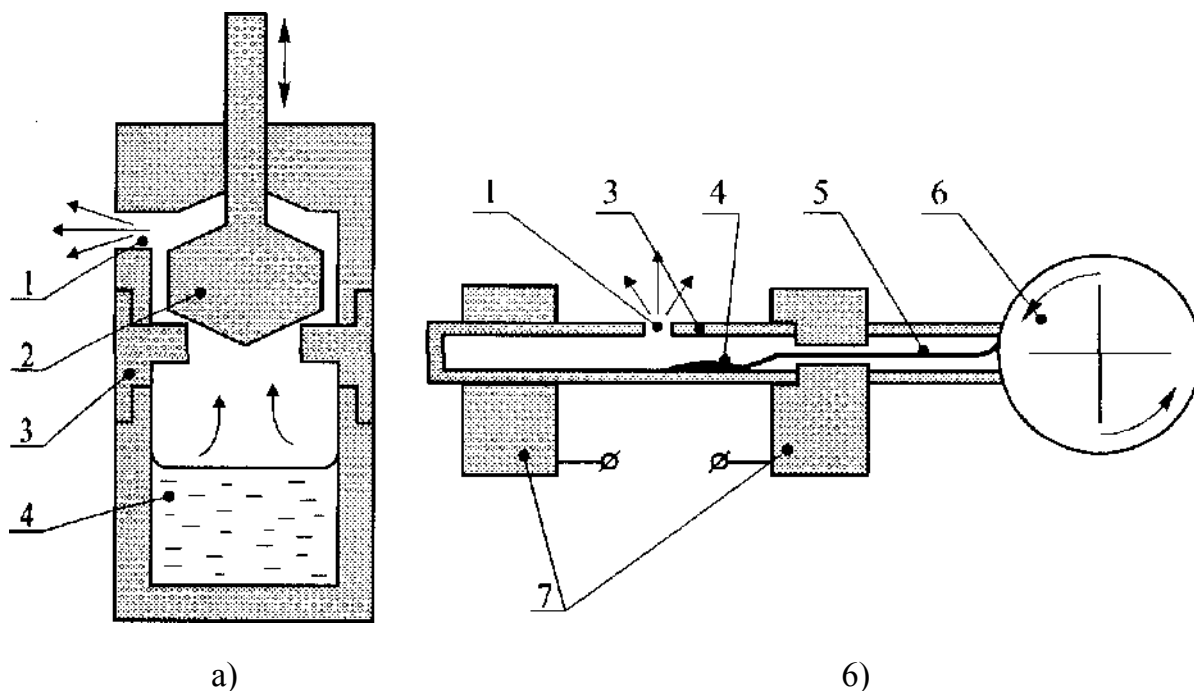


Рисунок 1.4 - Схемы импульсного источника (а) и источника продолжительного действия (б):
 1 - выходное сопло; 2 - клапан; 3 - корпус; 4 - испаряемый материал; 5 - проволока; 6 - подающий барабан; 7 - электрические контакты

слои химически чистых веществ [11]. Использование сублимирующих источников удается обойти этот недостаток [16, 49].

1.2.2 Другие методы, близкие к ЗСП

Основная идея сублимационного сэндвич-метода [20, 29-31] заключается в максимально близком расположении источника паров и подложки (рисунок 1.5, а), что позволяет локализовать зону кристаллизации и повысить скорость роста. Этот метод разрабатывался для выращивания эпитаксиальных слоев SiC. Перенос паров в зоне роста осуществляется в условиях температурного градиента. Изменение величины этого градиента позволяет контролировать скорость роста. В процессе испарения поверхностный слой источника SiC обедняется кремнием, что делает необходимым использование дополнительного источника паров кремния. Это в свою очередь накладывает ограничения на минимальное расстояние между источником и подложкой, чтобы не затруднять поступление паров кремния в зону. Применение источника чистого кремния, находящегося в жидком состоянии, требует дополнительной технологической оснастки, приводит к проблемам взаимодействия расплава с тиглем.

Газофазная сэндвич-эпитаксия (ГСЭ) представляет собой разновидность газофазной эпитаксии при переносе материала источника на близко

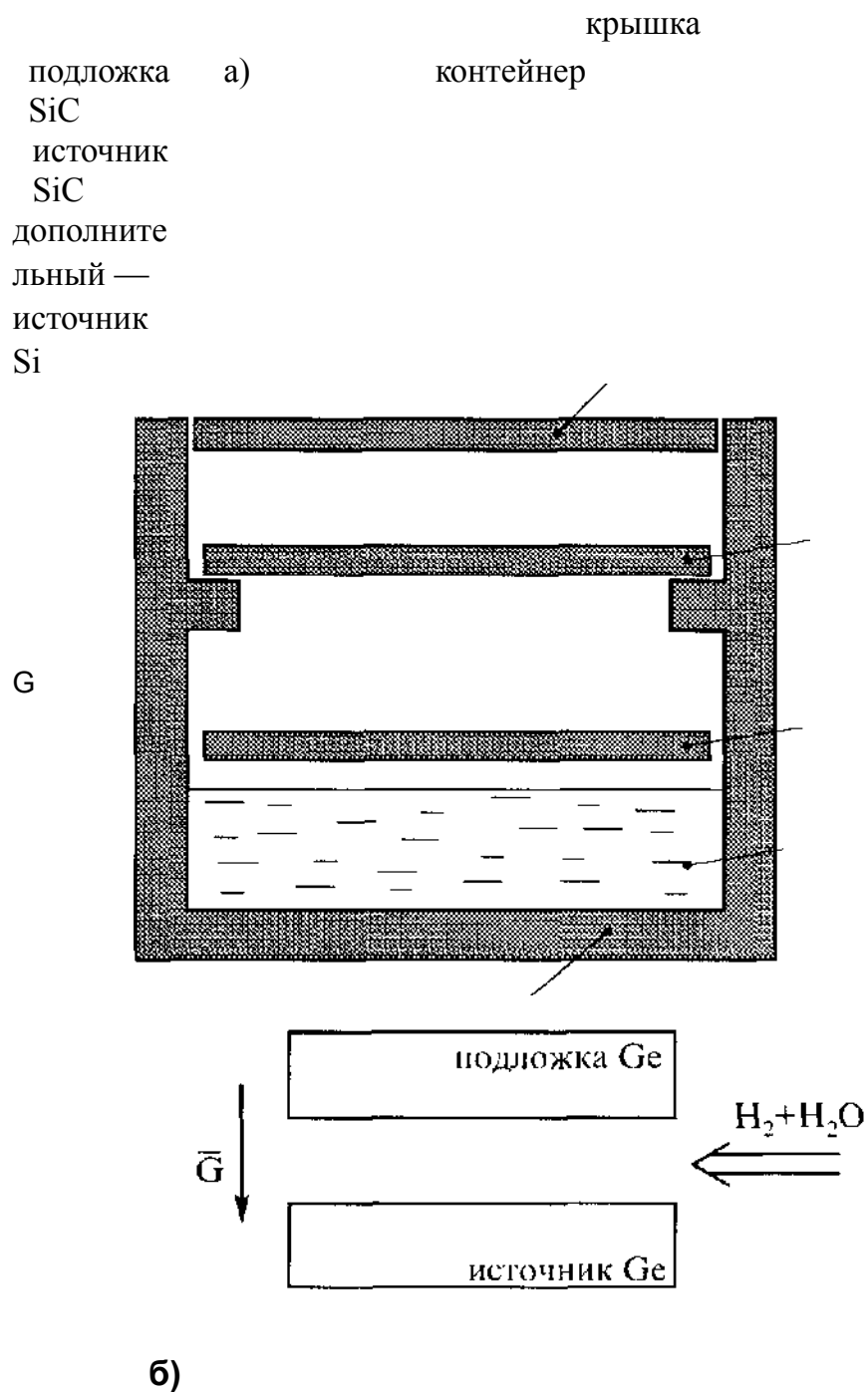


Рисунок 1.5 - Схематическое изображение методов осаждения слоев: а - сублимационный сэндвич-метод; б - сэндвич-вариант газовой фазной эпитаксии. Здесь G - градиент температуры

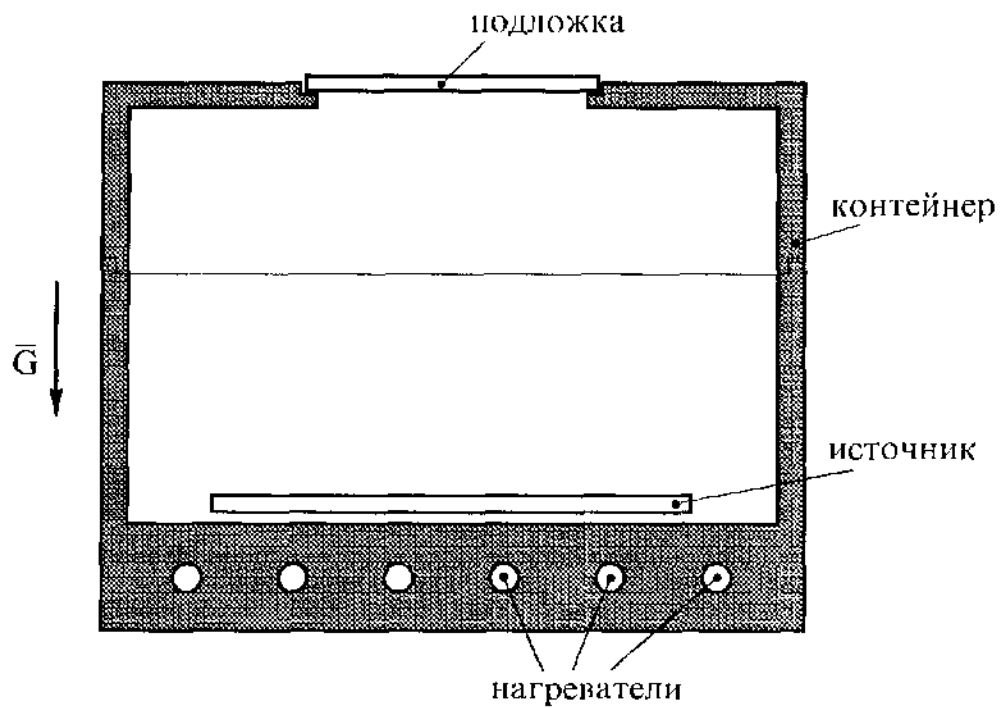
расположенную подложку (рисунок 1.5, б). Этот метод разрабатывался для получения слоев Ge. Процесс осуществляется в проточной атмосфере водорода, насыщенного водой при 273 К. Перенос происходит под действием градиента температуры между источником и подложкой. Поскольку для химической реакции необходимо постоянное поступление в зону роста газовой смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, то, как и в методе ССМ, здесь накладываются ограничения на минимальное расстояние между источником и подложкой.

В методе КЗО массоперенос между источником и подложкой происходит в некотором контейнере, который и представляет собой квазизамкнутый объем (рисунок 1.6, а). Под квазизамкнутым объемом обычно понимают не полностью изолированный объем, в котором изменение плотности пара вследствие его утечки во внешнее пространство за время конденсации незначительно¹. Контейнер помещают в вакуум, наличие квазизамкнутого объема не только не препятствует вакуумированию, но при определенных условиях позволяет повысить степень разряжения [10, 11, 19, 32]. Во время процесса стенки контейнера имеют температуру близкую к температуре источника, что делает их отражающими для атомарных потоков, падающих на нее. В таких условиях давление паров в контейнере близко к равновесному при температуре источника, и рост слоя на подложке происходит в равновесных условиях при сильном обменном взаимодействии с паровой фазой.

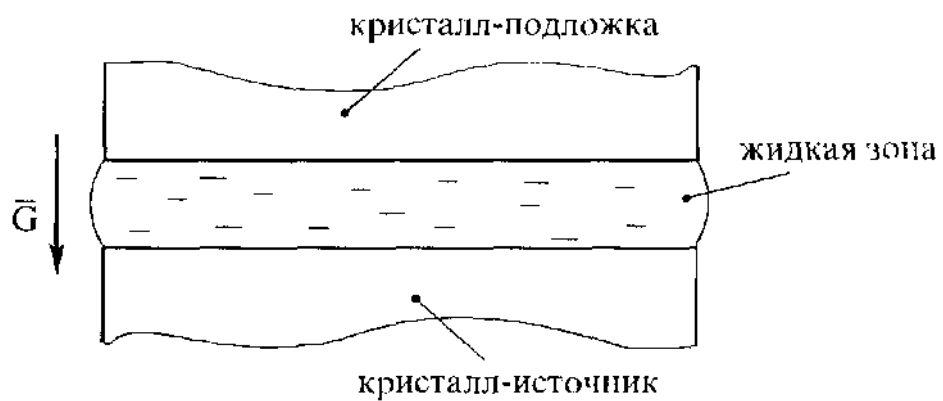
Процесс ЗПГТ имеет много общего с процессами жидкофазной эпитаксии, однако протекает в условиях близких к изотермическим в пределах малой кристаллизационной ячейки в объеме кристалла (зоны), заполненной металлом растворителем в жидком состоянии (рисунок 1.6, б). В поле температурного градиента жидкая зона мигрирует в кристалле за счет процессов массопереноса в ней вещества кристалла [21]. Типичные размеры зон в направлении градиента температуры и ее миграция по кристаллу составляют десятки микрометров. Вещество, используемое для формирования зоны, должно удовлетворять ряду требований: смачивать кристалл; хорошо растворять его вещество при температурах меньших, чем температура плавления кристалла; не испаряться в условиях формирования жидкой зоны до ее погружения в кристалл-источник. В настоящее время наиболее хорошо исследован процесс ЗПГТ при использовании алюминия в качестве зопо-образующего вещества и кремния - в качестве

¹ В работе [6] показано, что по этому признаку вакуумную зону при ЗСП можно считать квазизамкнутой

кристалла.



16
а)



б»

- 1.6 - Схематическое изображение методов осаждения слоев:
 а - метод квазизамкнутого объема;
 б - зонная перекристаллизация градиентом температуры.
 Здесь G - градиент температуры

1.2.3 Место ЗСП среди родственных методов

Все описанные выше методы роднит общность движущей силы процесса переноса - наличие разности температур между источником и подложкой. При нулевой разности температур кристаллизация на подложке прекращается. Другие существенные признаки методов, к которым близка ЗСП, представлены для удобства в таблице 1.1, где отражено, используется ли носитель ростового вещества и какой механизм обеспечивает его массоперенос, выполнение неравенств (1.1), (1.2), а также необходимость использования контейнера. Схема на рисунке 1.7 иллюстрирует взаимосвязь между ЗСП и названными методами. На нем показано, как при варьировании одного-двух условий, характеризующих некоторый из родственных процессов, можно перейти к случаю ЗСП. Например, к ЗСП приводит изменение условия $l \gg R$ (МЛЭ) на (1.1) при использовании сублимирующего источника. К ЗСП приводит также замена жидкой фазы вещества в зоне между источником и подложкой (ЗПГТ) на вакуум. Методы КЗО и ЗСП сближает выполнение (по разным причинам) условия $\Omega = 1$, т.е. практическое отсутствие потерь ростового вещества. (Здесь Ω - доля вещества, испущенного источником и достигшая подложки.) При замене газовой фазы в зоне на вакуум имеем переход к ЗСП от ГСЭ или от ССМ. Однако, если в первом случае принципиально меняется механизм переноса, то во втором переход к иному характеру массопереноса происходит путем количественных изменений (замена условия $l \lesssim \lambda_0$, обычного при ССМ, на (1.2)). Следует сказать, что метод ССМ можно реализовать при выполнении условий (1.1), (1.2) без использования контейнера. Тогда методы ЗСП и ССМ тождественны. Разновидность сублимационного сэндвич-метода, названная авторами методом переноса в паровой фазе на малые расстояния, применима для CdTe [33]. Источник (пластина CdTe) располагается на расстоянии $l = 1$ мм от подложки. Нанесение слоя производится в среде He или Ag при давлении $10\text{-}10^5$ Па; ростовое вещество переносится за счет диффузии. По этому признаку и по величине l/R рассматриваемая разновидность ССМ далека от метода ЗСП.

Проведенное сопоставление подтверждает, что условия ЗСП физически наиболее близки к условиям конденсации из молекулярных пучков (например, МЛЭ), переход к которым осуществляется предельным уменьшением параметра $l/R \rightarrow 0$ (реально $l/R \ll 1$) без изменения среды.

По аппаратурному оформлению (конструкция кассет, держателей образцов,

способ разогрева) ЗСП наиболее близка к методу ЗПГТ.

Таблица 1.1 - Характерные особенности ЗСП и родственных методов

Методы	Особенности метода
Квазизамкнутый объем	<ol style="list-style-type: none"> 1. Носитель ростового вещества не используется 2. Конвективно-диффузионный механизм переноса 3. Выполняются условия $l/R \sim 1$; $l > \lambda_0$ 4. Композиция источник-подложка располагается в специальном контейнере
Сублимационный сэндвич-метод	<ol style="list-style-type: none"> 1. Носитель ростового вещества не используется 2. Ростовое вещество переносится либо диффузией в паровой фазе, либо в виде молекулярного потока 3. Выполняются условия $l \ll R$ или $l < R$; $l \sim \lambda_0$ 4. Композиция источник-подложка обычно размещается в специальном контейнере
Молекулярно-лучевая эпитаксия	<ol style="list-style-type: none"> 1. Носитель ростового вещества не используется 2. Механизм переноса - молекулярно-лучевой 3. Выполняются условия $l \gg R$ или $l > R$; $l < \lambda_0$ 4. Специальный контейнер для композиции источник-подложка не используется
Зонная сублимационная перекристаллизация	<ol style="list-style-type: none"> 1. Носитель ростового вещества не используется 2. Механизм переноса - молекулярно-лучевой 3. Выполняются условия $l \ll R$; $l < \lambda_0$ 4. Специальный контейнер для

	композиции источник-подложка не используется
Газофазная сэндвич-эпитаксия	<ol style="list-style-type: none"> 1. Используется газовый носитель ростового вещества 2. Механизм переноса - газотранспортный 3. Выполняется условие $l \ll R; l \gg \lambda_0$ 4. Специальный контейнер для композиции источник-подложка не используется
Зонная перекристаллизация градиентом температуры	<ol style="list-style-type: none"> 1. Носителем ростового вещества является жидкая фаза 2. Ростовое вещество переносится за счет диффузии в растворе-расплаве 3. Выполняется условие $l \ll R$ или $l < R; l \gg \lambda_0$ <p>Специальный контейнер не используется</p>

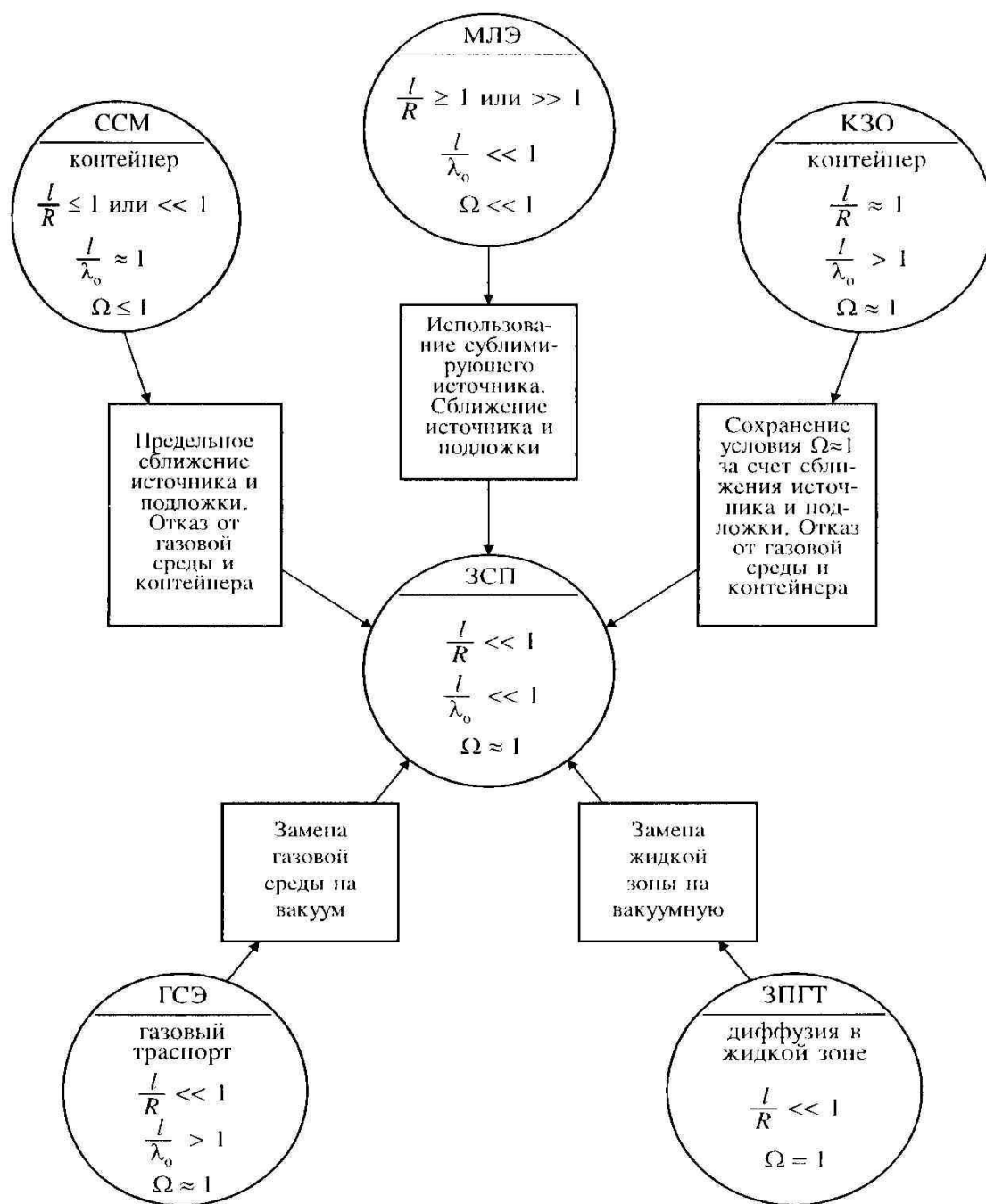


Рисунок 1.7 - Взаимосвязь ЗСП и родственных методов

1.3 Исследование массопереноса при ЗСП

Процесс массопереноса вещества источника при конденсации из молекулярного пучка определяется в общем случае соотношением параметров l и R , коэффициентами конденсации α и испарения β , температурами источника T и подложки T_s и их взаимной ориентацией, а также давлением остаточных газов. Имеется ограниченное число работ [8-13, 34], посвященных исследованию закономерностей массопереноса при соблюдении условий (1.1), (1.2), отличающих ЗСП. В этой связи также представляют интерес работы по МЛЭ, в которых затронуты вопросы массопереноса из сублимирующего источника на более или менее близко расположенную подложку. В ряде работ параметр l/R изменялся в широких пределах, включая и значения меньше единицы [35, 36].

Одной из особенностей ЗСП является возможность проводить процесс в неглубоком вакууме 10^{-2} - 10^{-4} Па, так как тонкая вакуумная зона, в которой осуществляется массоперенос, эффективно экранирована от попадания молекул активных остаточных газов [6, 13, 35]. Это делает ЗСП удобным методом для получения слоев высокочистых материалов.

В работах [8-13] проведен анализ процесса массопереноса при ЗСП. Выявлены основные закономерности ЗСП: зависимость скорости процесса переноса ростового вещества [6, 10] и коэффициента переноса примеси [6, 8, 11] от температурных и геометрических параметров, а также радиальное распределение этих величин. Однако в работах исследовался наиболее простой случай, при котором источник и подложка представляли собой плоские диски однородного состава без поверхностного рельефа. В статье [12] освещены закономерности массопереноса примеси из неоднородно легированного источника, при этом рассматривалась только простая кольцевая неоднородность.

В то же время существуют задачи, в которых необходимо получение слоев, имеющих заданное распределение толщины по поверхности подложки [37, 38]. В этом случае необходимо осуществлять управление процессом осаждения либо путем перемещения источника паров относительно подложки, либо за счет геометрических параметров самого источника (использование источников требуемой формы или системы определенным образом расположенных точечных источников) [39]. Исследования массопереноса при использовании семейства локальных источников (дискретность испаряющей поверхности) при выполнении условия (1.1) не проводились. Другой подход к получению заданных профилей осаждаемых слоев заключается в управлении диаграммой распределения атомов по направлениям. В работах [39-42] обсуждается возможность изменения диаграммы

направленности выходящих из цилиндрического канала частиц путем

изменения распределения температуры вдоль его внутренней поверхности, на которой имеет место испарение (сублимация). Однако такой способ достаточно сложен и требует точного поддержания заданного градиента температуры вдоль испаряющейся поверхности. В настоящей работе мы не будем рассматривать такой вариант управления профилем осаждаемых слоев, а ограничимся использованием дискретных источников. Подобные источники могут использоваться не только в лабораторных условиях, но и в условиях производства.

В ряде случаев условия перекристаллизации весьма ощутимо влияют на профиль толщины конденсирующихся пленок [43]. Например, это имеет место при вакуумном осаждении на близко расположенную подложку, если источником пара служат эффузионные ячейки [44, 45] или каналы [39, 42, 46, 47], т.е. в тех случаях, когда атомы движутся к подложке под всеми возможными углами и нельзя пренебрегать распределением атомов по направлениям при испарении. Вопрос геометрии зон испарения и конденсации возникает при реализации метода КЗО [19, 43, 48]. Это же, видимо, относится и к ЗСП, которая является родственным методом КЗО (см. п. 1.2.2).

Анализ литературных источников, в которых в той или иной мере описывается массоперенос при ЗСП или в других родственных методах осаждения слоев, позволил заключить, что в принципе для описания массопереноса могут использоваться три различных подхода: зеркальный, диффузионный и имитационный. Зеркальный подход предполагает, что по аналогии с теорией лучистого теплообмена [49-51] можно построить модель взаимного обмена молекулярными потоками источником и подложкой с учетом коэффициентов конденсации (поглощения) и отражения атомов от поверхностей пластин. Диффузионный подход рассматривает хаотическое движения атомов в объеме вакуумной зоны как двумерную диффузию, протекающую под действием тангенциального градиента концентрации атомов. Имитационный подход основан на прямом описании поведения отдельных атомов, расчете места взаимодействия каждого атома с поверхностями пластин.

В последнее время в связи с развитием вычислительной техники для моделирования различных физических процессов и явлений все шире используется метод Монте-Карло [52-59]. Большинство приложений метода Монте-Карло связано с имитацией естественных процессов [52, 60]. В монографии [54] подробно изложены методы и алгоритмы моделирования на ЭВМ кинетических явлений в кристаллах. Рассмотрены процессы рассеивания

носителей тока. Однако, применение метода Монте-Карло не ограничивается этими задачами. Показана применимость этого метода к изучению массопереноса при термическом испарении и осаждении однокомпонентных [61-63] и многокомпонентных [55, 64] материалов. В настоящей работе предпринята попытка создания на основе метода Монте-Карло атомно-кинетической модели процесса массопереноса при ЗСП.

1.4 Материалы источников

Большинство родственных методов ЗСП развивалось применительно к определенным группам материалов [65]. Считается, что использование сублимации дает приемлемую скорость осаждения, если равновесное давление паров превышает 1,3 Па [16]. Подходящих веществ не много. В работе [66] было показано, что переход к методу ЗСП приводит к снижению порогового давления на два порядка за счет более полного использования материала источника. Это позволяет использовать метод для нанесения пленок более 20 различных элементов. Аналогичная мысль была сформулирована позже в работе [32], где указывается, что этот метод применим к 50 элементам.

В работах, посвященных ЗСП [8-13, 34] основным материалом источника являлся Si. В тоже время из сказанного выше следует, что метод ЗСП вполне может быть распространен на значительный круг элементов. На основании литературных данных нами был проведен анализ элементов периодической таблицы с целью определения целесообразности использования метода ЗСП для получения слоев этих элементов. Произведена оценка предельной скорости сублимации элементов с открытой поверхности. Оценка проводилась с использованием формулы Ленгмюра [67]:

$$\vartheta_0 = \frac{\beta p}{\rho} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

где β - коэффициент испарения; p - давление насыщающих паров; ρ - плотность вещества; M - молярная масса; T - температура испарения; R - универсальная газовая постоянная.

В литературе, затрагивающей вопросы испарения и конденсации, достаточно свидетельств того, что коэффициент конденсации и испарения

собственных молекул для чистой поверхности чаще всего равен единице [16]. Показано, что для металлов с моноатомной паровой фазой указанное равенство сохраняется вплоть до температуры атомного пучка - 10^6 К, т.е.

практически всегда [68]. Поэтому в наших расчетах мы полагали ($\beta = 1$.

В расчетах мы использовали температуру испарения, равную $T = T_{пл} - \Delta T$, где $T_{пл}$ - температура плавления соответствующего элемента;

ΔT - некоторый «технологический» запас, необходимый для сохранения поверхности испарения в твердой фазе вблизи точки плавления. Это должно обеспечивать технологичность метода в случае его применения на практике, нечувствительность к случайным колебаниям температуры. Опытным путем

установлено, что для низкотемпературных веществ ($T_{пл} < 800$ К) такой

запас, как правило, составляет $\Delta T \sim 10$ К, для среднетемпературных ($800 \text{ К} < T_{nl} < 1800 \text{ К}$), $\Delta T \sim 30$ К, для высокотемпературных ($T_m > 1800 \text{ К}$), $\Delta T - 50$ К. Для общности подхода при выборе рабочего диапазона температуры ЗСП для разных элементов периодической системы примем $\Delta T = 30$ К.

Результаты оценки скорости сублимации представлены в таблице 1.2. Все подходящие элементы периодической таблицы были условно разделены на четыре группы. В первых трех группах собраны вещества в порядке убывания скорости сублимации. Реально удобно использовать в качестве источника в процессе ЗСП элементы из I и II групп таблицы 1.2. Эти вещества обладают достаточной скоростью сублимации и для них за приемлемое время возможно получение слоев любой толщины из диапазона реально используемых на практике. Элементы из III группы обладают малой скоростью сублимации, поэтому их осаждение методом ЗСП целесообразно только в случаях получения микро- и нанослоев этих веществ. Наконец, в IV группе собраны высокотемпературные элементы. Как видно из таблицы они обладают хорошей способностью к сублимации, однако их использование на практике может быть затруднено по причине сложности выбора подходящих подложек для осаждения слоев. Это объясняется тем, что температура подложки определяется температурой близко расположенного источника [49-51].

1.5 Прикладные возможности ЗСП

В литературе имеются примеры использования метода ЗСП для получения эпитаксиальных слоев Si, легированных As, Sb, In [5, 9, 13], на подложках диаметром до 100 мм. Кроме того, ЗСП может быть использована для выращивания как моно-, так и поликристаллических слоев многих веществ [69]. Как вариант, возможно осаждение эпитаксиальных слоев на подвижные подложки [70].

Анализ литературных источников показывает, что с помощью метода ЗСП возможно осаждение не только полупроводниковых материалов, в частности Si, но и многих металлов (см. таблицу 1.2). Использование сублимации уменьшает загрязнение напыляемых слоев примесями из испарителя [16], что позволяет улучшить качество получаемых пленок.

В работе [39] отмечается принципиальная возможность управления процессом осаждения при использовании источников с дискретной испаряющейся поверхностью, что позволяет получать слои с заданным распределением толщины.

Подобное управление возможно осуществлять либо путем изменения положения источника относительно подложки, либо за счет геометрических параметров самого источника (использование системы протяженных источников или системы определенным образом

Таблица 1.2 – Оценка скорости сублимации элементов

Группа	Элемент	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Давление пара при $T=T_{\text{пл}}-30,$ мм рт. ст.	Скорость испарения, мкм/ч
1	2	3	4	5
I	Хром	2173	5	$2,3 \cdot 10^5$
	Магний	924	1	$2,0 \cdot 10^5$
	Марганец	1517	1	$5,4 \cdot 10^4$
	Стронций	1043	1	$2,4 \cdot 10^5$
	Кальций	1124	1	$2,6 \cdot 10^5$
	Иттербий	1097	1	$1,2 \cdot 10^5$
	Гольмий	1630	10^{-1}	$7,7 \cdot 10^3$
	Диспозий	1637	$3 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^4$
	Европий	1100	$8 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^5$
	Эрбий	1770	$6 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^4$
	Цинк	692	10^{-1}	$9,0 \cdot 10^3$
	Теллур	725	10^{-1}	$1,4 \cdot 10^4$
	Барий	983	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^4$
	Бериллий	1553	$5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^3$
	Ванадий	2173	10^{-2}	$5,3 \cdot 10^2$
	Железо	1813	10^{-2}	$4,7 \cdot 10^2$
	Кадмий	594	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^3$
	Палладий	1823	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^3$
	Скандий	1813	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^3$
	Гадолиний	1583	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^2$
	Иттрий	1798	10^{-3}	$1,1 \cdot 10^2$
	Кобальт	1773	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^2$
	Титан	1943	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^2$
	Селен	492	10^{-3}	$2,0 \cdot 10^2$
II	Никель	1726	$2 \cdot 10^{-3}$	87
	Родий	2243	$2 \cdot 10^{-3}$	73

Таблица 1.2 – продолжение

1	2	3	4	5
	Серебро	1234	10^{-3}	60
	Тербий	1585	10^{-3}	82
	Кремний	1688	$3 \cdot 10^{-4}$	35
	Медь	1356	10^{-4}	5,2
	Платина	2043	10^{-4}	3,1
	Золото	1336	10^{-5}	$4,2 \cdot 10^{-1}$
	Цирконий	2188	10^{-5}	$6,8 \cdot 10^{-1}$
	Рубидий	312	10^{-6}	$7,6 \cdot 10^{-1}$
	Торий	2023	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
	Цезий	301	10^{-6}	$7,3 \cdot 10^{-1}$
III	Калий	336	10^{-7}	$8,6 \cdot 10^{-2}$
	Натрий	371	10^{-7}	$5,6 \cdot 10^{-2}$
	Германий	1210	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
	Таллий	576	10^{-8}	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	Алюминий	933	10^{-9}	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	Свинец	600	10^{-9}	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	Уран	1403	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	Висмут	544	10^{-10}	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	Лантал	1193	10^{-10}	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	Литий	453	10^{-10}	$5,1 \cdot 10^{-5}$
	Церий	1068	10^{-11}	$1,1 \cdot 10^{-6}$
IV	Вольфрам	3673	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^3$
	Гафний	2493	10^{-4}	2,9
	Иридий	2683	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^2$
	Молибден	2893	10^{-2}	$3,8 \cdot 10^2$
	Ниобий	2743	10^{-3}	46
	Осмий	3273	10^{-2}	$2,3 \cdot 10^2$
	Рений	3453	10^{-2}	$2,3 \cdot 10^2$
	Рутений	2523	10^{-2}	$3,4 \cdot 10^2$
	Тантал	3273	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^2$

Примечание: данные о давлении паров взяты из работ [16, 71, 100]

расположенных точечных источников). Однако такая технология в сочетании с методом ЗСП ранее не исследовалась.

1.6 Заключение и выводы

Проведенный анализ литературных источников позволяет сделать следующие заключения.

Зонная сублимационная перекристаллизация представляет собой кристаллизационный метод сходный либо по физическим процессам, либо по формальным признакам с рядом других методов - газовой сэндвич-эпитаксии, квазизамкнутого объема, перекристаллизации градиентом температуры, сублимационному сэндвич-методу. Наиболее же близка ЗСП к методу конденсации из молекулярных пучков в вакууме, являясь одним из частных случаев МЛЭ. Вместе с тем ЗСП имеет существенные отличия, потенциальные достоинства и недостатки, исследованиям которых и посвящена настоящая работа.

Из анализа литературных данных вытекает актуальность решения следующих задач: 1) построение моделей массопереноса ростового вещества при ЗСП как из однородного сплошного источника, так и из ансамбля дискретных источников различной конфигурации; 2) разработка методики проведения модельных компьютерных экспериментов для выявления основных закономерностей массопереноса вещества в условиях ЗСП; 3) экспериментальное исследование кинетики ЗСП; 4) экспериментальное исследование зависимости репродуцирования структуры дискретного источника от геометрических и температурных условий; 5) выявление областей практического применения метода ЗСП и разработанных моделей.

Для решения задач 3 и 4 необходим выбор модельных материалов, методики и аппаратного оформления процесса ЗСП.

Совокупность перечисленных задач и явилась предметом данной диссертации.

Глава 2 ТЕОРИЯ

2.1 Особенности метода ЗСП

В простейшем случае метод ЗСП характеризуется использованием взаимно параллельных пластин - подложки 1 и сублимирующегося источника 2 (рисунок 2.1), наличием между ними некоторого перепада температур $\delta T = T - T_s > 0$ и выполнением условий:

$$\frac{l}{R} \ll 1, \quad (2.1)$$

$$\frac{\lambda_0}{l} \gg 1 \quad (2.2)$$

где l - толщина вакуумной зоны (ростовой ячейки) между источником (температура T) и подложкой (температура T_s); R - ее радиус; λ_0 , - длина свободного пробега молекул при существующем давлении в зоне между источником и подложкой (3 на рисунке 2.1). Выполнение условия (2.2) обеспечивается обычно помещением композиции источник-подложка в вакуум.

В общем случае, в ростовой ячейке 3 (рисунок 2.1) происходят процессы массопереноса, включающие в себя перенос основного вещества тел 1 и 2, перенос примесей, растворенных в них, а также перенос молекул из внешней среды 4. Указанные процессы проявляются, во-первых, в перемещении фазовых границ 1 и 2, во-вторых, в захвате обеими поверхностями примесей Друг друга, а также примесей из внешней среды, в-третьих, в выносе части основного вещества и примесей за пределы ростовой зоны. Если $T = T_s$, то происходит непрерывное сублимационное травление поверхностей источника и подложки, в результате чего межфазные границы удаляются друг от друга, перемещаясь в противоположные стороны, и величина l увеличивается. При $T > T_s$, может идти рост кристаллизационного слоя на подложке за счет материала источника и обе межфазные границы перемещаются в направлении градиента температуры. Перенос основного вещества и примесей от источника к подложке преобладает над остальными процессами переноса. Взаимодействие атомов из пара с

поверхностями кристаллизации характеризуется коэффициентом конденсации α , который представляет собой вероятность того, что атом, достигший поверхности твердого тела, сконденсируется, т.е. будет адсорбирован, придет в равновесие с поверхностью и будет хотя бы временно удержан ею [72]. Близкое расположение источника и подложки приводит к некоторым существенным особенностям массопереноса. Так например, при неполной конденсации молекулярных потоков на границах 1 и 2, когда соответствующие коэффициенты конденсации α_1 и α_2 меньше единицы, происходит частичное отражение потоков от

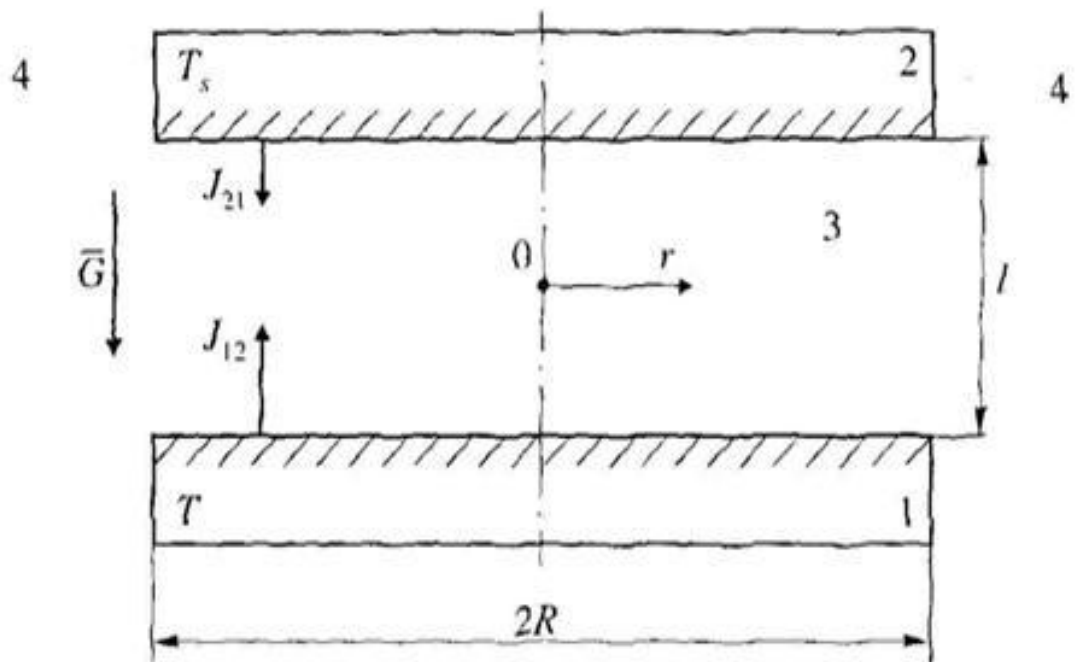


Рисунок 2.1 - Схема взаимного расположения источника вещества, подложки и вакуумной зоны:
 1 - источник; 2 - подложка; 3 - вакуумная зона (ростовая ячейка); 4 - внешняя среда; G - температурный градиент

поверхностей источника и подложки. Как будет показано ниже, вероятность прямого вылета атома за пределы тонкой вакуумной зоны близка к нулю. В таких условиях отраженный поток снова попадает на поверхность, породившую его, где происходит его частичное поглощение и отражение, и т.д. Таким образом, до момента окончательного поглощения атомов потока растущим слоем или их выноса за пределы ростовой ячейки имеет место множественное переотражение молекулярных потоков между границами 1 и 2. Детальное описание массопереноса должно включать в себя, помимо нахождения соотношений между интегральными величинами, также и анализ локальных величин, характеризующих массоперенос в некоторой точке. Такой анализ строго может быть осуществлен на основе динамики разряженных газов [72-74]. Однако, в рамках динамики разряженных газов учет многократного отражения атомов от поверхностей, образующих вакуумную зону, и частичного их захвата является крайне трудоемким, что чрезвычайно усложняет получение конечного результата. Поэтому в настоящей работе предложены и использованы три упрощенные взаимодополняющие модели для описания основных закономерностей массопереноса при ЗСП: зеркальная, диффузионная и атомно-кинетическая модели [136]. В зеркальной модели используется аналогия между процессом переотражения атомов от межфазных границ в ростовой ячейке и процессом лучистого теплообмена между двумя плоскими параллельными поверхностями. В диффузионной модели массопотоки в ультратонком плоскопараллельном зазоре между источником

и подложкой описываются с помощью представлений о двумерной диффузии атомов. Наконец третья, атомно-кинетическая модель основывается на прямом (писании поведения каждого атома в вакуумной зоне на основе законов молекулярно-кинетической теории газов. В итоге находятся достоинства, недостатки и условия предпочтительного применения каждой из моделей и определяется их прогностическая сила, а затем эти модели применяются для разработки методов расчета процесса роста слоев вещества в микроразмерной ростовой ячейке и сами расчеты.

2.2 Общий анализ моделей массопереноса при ЗСП

Наибольшей наглядностью и простотой обладает метод, основанный на последовательном учете многократных отражений и поглощений атомов от границ вакуумной зоны (рисунок 2.2) при их неполной конденсации на фазовых

границах. Аналогичный подход используется в теории теплопереноса, где этот метод применяют для описания лучистого теплообмена в системе серых тел с плоскопараллельными поверхностями [49-51]. В нашем случае, учитывая первичные молекулярные потоки от источника J_{12} и подложки J_{21} (рисунок 2.2), доли отраженных и переотраженных потоков, определяемых коэффициентами конденсации атомов вещества на поверхностях источника α_1 и подложки α_2 , а также доли потоков, покинувших пределы вакуумной зоны, можно составить уравнение баланса молекулярных потоков и на его основе провести анализ массопереноса при ЗСП. На основе такого подхода нами разработана зеркальная модель массопереноса, подробно рассмотренная в п. 2.3.

Зеркальная модель [139] полно описывает особенности массопереноса при близком расположении источника и подложки. К достоинствам этой модели можно отнести ее наглядность и простоту использования для расчетов [49]. Однако, получаемые результаты носят общий интегральный характер. Зеркальная модель предполагает, что первичные потоки J_{12} и J_{21} , коэффициенты конденсации α_1 и α_2 не являются функциями времени, что типично для ЗСП, а также координат, что часто имеет место. Учет подобных зависимостей приводит к громоздким математическим выражениям.

Областью применения зеркальной модели являются задачи расчета в системе плоскопараллельных пластин переноса основного вещества однородного источника на подложку того же состава, переноса летучих примесей, растворенных в источнике.

Другой подход к описанию массопереноса при ЗСП представлен в диффузионной модели (см. п. 2.4) [126, 127, 131]. Хаотическое движение атомов, обусловленное их многократным взаимодействием с поверхностями

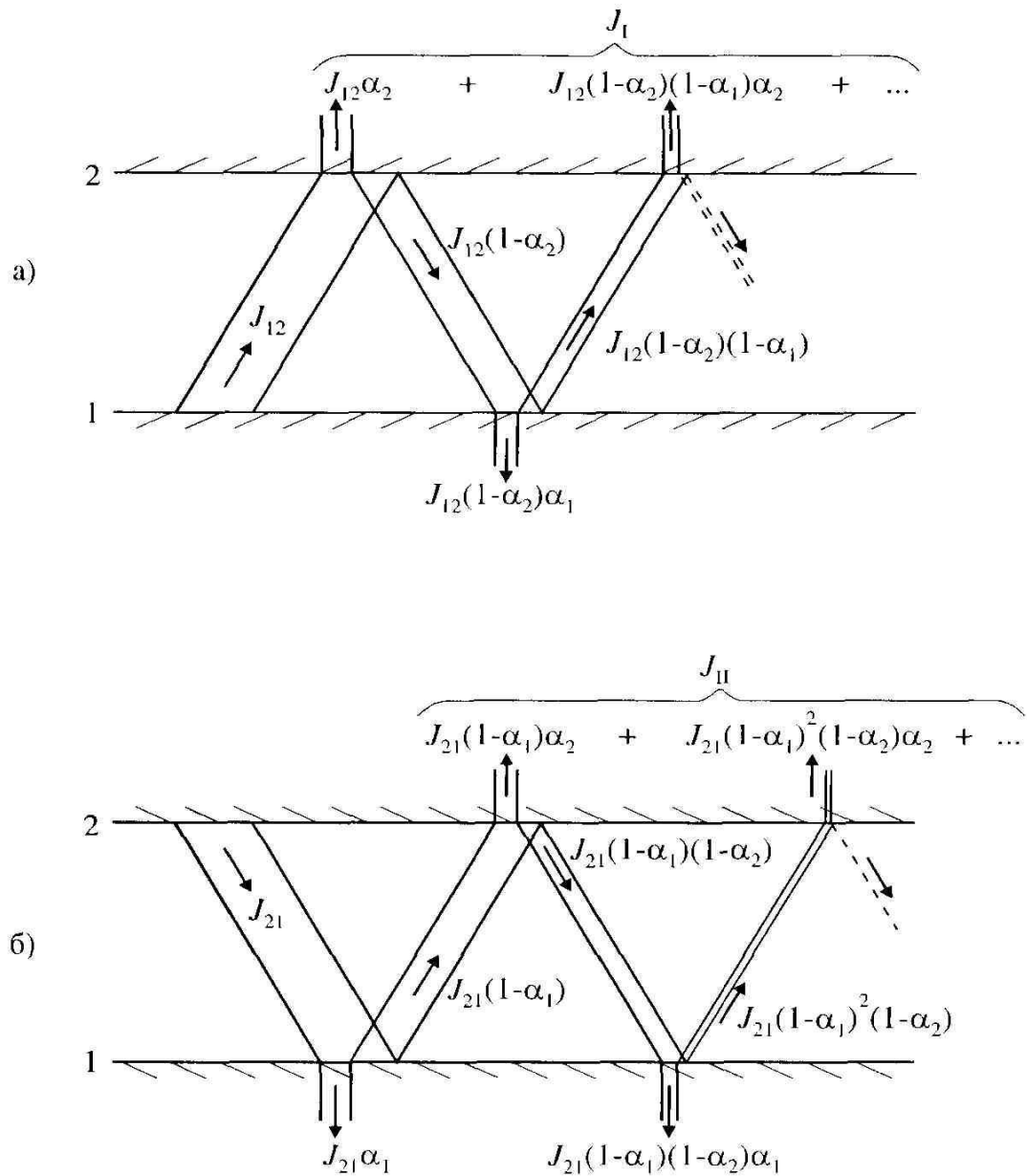


Рисунок 2.2 - Схема последовательных поглощений и переотражений в системе плоско параллельных пластин:

а) для первичного потока J_{12} ;

б) для первичного потока J_{21} ;

1 - источник; 2 - подложка

источника и подложки, можно рассматривать как диффузию, происходящую под действием радиального градиента объемной концентрации атомов в вакуумной зоне между фазовыми границами. Как будет показано ниже, существование такого градиента определяет то обстоятельство, что на периферии вакуумной зоны возрастает вероятность вылета атомов за ее пределы. Очевидно, что если $l/R \ll 1$, то рассматриваемый массоперенос носит признаки двумерной диффузии.

Под действием градиента концентрации возникает радиальный массоперенос, приводящий к удалению части атомов из вакуумной зоны. Удаление части атомов из зоны происходит также за счет захвата их поверхностью кристаллизации на подложке. Учитывая эти факторы, можно составить стационарное диффузионное уравнение и соответствующие граничные условия для него. Решения этого уравнения позволяют анализировать различные аспекты массопереноса.

К задачам, решаемым с помощью диффузионной модели, относятся такие, как перенос основного материала источника, перенос примесей как растворенных в источнике, так и фоновых примесей, источники которых расположены за пределами вакуумной зоны. К основным ограничениям модели относится то, что с ее помощью возможен расчет только массопереноса веществ с коэффициентами конденсации $\alpha \ll 1$, т.к. многократность взаимодействия атомов вещества с поверхностями источника и подложки, обусловленная малыми коэффициентами конденсации, является основополагающим признаком модели. Достоинствами модели, по сравнению с зеркальной моделью, являются возможность получения локальных величин, характеризующих массоперенос в точке, возможность задания некоторой функции $q_0(r)$, характеризующей радиальную зависимость плотности потока атомов из источника.

При построении зеркальной и диффузионной моделей использован принцип аналогии с лучистым теплопереносом в первом случае и молекулярной диффузии в газе - во втором. Совершенно иной подход к моделированию массопереноса используется в атомно-кинетической модели (см. п. 2.5) [123, 125, 137, 138]. Эта модель относится к имитационным моделям [55, 57, 60]. Их существование и практическая применимость стали возможны только с появлением достаточно мощных вычислительных средств. При имитационном моделировании сложную систему рассматривают как совокупность составляющих ее элементов. То есть, модель описывает характер поведения каждого элемента в отдельности, учитывая все возможные или необходимые особенности его поведения в той или иной ситуации. При этом могут

использоваться как аналитические зависимости, строгие математические выражения, так и алгоритмические последовательности, экспертные оценки, экспериментальные данные и т.д. Поведение всей

системы в целом, величины, характеризующие ее поведение, определяются в результате моделирования (имитирования) взаимодействия элементов системы между собой и внешней средой.

Атомно-кинетическая модель рассматривает в качестве элементов системы отдельные атомы, испущенные поверхностями источника и подложки, а также сами эти поверхности. Модель имитирует движение атомов в вакуумной зоне, определяет место их захвата растущим слоем на подложке, что позволяет установить важные закономерности массопереноса вещества, такие как распределение слоя по поверхности подложки, коэффициенты переноса вещества, коэффициенты использования вещества источника и т.д.

В сравнении с зеркальной и диффузионной моделями достоинствами атомно-кинетической модели являются возможность моделирования испарения из источников однородных, дискретных и сложного состава (многокомпонентных); возможность расчета осаждения атомов на непланарные подложки, на подложки, имеющие на поверхности элементы рельефа.

К недостаткам атомно-кинетической модели можно отнести высокие требования к мощности вычислительных средств, предъявляемые процедурой использования этой модели для реальных расчетов. Как будет показано в п. 2.5 время расчета по модели существенно зависит от величины задаваемого коэффициента конденсации атомов вещества α т.к. при малых значениях этого параметра необходимо просчитывать множественные переотражения атомов от поверхностей источника и подложки, что увеличивает количество вычислительных операций для каждого атома.

Описанные модели, будучи примененными к одному объекту, должны давать согласующиеся результаты в областях значений переменных, где их применимость имеет место.

2.3 Зеркальная модель

Рассмотрим перенос вещества, происходящий в пространстве между двумя плоскими взаимно параллельными сублимирующимися

поверхностями тел 1 и 2, имеющих форму дисков радиусами R и соосно размещенных в вакууме на расстоянии l друг от друга (рисунок 2.1). Пространство между источником вещества (тело 1) и подложкой (тело 2) является вакуумной зоной и называется ростовой ячейкой. Обозначим температуру источника T , а температуру подложки T_s , причем $T > T_s$. Некоторую точку в вакуумной юне будем определять радиальной координатой r , расположив начало системы координат на оси симметрии этой системы тел внутри вакуумной юны $0 < r < R$.

Как отмечалось в п. 2.1, процесс массопереноса в ростовой ячейке включает перенос атомов как источника, так и подложки. Будем считать,

что средняя длина свободного пробега молекул в вакуумной зоне λ_0 много больше расстояния l (2.2). Такое допущение справедливо при давлениях насыщающих паров материала источника и подложки, а также давлении остаточных газов менее 10^{-2} Па, если l не превышает 10 мм, а $R < 200$ мм. Рассмотрим первичные молекулярные потоки вещества, испарившегося с поверхности источника J_{12} и подложки J_{21} (рисунок 2.2). Конденсация вещества на поверхностях 1 и 2 определяется соответствующими коэффициентами конденсации α_1 и α_2 . При неполной конденсации ($\alpha_1 < 1$, $\alpha_2 < 1$) происходит частичное переотражение падающего на поверхность потока. Результирующий поток вещества, конденсирующегося на подложке, определяется суммой частей J_I и J_{II} первичных потоков J_{12} и J_{21} , соответственно, которые в результате переотражений остаются на подложке, за вычетом первичного потока J_{21} :

$$J = J_I + J_{II} - J_{21}. \quad (2.3)$$

Пусть Ω - доля от потока, испущенного одной поверхностью и достигающая противоположной. Тогда $(1 - \Omega)$ - доля испущенного потока, уходящая за пределы вакуумной зоны. Проследив бесконечную последовательность переотражений испущенного источником потока J_{12} и учитывая, что при каждом взаимодействии потока с поверхностью 1 или 2 некоторая часть его конденсируется на этой поверхности в соответствии с величинами α_1 , или α_2 , а другая - переотражается в соответствии с величинами $(1 - \alpha_1)$ или $(1 - \alpha_2)$ можно записать:

$$J_I = J_{12} \alpha_2 \Omega [1 + (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)\Omega^2 + (1 - \alpha_1)^2(1 - \alpha_2)^2\Omega^4 + \dots]$$

Выражение в квадратных скобках представляет собой геометрический ряд типа $1 + x + x^2 + x^3 + \dots$, который при $-1 < x < 1$ сходится и сводится к выражению $(1 - x)^{-1}$. В нашем случае:

$$x = (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)\Omega^2, \text{ которое по очевидным физическим причинам}$$

удовлетворяет условию $0 < x < 1$ и, следовательно, можно записать:

$$J_I = \frac{J_{12} \alpha_2 \Omega}{1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \Omega^2} \tag{2.4}$$

Аналогично получим

$$J_{II} = J_{21} \alpha_2 (1 - \alpha_2) \Omega^2 [1 + (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \Omega^2 + (1 - \alpha_1)^2 (1 - \alpha_2)^2 \Omega^4 + \dots] = \frac{J_{12} \alpha_2 (1 - \alpha_1) \Omega^2}{1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \Omega^2}$$

Подстановка этих выражений в (2.3) даст

$$J = \frac{J_{12} \alpha_2 \Omega + J_{21} \Omega^2 (1 - \alpha_1) - J_{21}}{1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \Omega^2}$$

Выражение (2.6) выявляет роль в массопереносе от источника к подложке каждого из факторов, характеризующихся величинами J_{12} , J_{21} , α_1 , α_2 , Ω , т.е. исходных потоков, переотражений на фазовых границах и выноса вещества за пределы ростовой зоны. Поэтому выражение (2.6) позволяет устанавливать основные закономерности массопереноса при ЗСП. Правильность выведенной формулы (2.6) может быть подтверждена анализом результатов, которые она дает при физически очевидных предельных переходах, рассмотренных ниже.

Если потерь вещества в ростовой зоне нет ($\Omega = 1$) и отсутствуют переотражения ($\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 1$) то процессом испарения с подложки можно пренебречь $J_{12} \gg J_{21}$, то выражение (2.6) приобретает простейший вид:

$$J = J_{12}, \quad (2.7)$$

т.е. скорость роста на подложке определяется скоростью сублимации источника (его температурой). Выражение (2.7) отражает «закон сохранения» ростового вещества при полном отсутствии его потерь и дает максимально возможный результирующий поток вещества, конденсирующегося на подложке, при заданной температуре источника.

В случае, когда обратным потоком от подложки J_{21} нельзя пренебрегать, что имеет место при близких температурах источника и подложки, из выражения (2.6) следует

$$J = J_{12} - J_{21}. \quad (2.8)$$

Это означает, что при отсутствии потерь ростового вещества ($\Omega = 1$) и отражения атомов от межфазных границ ($\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 1$) толщина растущего слоя всецело определяется разностью сублимационных потоков источника и подложки, т.е. в конечном итоге только температурами T и T_s .

При учете потерь ($\Omega \neq 1$) в отсутствии переотражений формула (2.6) приводит к выражению:

$$J = \Omega J_{12} - J_{21} . \quad (2.9)$$

которое показывает, что результирующий поток к подложке уменьшается на величину потока $(1 - \Omega)J_{12}$, уходящую за пределы вакуумной зоны. Из выражения (2.9) следует также, что если потери ростового вещества $(1 - \Omega)$ достаточно велики, то может реализоваться ситуация, при которой $J < 0$. Это означает возможность возникновения сублимационного травления подложки вместо роста слоя.

Если $J_{12} \gg J_{21}$ то выражение (2.9) преобразуется к виду:

$$J = \Omega J_{12} \text{ или } \Omega = J/J_{12}. \quad (2.10)$$

Поскольку J_{12} и J пропорциональны, соответственно, скорости сублимации источника V_0 и скорости осаждения слоя на подложке v , то отношение J/J_{12} имеет смысл коэффициента использования материала источника, который в данном случае численно равен Ω .

При неполной конденсации вещества ($\alpha_1 < 1, \alpha_2 < 1$) и отсутствии потерь за пределы вакуумной зоны между источником и подложкой ($\Omega = 1$) выражение для результирующего потока имеет симметричный вид

$$J = \frac{J_{12}\alpha_2 - J_{21}\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1\alpha_2} \quad (2.11)$$

Эта зависимость имеет полную аналогию с формулой для лучистого теплообмена в системе двух плоско параллельных серых поверхностей [49].

При $\alpha_1 \ll \alpha_2 \neq 1$ и учете потерь ростового вещества ($\Omega \neq 1$)

$$J = \frac{J_{12}\Omega\alpha_2 + J_{21}(\Omega^2 - 1)}{1 - (1 - \alpha_1)\Omega^2} \quad (2.12)$$

Если же $J_{12} \gg J_{21}$, то (2.12) заменяется выражением

$$J = \frac{J_{12}\Omega\alpha_2 + J_{21}(\Omega^2 - 1)}{1 - (1 - \alpha_1)\Omega^2} \quad (2.13)$$

Формула (2.6) справедлива в общем случае. Формулы (2.7)-(2.10) могут быть использованы для описания переноса вещества и нелетучих примесей, а

формулы (2.12), (2.13) - при описании переноса легколетучих примесей.

Для использования выражений (2.6)-(2.13) и для анализа на их основе массопереноса при ЗСП необходимо определение величины Ω . Очевидно,

что она связана со средней вероятностью со прямолинейного вылета и пространства вакуумной зоны соотношением:

$$\Omega = 1 - \overline{\omega}. \quad (2.14)$$

Вынос вещества, испарившегося с поверхности пластин 1 и 2, 3; пределы вакуумной зоны определяется вероятностью прямого вылет; молекулы из некоторой точки этого пространства с координатой r . В свою очередь функция $\omega(r)$ зависит от закона распределения по направлению движения молекул, испаряющихся и реиспаряющихся с поверхностей источника и подложки. Обычно при испарении полагают справедливым закон косинуса [72]. В этом случае для функции $\omega(r)$, воспользовавшись данными работ [16, 75], можно записать:

$$\omega(r) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{l^2 + r^2 - R^2}{\sqrt{(l^2 - r^2 + R^2)^2 + 4l^2 r^2}} \right\} \quad (2.15)$$

Нахождение среднего значения ω по (2.15) дает:

$$\overline{\omega} = \frac{l}{R} \sqrt{1 + \frac{l^2}{4R^2}} + \frac{l^2}{2R^2} \quad (2.16)$$

Таким образом, принимая во внимание (2.14), имеем

$$\Omega = 1 - \frac{l}{R} \sqrt{1 + \frac{l^2}{4R^2}} + \frac{l^2}{2R^2}$$

Переходя к геометрическим условиям ЗСП ($l/R \ll 1$), из (2.16) и (2.17) получаем:

$$\{\overline{\omega} = \frac{l}{R} \Omega = 1 - \frac{l}{R} \quad (2.18)$$

Подстановка зависимостей (2.18) в выражение для результирующего потока вещества, конденсирующегося на подложке (2.6), позволяет аналитически проанализировать влияние геометрических параметров системы «источник-подложка» на массоперенос вещества от источника к подложке. Такой анализ детально проведен в п. 4.1.

Изложенное показывает, что зеркальная модель позволяет провести анализ общих закономерностей массопереноса при ЗСП. Этого оказывается вполне достаточно для многих практических задач, связанных с использованием геометрически простой системы «источник-подложка»:

плоские поверхности, однородная структура поверхности и т.д.

Поскольку зеркальная модель оперирует усредненными по площад поверхностей параметрами, то ее использование для решения задач радиальном распределении скорости переноса веществ с малыми коэффициентами конденсации α будет тем менее некорректным, чем меньше α . При усреднении рост слоев на подложке полагается однородным. Однако для случая полной конденсации вещества ($\alpha_1 = \alpha_2 = 1$) вполне допустим изучение радиального распределения скорости осаждения $v(r)$. С помощью этой модели установлена радиальная зависимость скорости переноса (п. 4.1.3 что одновременно отражает факт наличия такой же зависимости для распределения давления паров $p(r)$ и концентрации $n(r)$ материала источник внутри вакуумной зоны при ЗСП. Очевидно, что и при неполной конденсации ($\alpha_1 < 1, \alpha_2 < 1$) будет иметь место зависимость $n(r)$, т.е. будет присутствовать градиент концентрации dn/dr . Как отмечалось в п. 2.2, это обстоятельство положено в основу диффузионной модели.

2.4 Диффузионная модель

Детальное описание массопереноса при ЗСП должно включать в себе; помимо нахождения соотношений между интегральными величинами, такж и анализ локальных величин, характеризующих массоперенос в некоторо точке. Такой анализ на основе динамики разряженных газов [72, 73] с учето многократных отражений атомов с малым коэффициентом конденсации с поверхностей, образующих вакуумную зону, крайне сложен.

В то же время, по ряду формальных признаков, изложенных ниже хаотическое скачкообразное перемещение атомов в объеме между источником и подложкой можно рассматривать как диффузию. Признаками диффузи являются следующие:

- наличие градиента концентрации или в общем случае - градиент химического потенциала частиц;

- перенос вещества за счет теплового хаотического движения атомов в вакуумной зоне массоперенос материала источника или подложки осуществляется не только в направлении, перпендикулярном поверхность пластин, но и в плоскости зоны от ее центра к периферии. Такой перенос происходит под действием радиального градиента концентрации, направленного к центру вакуумной зоны и обусловленного возрастанием величины $\omega(r)$ вблизи ее

края и малостью коэффициента конденсации $\alpha \ll 1$. Перенос фоновых примесей, источники которых расположены за пределами вакуумной зоны, также происходит под действием радиального градиента концентрации, который направлен от оси симметрии пластин. В последнем случае величина градиента концентрации, очевидно, определяется активностью примесей. Чем активнее примесь взаимодействует с поверхностями кристаллизации (чем выше коэффициент конденсации примеси), тем больше величина градиента, т.к. атомы поглощаются в основном и периферийной области вакуумной зоны [9, 11].

Поскольку, в соответствии с выражением (2.2), толщина вакуумной зоны l на несколько порядков меньше *длины свободного пробега* атомов в зоне, то перпендикулярная составляющая градиента концентрации атомов, направленная вдоль нормали к поверхностям пластин источника и подложки, отсутствует. Поэтому рассматривается только перенос атомов вещества, происходящий в плоскости вакуумной зоны, т.е. двумерная диффузия атомов.

Двумерная диффузия происходит под действием радиальной составляющей градиента объемной концентрации атомов с коэффициентом диффузии

$$D \sim 1/3 V_{xy} \lambda_{xy} \quad (2.19)$$

где v - средняя скорость теплового движения атомов в плоскости вакуумной зоны.

При этом возникающий радиальный массоперенос приводит к удалению части атомов вещества из вакуумной зоны через ее торец. Кроме этого удаление вещества из зоны происходит также за счет захвата части атомов растущим слоем на подложке. В этом случае можно записать стационарное уравнение диффузии атомов в вакуумной зоне в следующем виде:

$$D \Delta n + 1/l [Q(n) - q(n)] = 0, \quad (2.20)$$

где Δ - оператор Лапласа; $n = n(r)$ - радиальная зависимость концентрации атомов в зоне; l - толщина вакуумной зоны; $Q(n)$ — плотность потока атомов, порождаемого сублимацией; $q(n)$ - плотность потока атомов, захватываемых поверхностью растущего на подложке слоя.

В этом уравнении функция $Q(n)$ описывает приток в зону атомов из источника; функция $q(n)$ описывает фактическую скорость осаждения слоя на подложке, т.е. косвенно учитывает обратный поток реиспаряющихся атомов с подложки.

На основе уравнения (2.20) рассмотрим особенности массопереноса и роста слоя легколетучего вещества при ЗСП. Будем считать, что источник

находится в радиально-однородном тепловом поле, т.е. в любой точке источника градиент температуры направлен перпендикулярно плоскости источника. Это допущение позволит считать, что скорость испарения одинакова на всей поверхности источника $v(r) = \text{const}$.

Температурам источника T и подложки T_s соответствуют равновесные концентрации $n_{\text{и}}$ и $n_{\text{п}}$. Скорость испарения источника пропорциональна разности между равновесной и фактической концентрациями, поэтому полагаем

$$Q(n) = b_{\text{и}}(n_{\text{и}} - n), \quad (2.21)$$

где b - коэффициент, зависящий от вещества и температуры источника.

На подложке, напротив, происходит рост слоя со скоростью, пропорциональной разности между фактической и равновесной концентрациями. Поэтому

$$d(n) = b_{\text{п}}(n - n_{\text{п}}), \quad (2.22)$$

где b - коэффициент, зависящий от вещества и температуры подложки.

Очевидно, что при больших расстояниях между источником и подложкой ($l \gg R$) рост слоя на подложке не происходит, т.к. из-за рассеивания атомов ($Q \rightarrow 0$) результирующая интенсивность потока к подложке меньше, чем интенсивность реиспарения атомов с подложки.

Поэтому соотношение (2.22) справедливо при $l < l_{\text{кр}}$ где $l_{\text{кр}}$ - критическая толщина вакуумной зоны.

При сближении источника и подложки до расстояния $l < l_{\text{кр}}$ потери атомов за пределы зоны уменьшаются и на подложке (первоначально в центральной части) возникает рост слоя. Так как концентрация $n(r)$ убывает от центра вакуумной зоны к ее периферии, то выполнение условия $n > n_{\text{и}}$, т.е. рост слоя, наблюдается в центральной области подложки. Обозначим радиус растущего слоя ρ . Для определения l примем $q(n) = 0$, что соответствует отсутствию роста на подложке, и решим уравнение:

$$D\Delta n + b_{\text{и}}/l(n_{\text{и}} - n) = 0. \quad (2.23)$$

Путем замены переменных $N = n - n_{\text{п}}$, $z = mr$,

где $m = \sqrt{\frac{b_{\text{и}}}{Dl}}$, приходим к модифицированному уравнению Бесселя [76]

$$d^2N/dz^2 = dN/dz - N \quad (2.24)$$

Решение уравнения (2.23) имеет вид

$$n = n_0 \left[1 - \frac{I_0(mr)}{I_0(mR)} \right]$$

где $I_0(x)$ - модифицированная функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка [76].

В частности, в центре вакуумной зоны ($r = 0$) концентрация атомов

$$n(0)/n_H = 1 - 1/I_0(mR)$$

Анализ зависимости концентрации атомов в центральной части вакуумной зоны $n(0)$ от геометрического параметра l/R , проведенный на основе выражения (2.25), представлен в п. 4.2.2 (рисунок 4.11).

С помощью уравнения (2.24) может быть так же описан перенос материала источника при толщине зоны $l < l_{кр}$. В этом случае на подложке растет слой радиусом ρ . С учетом выражения (2.22) плотность потока атомов, захватываемых растущим слоем, запишем в виде

$$q(n) = \{b_H(n - n_H), r \leq \rho; 0, r > \rho\}$$

Очевидно, что на границе слоя должно выполняться условие $n(\rho) = n_H$. Поток с источника будем определять с помощью уравнения (2.21). Радиальная концентрация атомов в зоне $n(r)$ может быть записана следующим образом:

$$n(r) = \{n_1(r), r \leq \rho; n_2(r), r > \rho\} \quad (2.26)$$

где $n_1(r)$ и $n_2(r)$ находим решая систему:

$$\{D\Delta n_1 + \frac{1}{l}[b_H(n_H - n_1) - b_H(n_1 - n_H)] = 0; D\Delta n_2 + \frac{b_H}{l}(n_H - n_2) = 0\} \quad (2.27)$$

(2.28)

с граничными условиями

$$n_1(\rho) = n_1(\rho); \quad (2.29)$$

$$n_1(\rho) = n_{\text{и}}; \quad (2.30)$$

$$dn_1/dr = dn_2/dr \quad (2.31)$$

$$n_2(R) = 0; \quad (2.32)$$

Путем замены переменных

$$N = n_1 - \frac{b_{\text{и}} n_{\text{и}} + b_{\text{и}} n_{\text{и}}}{b_{\text{и}} + b_{\text{и}}},$$

$$t = Mr,$$

где $M = \sqrt{\frac{b_{\text{и}} + b_{\text{и}}}{Dl}}$, от уравнения (2.27) переходим к модифицированному уравнению Бесселя:

$$\frac{d^2 N}{dt^2} + \frac{dN}{tdt} - N = 0$$

Уравнение (2.28) решается аналогично (2.23). Таким образом, решение системы (2.27)-(2.28) имеет вид:

$$n_1(r) = A_1 I_0(Mr) + \frac{b_{\text{и}} n_{\text{и}} + b_{\text{и}} n_{\text{и}}}{b_{\text{и}} + b_{\text{и}}} \quad (2.33)$$

$$n_1(r) = n_{\text{и}} + A_2 I_0(Mr) + A_3 K_0(Mr) \quad (2.34)$$

где A_1, A_2, A_3 -некоторые постоянные; $I_0(Mr), K_0(Mr)$ - модифицированные функции Бесселя нулевого порядка 1-го и 2-го рода соответственно.

Подставив решения (2.33), (2.34) в граничные условия (2.29)-(2.32), получим систему четырех уравнений:

$$\{A_1 I_0(M\rho) + \frac{b_{\text{и}} n_{\text{и}} + b_{\text{и}} n_{\text{и}}}{b_{\text{и}} + b_{\text{и}}} = n_{\text{и}} + A_2 I_0(M\rho) + A_3 K_0(M\rho) \quad A_1 I_0(M\rho) + \frac{b_{\text{и}} n_{\text{и}} + b_{\text{и}} n_{\text{и}}}{b_{\text{и}} + b_{\text{и}}} = n_{\text{и}} A_1 M I_1(M\rho) = A_2 m I_1(m\rho) + A_3 m K_1(m\rho) \quad (2.35)$$

решая которую, можно найти величины A_1, A_2, A_3 и ρ .

В п. 4.2.2 представлено решение системы (2.35) и проведен на его основе анализ роста слоев в условиях близких к равновесным.

С помощью диффузионной модели, используя уравнение (2.20) или подобное с соответствующими граничными условиями, возможно решение следующих задач:

- нахождение распределения концентрации легколетучей примеси в слое на подложке по заданному распределению примеси в источнике;
- исследование кинетики переноса основного материала источника с малым коэффициентом конденсации на подложке;
- расчет коэффициента переноса примеси из источника в слой на подложке.

Однако, поскольку основополагающим допущением для диффузионной модели является многократное взаимодействие атомов вещества с поверхностями источника и подложки, то использование этой модели тем более справедливо, чем лучше выполняется условие $\alpha \ll 1$ (т.е. для легколетучих веществ; веществ, осаждение которых осуществляется на горячие подложки и т.д.). Кроме этого, усложнение геометрической конфигурации системы «источник-подложка» (например, испарение из нескольких дискретных источников, наличие элементов рельефа на подложке, переменная толщина вакуумной зоны) приводит к значительным трудностям при составлении уравнения диффузии и его решении.

2.5 Атомно-кинетическая модель

При построении зеркальной и диффузионной моделей использован метод аналогий с лучистым теплообменом в первом случае и молекулярной диффузии в газе - во втором. Зеркальная модель позволяет анализировать массоперенос при ЗСП на основе уравнения баланса атомарных потоков, существующих в вакуумной зоне. Диффузионная модель оперирует с концентрациями атомов в объеме вакуумной зоны и равновесными концентрациями атомов около

поверхностей источника и подложки. Такие подходы к анализу массопереноса при ЗСП позволяют получать результаты для геометрически простых задач, например, для задач обладающих радиальной симметрией (плоские поверхности источника и подложки в виде дисков, наличие только радиально симметричных неоднородностей структуры источника). Зеркальная и диффузионная модели ценны своей простотой и тем, что они отвечают широкому классу реальных методик напыления слоев. Отклонение от радиальной симметрии, а также учет наличия рельефа источника или подложки делает для этих моделей крайне трудоемким аналитическое описание массопереноса и чрезвычайно усложняет получение конечного результата. Поэтому в настоящей работе предложена и рассматривается атомно-кинетическая модель [137], свободная от указанных недостатков.

В атомно-кинетической модели используется иной подход к моделированию массопереноса при ЗСП, который основан на имитации движения отдельных атомов в вакуумной зоне между источником и подложкой.

Рассмотрим простейшую систему плоско параллельных пластин «источник-подложка» (см. п. 2.1, рисунок 2.1), для которой справедливы неравенства (2.1), (2.2).

Процесс массопереноса при ЗСП условно можно разбить на три основных этапа:

- испарение атомов вещества с поверхности источника;
- перенос атомов через вакуумный промежуток между источником и подложкой;
- взаимодействие атомов с адсорбционным слоем на поверхности подложки. Если коэффициент конденсации атомов $\alpha < 1$, то возможно либо отражение атомов от поверхности подложки, либо встраивание атома в адсорбционный слой. В случае отражения ввиду малости расстояния между источником и подложкой атом с большой вероятностью вернется на поверхность источника. Эта вероятность может быть оценена соотношением:

$\Omega = 1 - l/R$ (см. п. 2.3, формула (2.18)). Величина α резко убывает с увеличением температуры поверхности [16]. Из-за того, что поверхность источника имеет более высокую температуру T по сравнению с температурой подложки T_s , атом с большой вероятностью отразится от источника и снопа, преодолев вакуумный промежуток, вступит во взаимодействие с поверхностью подложки и т.д. Для легколетучих атомов с коэффициентом конденсации много меньшим единицы происходит множественное переотражение атомов от поверхностей источника и подложки.

Ниже изложены некоторые рассуждения, позволяющие сформулировать основные допущения, принятые при построении атомно-кинетической модели.

Скорость испарения атомов с поверхности источника зависит от температуры поверхности и ее состояния (чистоты, наличия элементов рельефа). На практике, как правило, стараются добиться одинаковой скорости испарения со всех элементов поверхности источника. Это обеспечивается, прежде всего, однородностью температурного поля, очисткой поверхности. Поэтому будем полагать, что скорость испарения атомов одинакова по всей поверхности источника $v_0(r) = \text{const}$. Это означает, что равновероятно испарение атома с любого элемента источника. Направление движения всех испаряющихся атомов подчиняется закону косинуса [72]. Последнее замечание справедливо при испарении с атомарно-чистой поверхности.

Как отмечалось в п. 2.1, в общем случае в вакуумной зоне происходит перенос атомов как источника, так и подложки. Однако, в большинстве практических случаев из-за перепада температур между источником и подложкой δT поток атомов от подложки J_{21} значительно меньше потока атомов источника J_{12} . Поэтому во многих реальных ситуациях потоком J_{21} можно пренебречь. Поток от источника к подложке имеет радиальное распределение из-за увеличения потерь ростового вещества на краях вакуумной зоны (см. выражение (2.15)), а собственный поток атомов от подложки ввиду однородности теплового поля является постоянным

$J_{21}(r) = \text{const}$. Таким образом, даже в тех случаях, когда $J_{21} \leq J_{12}$ на основании выражений (2.9), (2.14) можно записать:

$$\begin{aligned} J(r) &= \Omega(r)J_{12} - J_{21} \\ J(r) &\sim v(r) \sim h(r), \end{aligned}$$

где $h(r)$ - радиальное распределение толщины (профиль) осажденного слоя. Таким образом, учет обратного потока от подложки не влияет на форму (внешний вид) профиля слоя. При построении модели мы не будем учитывать поток атомов, испаряющихся с подложки.

Для получения приемлемых для практического использования скоростей осаждения слоев необходимо обеспечить давление паров испаряемого вещества 10^{-2} - 10^{-1} Па [13]. Оценка длины свободного пробега атомов спаряемых веществ и молекул остаточных газов показала, что эта величина X при указанных давлениях намного превышает типичную толщину вакуумной зоны $\lambda \gg 1$. При ЗСП в тонком промежутке между

источником и подложкой происходит улучшение эффективного вакуума из-за поглощения остаточных газов, поступающих через торец зоны, периферийными областями пластин [6, 13, 35]. Давление остаточных газов в вакуумном капилляре может быть на несколько порядков меньше, чем давление в общем объеме камеры вакуумной установки (п. 1.3). Поэтому при остаточном давлении в камере 10^{-2} Па, можно считать, что атомы, испаряющиеся из источника, не взаимодействуют с молекулами остаточных газов и их длина свободного пробега превышает размеры вакуумной зоны между источником и подложкой. Кроме атомов основного вещества источника и подложки и атомов примесей, растворенных в них, в массопереносе в вакуумной зоне участвуют атомы фоновых примесей, источники которых расположены за пределами вакуумной зоны. В общем случае такими примесями могут быть как остаточные газы, так и атомы, испаряющиеся с поверхностей высокотемпературных элементов оснастки вакуумной камеры (печь, кассеты, держатели, тоководы и т.д.). В п. 1.3 отмечалось, что тонкая вакуумная зона, для которой выполняется условие $l/R \ll 1$, защищена в определенной степени от взаимодействия с атомами фоновых примесей. Поэтому взаимодействием атомов фоновых примесей с атомами вещества источника, а также поверхностями источника и подложки можно пренебречь и не учитывать его при моделировании массопереноса.

При взаимодействии атомов из пара с поверхностью подложки возможны два простейших сценария поведения атомов [72]:

1. Атом встраивается в адсорбционный слой на поверхности, мигрирует по поверхности и через некоторое время / происходит либо его встраивание в растущий слой, либо его обратное испарение (реиспарение). При этом направление полета атома удовлетворяет косинусоидальному закону распределения направлений движения атомов, т.е. атомы испытывают диффузное отражение.

2. Атом при ударе о поверхность сразу «отскакивает» от нее без промежуточного встраивания в адсорбционный слой. Изменение направления полета атома соответствует в среднем закону зеркального отражения.

Анализ литературных источников [72, 77, 78] свидетельствует о том, что для вещества малым коэффициентом конденсации ($\alpha \ll 1$) характерно поведение по второму сценарию, т.е. атомы отражаются по зеркальному закону от

поверхностей источника и подложки. Именно этот закон будем учитывать в атомно-кинетической модели [129].

В общем случае, на поверхностях источника и подложки существуют адсорбционные слои, в которых происходит поверхностная диффузия атомов. Оценка коэффициента диффузии атомов в паровой фазе в объеме вакуумной юны (см. выражение (2.19)) показывает, что эта величина на несколько порядков превышает коэффициент поверхностной диффузии [79]. Следовательно, можно не учитывать присутствия промежуточного адсорбционного слоя и считать, что атом захватывается растущей поверхностью подложки в месте его конденсации из пара.

Коэффициент конденсации атомов на поверхности источника находится в пределах ($0 < \alpha < 1$) и в этих пределах резко убывает с ростом температуры. Температура источника T обычно значительно выше температуры подложки T_1 , и поэтому хотя для атома из пара существует отличная от нуля вероятность встроиться в адсорбционный слой на поверхности источника, но она много меньше вероятности встроиться в подложку. Поэтому в атомно-кинетической модели «судьбу» отдельного атома, можно считать, что при взаимодействии атома с поверхностью источника происходит то мгновенное, без задержки, обратное испарение, т.е. коэффициент конденсации атомов на источнике будем полагать равным нулю.

Коэффициент конденсации на подложке α , также как и скорость испарения, зависит от температуры поверхности и ее состояния [16]. Однородность температурного поля, оговоренная выше, и наличие атомарно-истой поверхности подложки обеспечивают одинаковость коэффициента конденсации по всей поверхности подложки.

Итак, на основании всего вышеизложенного можно сформулировать основные допущения для атомно-кинетической модели:

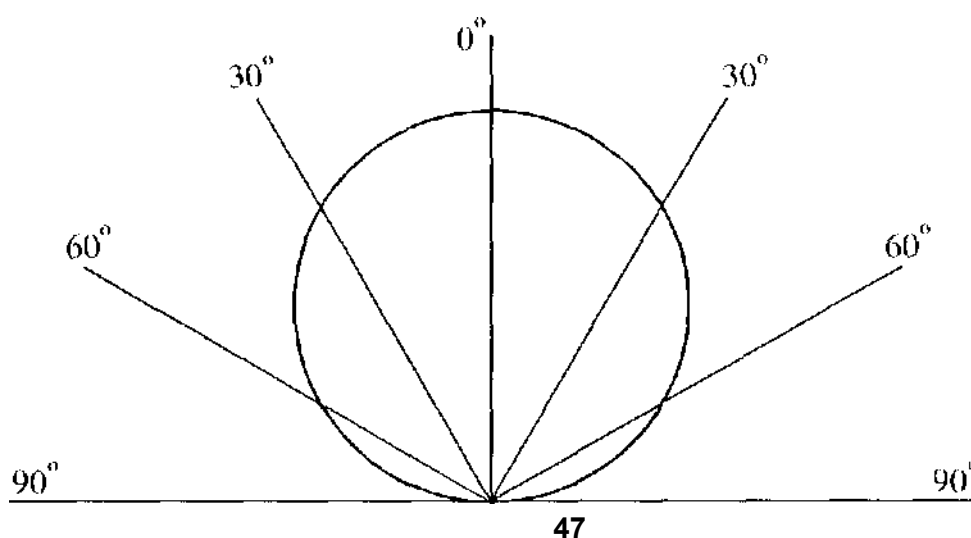
- 1) испарение материала происходит с одинаковой скоростью по всей поверхности источника $v_0(r) = \text{const}$; поток атомов, испаренных с поверхности подложки J_{21} не учитывается;
- 2) коэффициент конденсации α полагается одинаковым во всех точках поверхности подложки;
- 3) для атомов из пара при взаимодействии с поверхностью источника коэффициент конденсации равен нулю;
- 4) в тонкой вакуумной зоне между источником и подложкой атомы ростового вещества не взаимодействуют между собой и с атомами остаточных

газов;

- 5) влияние атомов фоновых примесей не учитывается;
- 6) при первичном испарении с поверхности источника распределение атомов по направлениям соответствует закону косинуса (рисунок 2.3); от поверхностей источника и подложки атомы отражаются по зеркальному закону;
- 7) атом, вылетевший за пределы вакуумной зоны между источником и подложкой, считается «потерянным», т.к. оседает на стенках камеры вакуумной установки.

Рисунок 2.3 - Диаграмма направленности атомарных потоков при испарении атомов
(закон косинуса)

Как уже отмечалось выше, атомно-кинетическая модель относится к имитационным моделям. При использовании этой модели имитируется



движение отдельных атомов, рассчитывается траектория их движения в объеме между источником и подложкой. Движение атома при этом разбивается на три этапа:

- испарение атома с поверхности подложки;
- перенос атома через промежуток между источником и подложкой;
- взаимодействие атома с поверхностью подложки.

Таким образом, модель также состоит из трех отдельных модулей (рисунок 2.4), реализующих этапы «жизни» атома. Случайные величины, описывающие поведение отдельного атома, вычисляются на основе генератора псевдослучайных чисел, имеющего требуемую функцию распределения.

Все расчеты в рамках атомно-кинетической модели производятся в системе прямоугольных координат с началом отсчета в центре источника (рисунок 2.5). В

первом модуле вычисляется место испарения атома с поверхности источника (x_1 , y_1) и направление его движения. Так как на основании первого допущения модели скорость испарения вещества v одинакова по всей поверхности источника, то атом может начать движение из любой точки с одинаковой вероятностью. Это реализуется следующим образом: на основе генератора псевдослучайных чисел с равномерным распределением случайных величин выбираются координаты точки испарения:

$$x_1 = R(1-2\xi_1), 0 < \xi_1 < 1,$$

$$y_1 = R(1-2\xi_2), 0 < \xi_2 < 1,$$

где ξ_1, ξ_2 - случайная величина, принимающая значения от 0 до 1; R - радиус

источника. При этом координаты x_1 и y_1 находятся в пределах от $-R$ до $+R$.

Если полученная точка лежит вне окружности радиусом R , то делается повторная попытка, и вычисляются координаты новой точки.

После определения места испарения, вычисляется направление движения атома в соответствии с косинусоидальным законом распределения атомов по направлениям. В модели направление движения атома описывается с помощью двух углов (рисунок 2.5):

- угол между нормалью к плоскости источника и вектором скорости

атома (вертикальный угол) φ_v изменяющийся в пределах $0 < \varphi_v < \pi/2$;

- угол между проекцией вектора скорости атома на плоскость источника и произвольно выбранной осью, определяющей начало отсчета угла,

(горизонтальный угол) φ_r , изменяющийся в пределах $0 < \varphi_r < 2\pi$.

Для получения «закона косинуса» при распределении атомов по направлениям необходимо построить специальные генераторы псевдослучайных чисел. Метод построения [49, 52], который мы используем ниже,

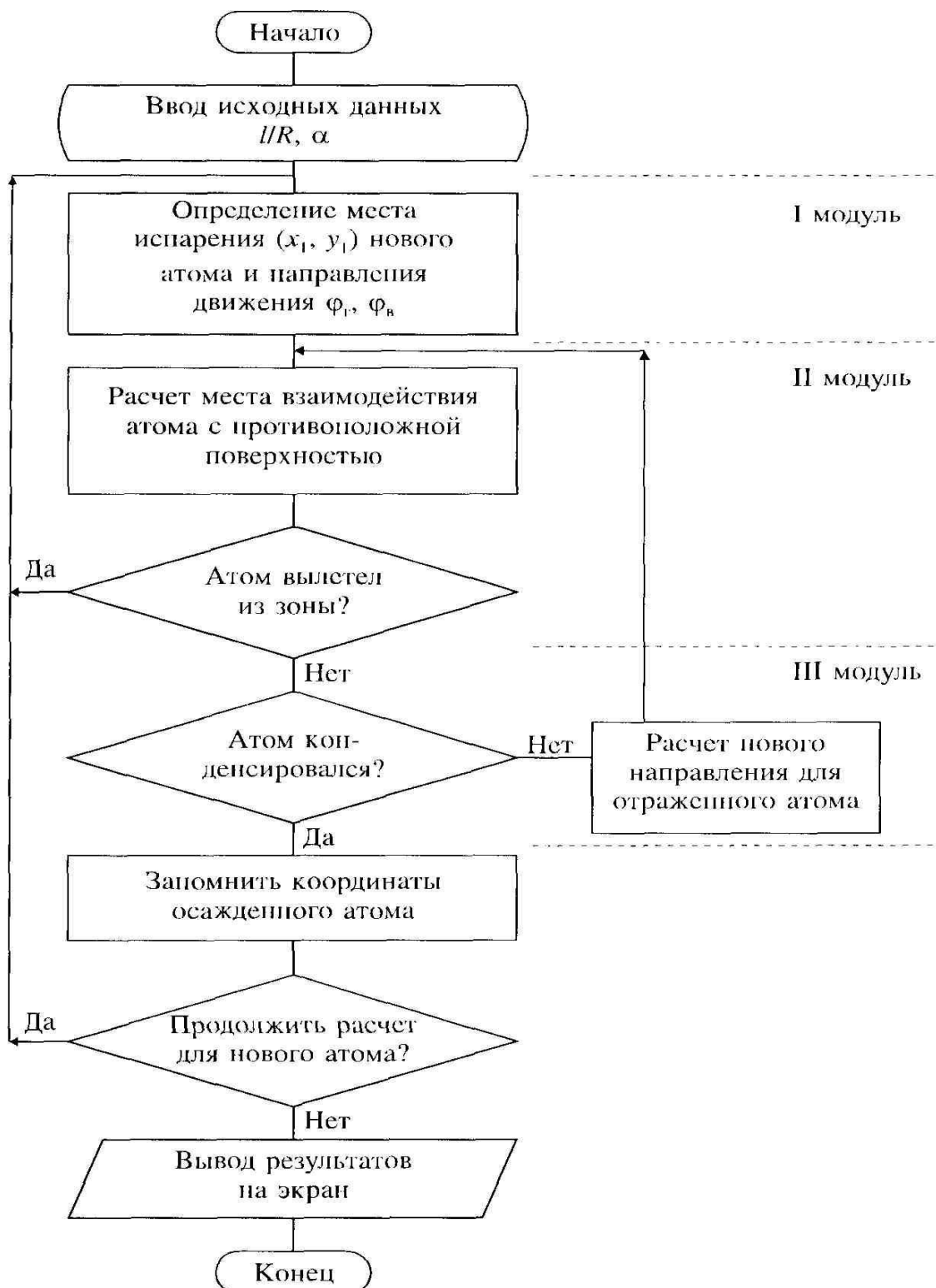


Рисунок 2.4 - Блок-схема алгоритма атомно-кинетической модели

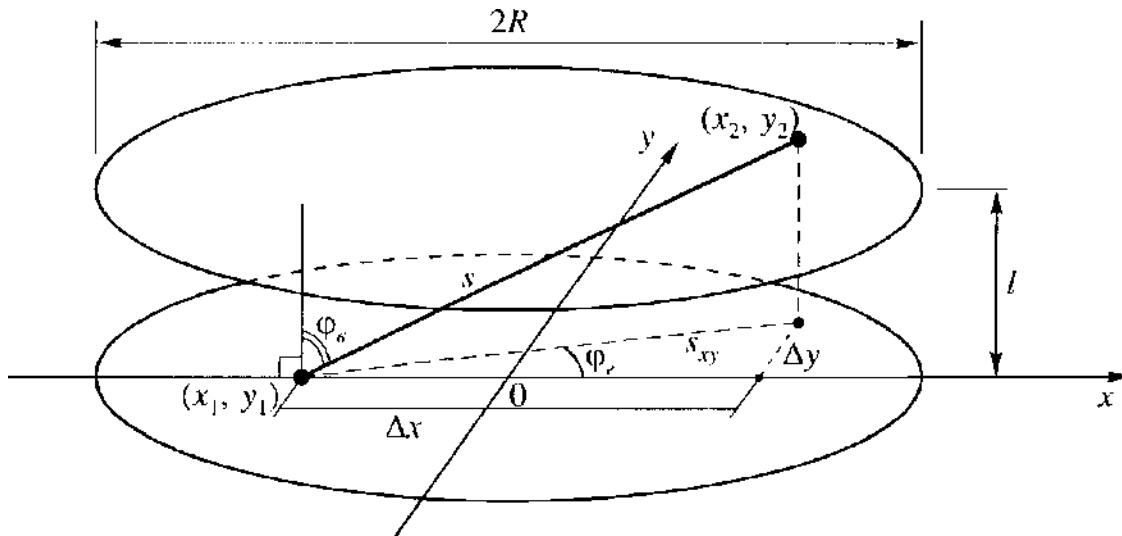


Рисунок 2.5 - Элементы траектории движения атома в вакуумной зоне
заключается в интегрировании функции плотности вероятности $p(\varphi_s)$ и $p(\varphi_r)$:

$$p(\varphi_s) = \sin 2\varphi_s ;$$

$$p(\varphi_r) = 1/2\pi.$$

После интегрирования получаем:

$$F(\varphi_s) = \int_0^{\varphi_s} \sin 2\varphi d\varphi = \sin^2 \varphi_s$$

$$F(\varphi_r) = \int_0^{\varphi_r} \frac{1}{2\pi} d\varphi = \frac{\varphi_r}{2\pi} \quad (2.36)$$

где $F(\varphi_{\text{в}})$ и $F(\varphi_{\text{г}})$ могут принимать любые значения в пределах от 0 до 1, поскольку интеграл от функций плотности вероятности $p(\varphi_{\text{в}})$ и $p(\varphi_{\text{г}})$ по определению равен единице.

Далее, согласно используемому методу, функции $F(\varphi_{\text{в}})$ и $F(\varphi_{\text{г}})$ задаются как числа, а величины углов $\varphi_{\text{в}}$ и $\varphi_{\text{г}}$, получаются выбором $F(\varphi_{\text{в}})$ и $F(\varphi_{\text{г}})$ наугад с последующим использованием функциональных соотношений (2.36):

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{в}} &= \arccos(\sqrt{1 - F(\varphi_{\text{в}})}), \quad 0 \leq F(\varphi_{\text{в}}) \leq 1 \\ \varphi_{\text{г}} &= 2\pi F(\varphi_{\text{г}}), \quad 0 \leq F(\varphi_{\text{г}}) \leq 1\end{aligned}\quad (2.37)$$

Таким образом, имея генератор случайных чисел с равномерной функцией распределения и пользуясь соотношениями (2.37), получаем требуемые функции распределения для углов $\varphi_{\text{в}}$ и $\varphi_{\text{г}}$, (рисунок 2.6).

На основе результатов вычислений в первом модуле, а также учитывая толщину вакуумной зоны l и радиус R источника и подложки, определяем с помощью процедур второго модуля рассматриваемой модели (рисунок 2.4) место взаимодействия атома с поверхностью подложки (x_2, y_2) после преодоления им расстояния между источником и подложкой:

$$\{x_2 = x_1 + \Delta x, y_2 = y_1 + \Delta y\}$$

где $\Delta x = s_{\text{xy}} \cos \varphi_{\text{г}}$; $\Delta y = s_{\text{xy}} \sin \varphi_{\text{г}}$; $s_{\text{xy}} = l \tan \varphi_{\text{в}}$.

При определении места взаимодействия атома с подложкой учитывается возможность того, что атом может вылететь за пределы зоны. Атом считается покинувшим пределы вакуумной зоны, если выполняется неравенство

$$\sqrt{x^2 + y^2} > R$$

В этом случае моделирование движения данного атома прекращается.

Третий модуль модели описывает характер взаимодействия атома с поверхностью подложки. С учетом значений коэффициента конденсации атома а определяется на основе случайного выбора дальнейшая «судьба» атома. Возможны два варианта:

- атом считается захваченным растущим слоем на подложке. При этом запоминается место осаждения атома (x_2, y_2) , что в дальнейшем позволяет рассчитать профиль осаждаемого слоя, путем суммирования атомов, оставшихся на различных элементах подложки. Процесс моделирования осажденного атома на этом завершается, т.к. в соответствии с первым допущением модели обратный поток испаряющихся с подложки атомов не учитывается;

- атом считается отраженным от поверхности подложки. В этом случае в соответствии с пятым допущением модели происходит расчет нового направления полета атома.

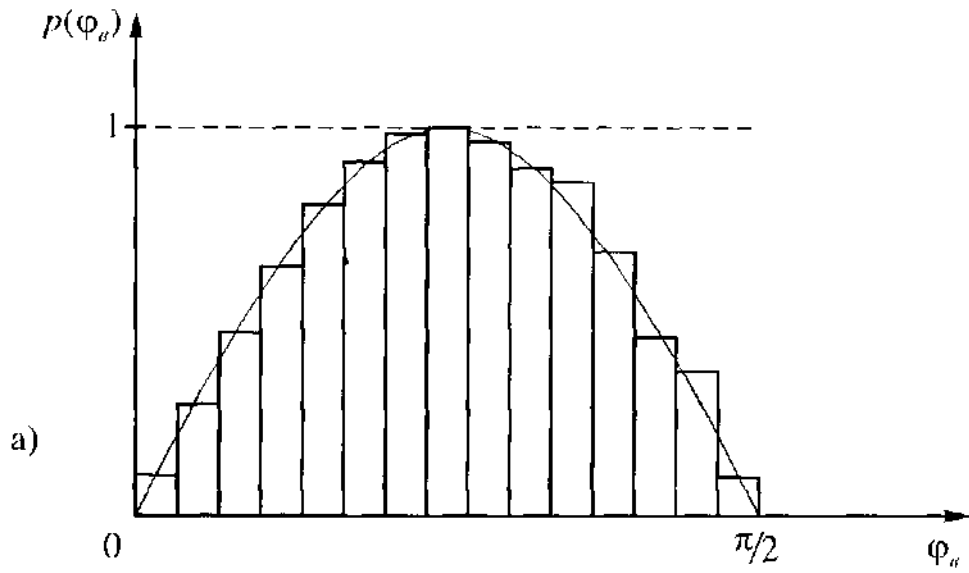


Рисунок 2.6 - Гистограмма частоты попадания случайной величины в интервал:
 а) для генератора псевдослучайных чисел, используемого при вычислении угла $\langle p_\alpha$;
 б) то же для угла $\langle p$

Расчет траектории движения атома продолжается до тех пор, пока он либо будет захвачен растущим слоем на подложке, либо вылетит через торец вакуумного промежутка между источником и подложкой. После этого начинается моделирование траектории движения для нового атома.

В результате расчета по атомно-кинетической модели формируется массив данных, содержащий информацию о распределении атомов по поверхности подложки. Поскольку для рассматриваемого случая профиль распределения атомов, а следовательно, и профиль осажденного слоя имеют радиальную симметрию, то поверхность подложки удобно разбить на N колец равной ширины. Толщину слоя h_i на i -ом кольце можно определить по формуле:

$$h_i = n_i / S_i$$

где n_i - количество атомов, попавших на i -е кольцо; S_i - площадь i -го кольца.

Учитывая, что $S_i = S_0(2i+1)$

где S_0 - площадь центрального круга, радиус которого равен ширине колец, и разделив все значения h_i на h_0 , получим относительное распределение атомов по поверхности подложки:

$$h_i/h_0 = n_i / n_0 (2i+1)$$

Рассмотренный выше подход к моделированию массопереноса вещества при ЗСП применим только для случая однокомпонентного сплошного источника, когда поток атомов, испаряющихся с источника, не является функцией координаты или времени ($J_{12}(r,t) = \text{const}$). Для исследования репродукционных явлений необходимо описание в модели дискретной структуры источника. Это может быть сделано на основе использования так называемых расчетных ячеек [138]. Такая ячейка представляет собой элементарную структурную единицу источника с расположенным над ней на расстоянии l элементом подложки, повторением которой можно воспроизвести полную структуру системы «источник-подложка» (рисунок 2.7). В целом же источник и подложка рассматриваются в модели как взаимно параллельные бесконечные плоские поверхности. Такой подход оправдан для матой области в центре вакуумной зоны, поскольку выполняется основополагающее условие ЗСП $l \ll R$ и краевыми эффектами можно пренебречь. При моделировании траектория движения атомов всегда находится в пределах расчетной ячейки. В случае пересечения атомом

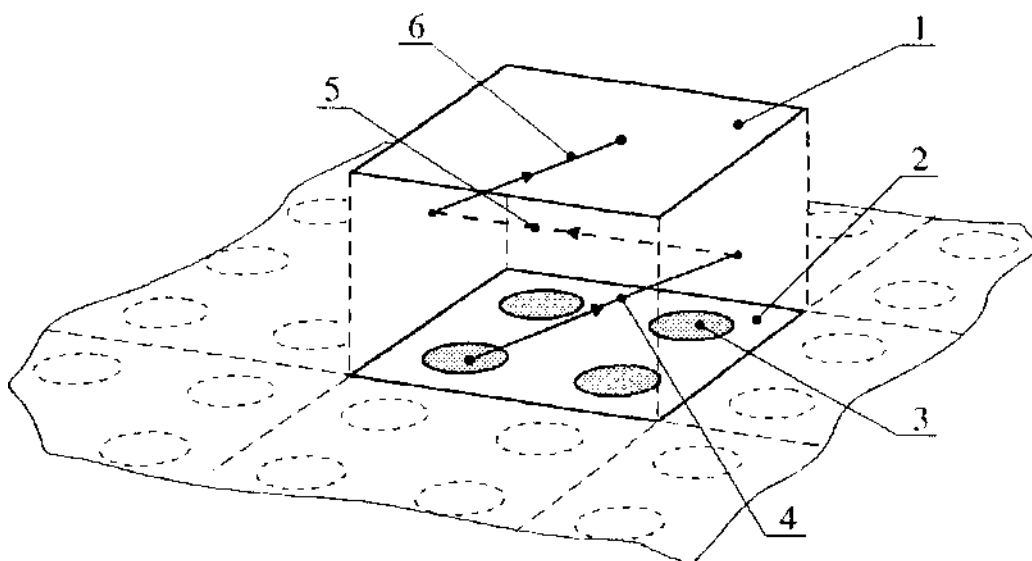


Рисунок 2.7 - Расчетная ячейка:

1 - элемент подложки; 2 - элемент источника; 3 - фрагмент сублимирующего вещества; 4 - траектория движения атома; 5 - виртуальный перенос атома; 6 - продолжение траектории атома

торцевой границы ячейки, атом виртуально перемещается на ее противоположную сторону с сохранением всех кинетических характеристик движения. Аналогичный подход применяется в физике твердого тела при моделировании кинетических явлений в кристаллах [54], которые так же рассматриваются как бесконечные периодические структуры. Использование расчетных ячеек позволяет существенно уменьшить необходимый для работы модели объем оперативной памяти ЭВМ и увеличить скорость счета.

Элемент подложки, образующий расчетную ячейку (рисунок 2.7), разбивается на элементарные площадки dS_{ij} , где $i = 1, 2, \dots, k$; $j = 1, 2, \dots, m$; k, m - число элементарных площадок по сторонам подложки. Каждой площадке ставится в соответствие элемент M_{ij} матрицы размерностью $k \cdot m$. Элемент M_{ij} содержит число, соответствующее количеству атомов, осажденных на элементарной площадке подложки dS_{ij} . Таким образом, в ходе работы атомно-кинетической модели формируется двумерный массив данных о планарном распределении атомов по поверхности подложки (рисунок 4.15). На основе этих данных можно проводить теоретические исследования особенностей массопереноса при ЗСП (п. 4.3).

Результаты расчета с помощью этой модели носят вероятностный, статистический характер, поскольку в каждый момент времени t число атомов,

осевших в некоторой точке r на подложке, является случайной величиной. Поэтому предлагаемую модель уместно называть статистической.

54

Пригодный для интерпретации результат моделирования достигается после просчета движения многих атомов.

Поскольку коэффициент конденсации атомов α по сути является вероятностью того, что атом будет захвачен растущим слоем, то при множественном переотражении атомов между близко расположенными источником и подложкой величина $1/\alpha$ определяет среднее количество актов взаимодействия атома с подложкой, прежде чем он останется на ней. Так как атом после отражения его подложкой совершает два скачка (к источнику и от источника), то общее число скачков в среднем равно

$$\gamma = 2/\alpha. \quad (2.38)$$

Полученная зависимость справедлива только для случая, когда коэффициент переноса вещества из источника на подложку равен единице, т.е. отсутствует вынос атомов за пределы вакуумной зоны. В действительности атом может вылететь из ростовой зоны, поэтому, учитывая диффузный характер движения атомов (см. п. 2.4), по аналогии с формулой Эйнштейна для броуновского движения можно записать

$$R^2 = \gamma \lambda_0^2$$

где λ_0 - длина свободного пробега в зоне. Так как $\lambda_0 \approx l$, то

$$\gamma \equiv (R/l)^2 \quad (2.39)$$

В качестве оценки величины γ удобно использовать минимальное значение из выражений (2.38), (2.39)

$$\gamma = \min \left(\left(\frac{R}{l} \right)^2, \frac{2}{\alpha} \right]$$

Очевидно, что время расчета траектории движения в вакуумной зоне одного атома пропорционально количеству совершаемых им скачков между источником и подложкой. Поэтому, практическое использование атомно-кинетической модели для легколетучих веществ с малым коэффициентом конденсации может быть затруднено из-за неприемлемо большого времени счета, например, при моделировании массопереноса вещества с коэффициентом конденсации $\alpha = 10^{-5}$ на компьютере с процессором Pentium-750 для получения результатов требуется около 100 часов. Необходимо также учитывать то обстоятельство, что усложнение модели (например, учет рельефа на поверхностях источника или

подложки) приводит к существенному увеличению числа математических операций, приходящихся на один скачок атома, и, как следствие, к увеличению общего времени счета.

На основе атомно-кинетической модели возможно моделирование массопереноса не только из однородных плоских источников простой формы, но и из составных многокомпонентных источников, из источников, имеющих

на поверхности элементы рельефа. Подложка также необязательно должна быть планарной. Эти обстоятельства выгодно отличают данную модель от зеркальной и диффузионной моделей.

Выводы

1. Построена зеркальная модель массопереноса при ЗСП. Получено выражение (2.6) для интегрального потока атомов, падающих на подложку и показано, что это выражение качественно правильно отражает закономерности ЗСП и дает верные количественные результаты при физически очевидных предельных переходах. Эта модель наглядно и просто в интегральной форме описывает массоперенос и позволяет изучить его общие закономерности.

2. Развита диффузионная модель массопереноса и получена система уравнений для анализа роста слоев в квазиравновесных условиях. Модель базируется на представлении о диффузионном характере массопереноса атомов вещества в вакуумной зоне между источником и подложкой, обусловленном многократными переотражениями атомов. Модель позволяет вычислять локальные величины, характеризующие массоперенос в некоторой точке зоны в условиях малых значений коэффициента конденсации α и геометрического параметра l/R .

3. Разработана атомно-кинетическая модель массопереноса ростового вещества в тонкой вакуумной зоне между источником и подложкой. Предложены алгоритмы и основные уравнения для реализации атомно-кинетической модели на ЭВМ. Показана эффективность компьютерного моделирования, позволяющего рассматривать многие практически важные геометрические ситуации процесса ЗСП. Установлено, что общее время расчета по атомно-кинетической модели обратно пропорционально коэффициенту конденсации атомов на подложке α .

4. Показано, что разработанные три модели являются взаимодополняющими и дают одинаковые результаты в тех случаях, когда области их применимости перекрываются. Зеркальная модель наиболее наглядно и просто описывает массоперенос при ЗСП, однако получаемые результаты носят интегральный характер. Диффузионная модель позволяет получать локальные величины, характеризующие массоперенос, но с ее помощью возможен расчет только для веществ с малым коэффициентом конденсации $\alpha \ll 1$ при $l/R \ll 1$. Обе модели применимы для наиболее простой композиции, включающей плоские сплошные источник и подложку. Атомно-кинетическая модель не имеет

принципиальных ограничений на величину параметров l/R и α и позволяет анализировать массоперенос в системе «источник-подложка» любой геометрии, а также при наличии неоднородностей в структуре и составе источника.

Глава 3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Разработка экспериментальной установки

Условия протекания процесса зонной сублимационной перекристаллизации существенно отличаются от всех родственных методов, рассмотренных в гл. 1. По этой причине аппаратное и методическое оформление родственных процессов не может быть напрямую применено к ЗСП. Требуется разработка и конструирование специальной экспериментальной установки, удовлетворяющей ряду требований, изложенных ниже. В то же время успешно могут быть использованы некоторые элементы аппаратуры и конструктивные решения, используемые в методах молекулярно-лучевой эпитаксии и зонной перекристаллизации градиентом температуры.

При проведении процесса ЗСП выполнение условия (2.2) достигается помещением композиции источник-подложка в вакуумную камеру. Поскольку для типичных размеров подложки $R = 20$ мм соответствующая толщина вакуумной зоны l для выполнения условия (2.1) не должна превышать 2 мм, то длина свободного пробега молекул остаточных газов должна быть не менее 20-30 мм. Такое значение λ , достигается при давлении в вакуумной камере порядка 10^{-2} Па [16]. Таким образом, средства откачки должны обеспечивать остаточное давление не более, чем указано выше, на протяжении всего времени проведения процесса ЗСП. Это требование может быть соблюдено при использовании масляных средств откачки, включающих в себя форвакуумный и диффузионный насосы [80, 81], которые в совокупности способны создать в вакуумной камере вакуум не хуже 10^{-2} - 10^{-3} Па без применения специальных азотных ловушек. Следует отметить, что в вакуумной зоне при выполнении условия (2.1) происходит локальное улучшение вакуума на один-два порядка, в зависимости от степени активности компонент остаточных газов [13, 120].

При выборе конструкции и материала камеры необходимо исходить из следующих основных требований:

- возможность визуального контроля и пирометрии;
- обеспечение рабочего остаточного давления не менее 10^{-2} - 10^{-4} Па;
- свободный и быстрый доступ к внутренним элементам;
- простота конструкции.

Этим требованиям в полной мере удовлетворяют кварцевые камеры. Прозрачность кварца позволяет отказаться от принудительного воздушного или водяного охлаждения стенок камеры; нет необходимости уплотнения

окон, что упрощает конструкцию. Стойкость к большим тепловым перепадам дает возможность максимально использовать объем камеры, располагая элементы оснастки вплотную к стенкам. Этот материал допускает простую отмывку стенок камеры от конденсата в растворах кислот.

Внутренняя оснастка вакуумной камеры предназначена для размещения на ней нагревательного элемента (спирали), композиции источник-подложка, системы дополнительных тепловых экранов для регулирования градиента температуры. Таким образом, оснастка является несущей конструкцией, и материал, из которого она изготавливается, должен удовлетворять ряду требований:

- *температура плавления* не менее 2000 К для обеспечения жесткости конструкции;
- отсутствие значительных деформаций элементов конструкции в диапазоне температур до 1800 К;
- низкое давление паров при температурах проведения процесса ЗСП (до 1800 К) для исключения загрязнения растущих слоев примесями, содержащимися в материалах оснастки.

Всем приведенным требованиям в качестве материала внутренней оснастки удовлетворяет молибден. Поскольку он является металлом, то также возможно изготовление из него токоведущих деталей, которые будут подвергаться воздействию высоких температур. Другим вариантом является использование графита в качестве материала для внутрикамерной оснастки. Однако, он имеет более развитую поверхность по сравнению с металлами, что требует дополнительной процедуры обезгаживания при каждом вакуумировании камеры. Вторым существенным недостатком графита является его низкая прочность, что может привести к проблемам при изготовлении и использовании тонкостенных элементов оснастки сложной формы. В то же время, из графита вполне могут быть изготовлены некоторые детали кассет и держатели для образцов.

Основным элементом нагревательного устройства является спираль. Она должна обеспечивать равномерный нагрев образцов, характерные планарные размеры которых составляют не менее 40 мм. Очевидным решением такой задачи является применение плоской спирали, площадь которой превышает площадь образца для избежания значительных неоднородностей силового поля на краях образца. По электрическим и теплофизическим свойствам для изготовления спирали

нагревательного устройства наиболее подходит графит. Более высокое удельное сопротивление графита, по сравнению с металлами, позволяет снизить ток, потребляемый нагревательным элементом, что в свою очередь исключает необходимость применения специального охлаждения для тоководов. А малый коэффициент теплового расширения графита обеспечивает планарность спирали.

Любой технологический процесс должен предусматривать возможность проводить контроль за рядом важных параметров. В процессе ЗСП такими параметрами являются давление остаточных газов в объеме вакуумной камере, температура процесса (в частности, температуры источника и подложки) и электрическая мощность, подводимая к нагревательному элементу. Давление остаточных газов в диапазоне 10^{-2} - 10^{-4} Па может контролироваться с помощью выпускаемых промышленностью вакуумметров, снабженных термопарной и ионизационной лампами. Контроль за температурой процесса ЗСП, как показывает практика, наиболее удобно проводить с использованием термопарного метода [82], при котором спай термопары располагается в непосредственной близости от нагревательного элемента (плоский спирали) с противоположной стороны от образцов. Достоинствами контроля температуры таким способом является оперативность метода, широкий температурный диапазон, простота использования. К недостаткам применения термопарного метода можно отнести необходимость проведения переградуировки термопары для установления соответствия между показаниями термопары и истинной температурой подложки или источника. Переградуировка, которая выполняется один раз, осуществляется либо по реперным точкам, либо с помощью оптической пирометрии.

3.2 Описание экспериментальной установки

3.2.1 Вакуумная система и рабочая камера установки

Вакуумные условия для реализации процесса осаждения слоев металлов и полупроводников могут быть созданы в простой по конструкции установке с рабочей камерой колпачного типа и стандартными масляными средствами откачки: вспомогательным форвакуумным и диффузионным насосами. За основу был взят стандартно выпускаемый агрегат АВП-160/250, включающий диффузионный насос, заливную азотную ловушку и затвор шиберного типа (рисунок 3.1).

В качестве камеры использован выпускаемый промышленностью кварцевый колпак диаметром 180 мм и длиной 1 м (1). Самоуплотняющаяся камера колпачного типа с резиновой прокладкой обеспечивает быстрый и удобный доступ к внутренней оснастке. Промежуточным звеном между вакуумным агрегатом и камерой является тубус из нержавеющей стали (2), служащий несущей основой для внутрикамерной

оснастки (9), и в котором выполнены все необходимые уплотнения (силовые и измерительные токовводы (7) и др.), а также ввод магистрали предварительной откачки камеры и натекагель (6). Предварительная откачка камеры и агрегата обеспечивались подсоединением их к форвакуумным насосам.

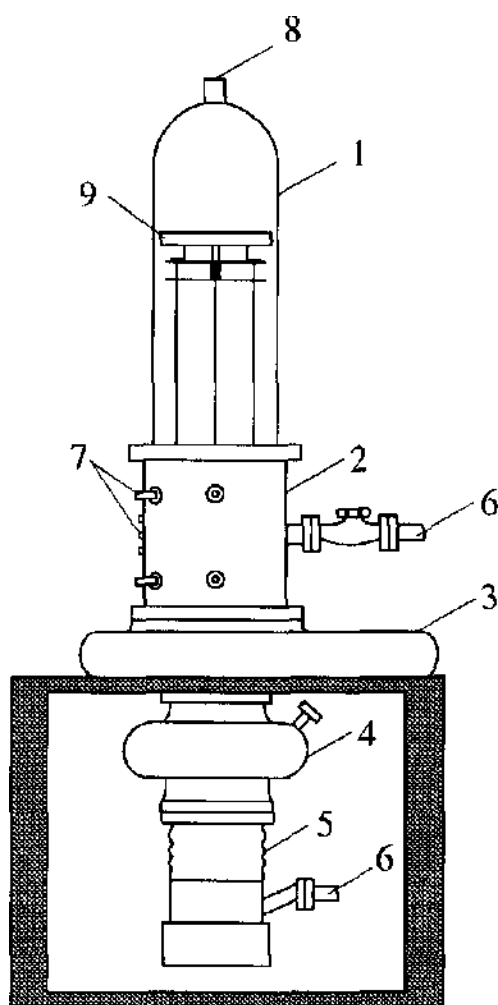


Рисунок 3.1 - Схема установки для ЗСП:

1 - кварцевый колпак; 2 - тубус; 3 - затвор; 4 - азотная ловушка; 5 - диффузионный насос; 6 - магистрали форвакуума; 7 - токовводы; 8 - вваренной оптическое кварцевое окно; 9 - нагревательное устройство

Измерение остаточного давления производилось ионизационным датчиком ПМИ-2, размещенным под затвором.

Внутри камеры размещается нагревательное устройство с кассетой для источника и подложки, крепящееся к тубусу стойками, токовводы и система экранов.

Описанная вакуумная система позволяет проводить процесс осаждения слоев в вакууме до 10^{-3} Па, достижение которого не связано с применением дополнительных средств откачки (адсорбционных насосов) и

азотных ловушек.

3.2.2 Нагревательное устройство

Нагревательное устройство установки обеспечивает температуру на источнике до 1800 К. Это необходимо для работы с широким перечнем материалов. Конструкция устройства и размещение источника и подложки ясно из рисунка 3.2. Главной деталью устройства является круглая плоская спираль (рисунок 3.3). В качестве материала спирали используется мелкопористый чистый графит МГ-1 с упрочняющим пироуглеродным покрытием. Такая спираль легко изготавливается из пластины графита с помощью алмазного диска и не меняет своих свойств в процессе эксплуатации.

Все детали нагревательного устройства кроме спирали, изоляторов и кассеты для образцов выполнены из молибдена толщиной от 0,5 до 1 мм. Электрическая изоляция спирали от несущего экрана осуществляется за счет четырех сапфировых полос, поддерживающих спираль по периметру. Центральная часть круглой кассеты, в которой размещаются источник и подложка, выполнены из упрочненного графита, а ее несущая периферийная

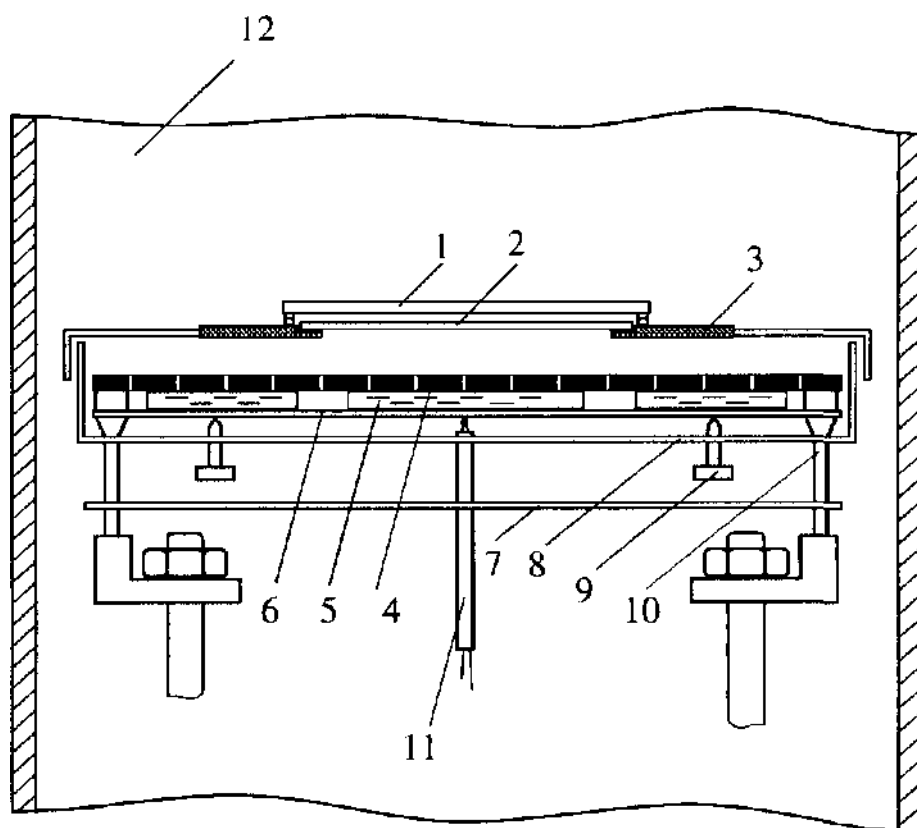


Рисунок 3.2 - Схема нагревательного устройства:

I - подложка; 2 - источник; 3 - кассета; 4 - спираль;
5 - сапфировые изоляторы; 6 - несущий экран; 7 - экран; 8 - корпус; 9 - юстировочные винты; 10 - токовводы;
II - термopapa; 12 - кварцевый колпак

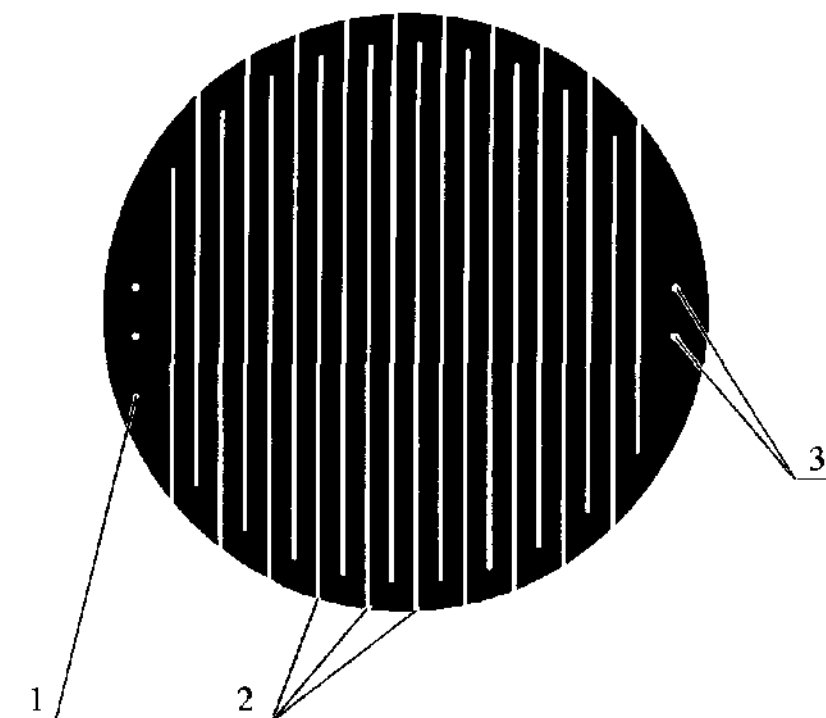


Рисунок 3.3 - Графитовая спираль:

1 - графитовый диск; 2 - пазы; 3 - отверстия для крепления к тоководам

часть - из молибдена. Конструкция нагревательного устройства обеспечивает достаточно равномерный радиальный нагрев источника. Перепад температур между центром и краем не превышает 30 К при диаметре источника 70 мм и температуре 1700 К. Дополнительное выравнивание теплового поля возможно за счет использования системы дополнительных экранов, расположенных как ниже спирали, так и поверх кассет. Температура источника задается нагревателем. Температура подложки обуславливается излучением источника и системой экранов над подложкой. При открытой верхней поверхности подложки (экраны отсутствуют) обеспечивается максимальный тепловой перепад между источником и подложкой.

Питание нагревателя осуществляется переменным током от автотрансформатора типа РНО. Мощность, потребляемая нагревателем в типичном случае составляет около 2500 Вт. При ширине витка спирали 5 мм ток через токовводы не превышает 60 А, поэтому не требуется их дополнительное охлаждение.

3.2.3 Измерение температурных параметров

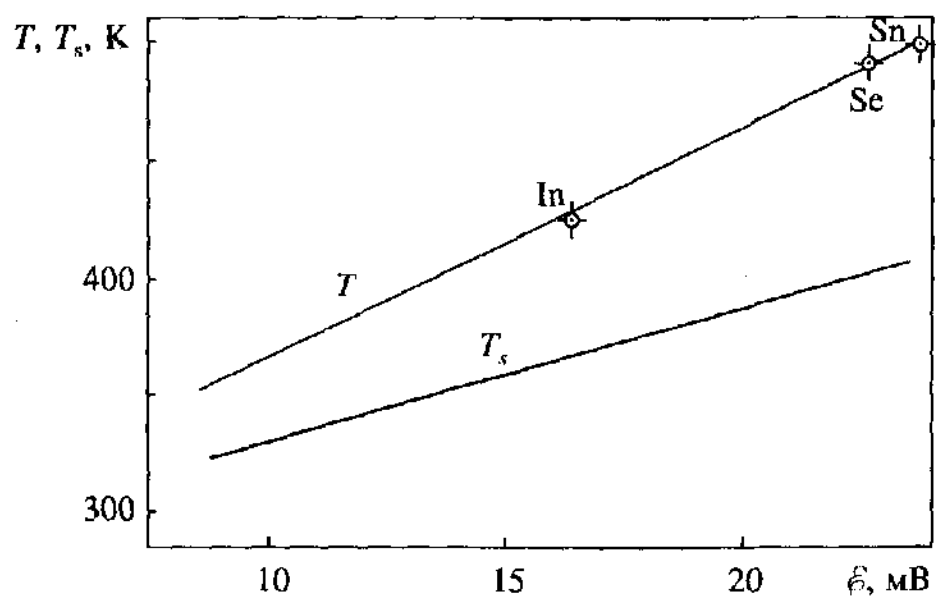
Контроль за температурой подложки T_s выполнялся с помощью оптических пирометров и термопары (для высокотемпературных процессов с $T_s > 1050$ K) или только с помощью термопары (для низкотемпературных процессов) [82]. Оперативная пирометрия проводилась как через стенку колпака (высокое качество кварцевого стекла это позволяет), так и через специально вваренное в нее окно из оптического кварца. Измерения выполнялись с помощью приборов ОППИР-17 и «Проминь» с точностью - (± 10 K). Пирометрия подложки позволила произвести переградуировку термопары марки хромель-алюмень, спай которой располагался, как показано на рисунке 3.2. Установившимся показаниям термопары ε ставились в соответствие значения яркостной температуры подложки.

Для низкотемпературных процессов градуировка термопары проводилась по реперным точкам плавления In, Se, Sn. Полученная зависимость $T(\varepsilon)$ (рисунок 3.4) позволяет контролировать температуру процесса без непосредственного измерения.

3.2.4 Температурно-временные режимы

Существенная методическая особенность процесса ЗСП заключается в температурной взаимосвязи источника и подложки и совместный их прогрев на начальной стадии. В сочетании с тепловой инерционностью нагрева-

Рисунок 3.4 - Градуировочный график $\varepsilon(T)$: o -реперная точка



тельного устройства, описанного выше, эта особенность находит отражение на графиках типичных температурно-временных режимов (рисунки 3.5, 3.6).

В результате предварительных экспериментальных исследований нами были выбраны два температурных режима проведения экспериментов:

- для низкотемпературных процессов (рисунок 3.5) режим начинается резким подъемом мощности нагревателя до $W_0 = 3W_n$, где W_n - мощность, подводимая к нагревателю в стационарном режиме и обеспечивающая необходимую температуру источника Т. Такой режим связан с большой инертностью нагревательного устройства на малых температурах. По мере прогрева мощность, подаваемая на печь, постепенно снижается до заданной W_n . Это позволяет сократить время прогрева и более однозначно определять момент начала испарения материала с источника;

- для высокотемпературных процессов (рисунок 3.6) температурный режим включает низкотемпературную стадию прогрева нагревательного устройства и обезгаживания после подачи некоторой начальной мощности W_0 . На основе предварительных исследований нами выбрано значение $W_0 = 1000$ Вт. Продолжительность стадии прогрева определяется тепловой инертностью нагревательного устройства и составляет $t \sim 15$ мин.

3.3 Источники паров и подложки, используемые для экспериментальных исследований ЗСП

3.3.1 Выбор модельных материалов

Модельные материалы для экспериментальных исследований кинетики массопереноса при ЗСП должны удовлетворять следующим требованиям:

- достаточно высокая скорость сублимации в диапазоне температур до 1700 К;
- осаждаемые слои должны быть удобны для измерения толщины;

- неагрессивность материала, т.е. материал не должен вступать в неконтролируемые реакции с остаточными газами и элементами нагревательного устройства вплоть до точки плавления; подобные реакции приводят к изменению кинетики переноса вещества;

- безопасность работы с материалом, т.е. не должно возникать необходимости в применении специальных средств защиты при использовании данного материала;

- простота очистки деталей вакуумной системы и кварцевого колпака от конденсата, неизбежно образующегося при испарении.

Перечисленным требованиям в полной мере удовлетворяют селен (Se), серебро (Ag), эрбий (Er), кремний (Si). Применение этих материалов

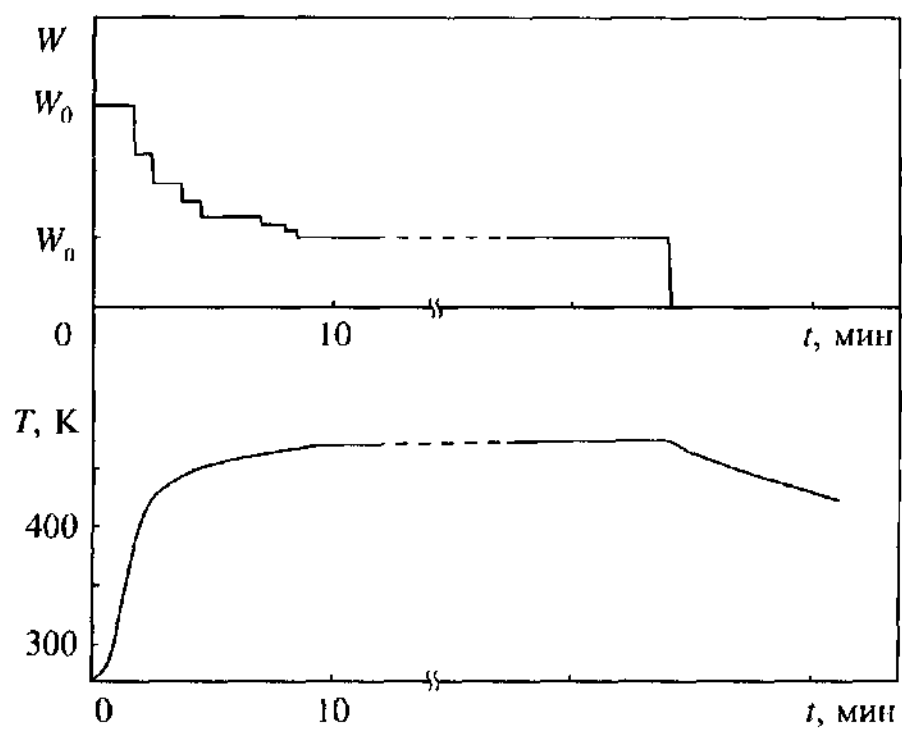


Рисунок 3.5 - График температурно-временного режима для низкотемпературного процесса

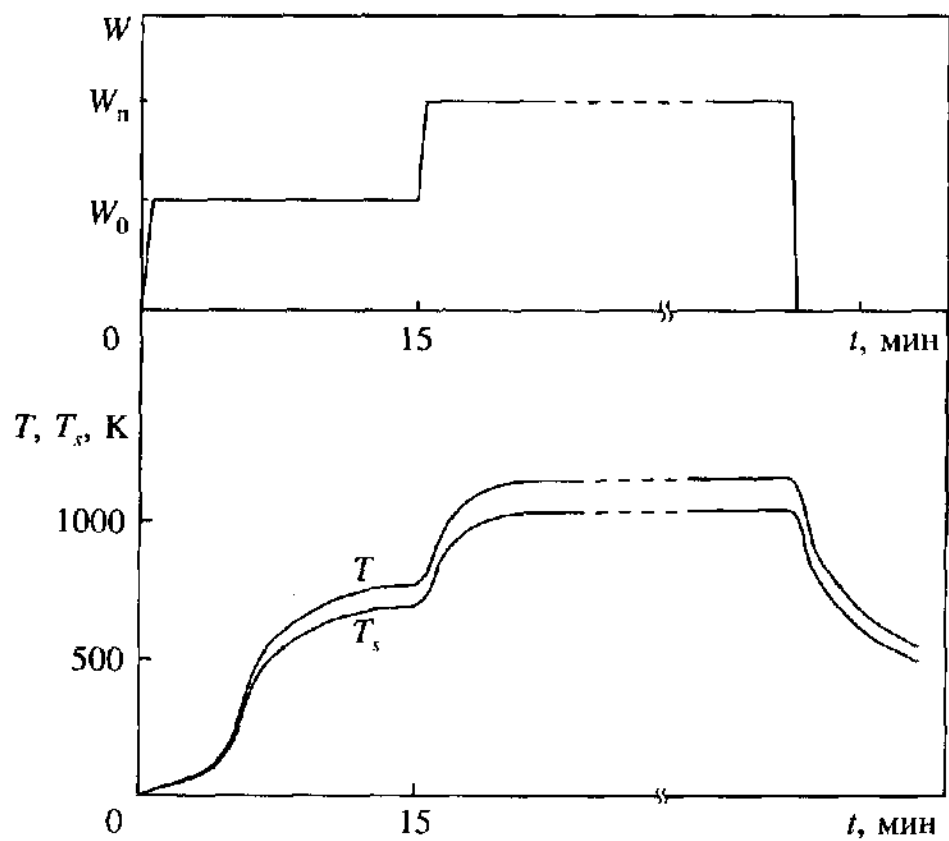


Рисунок 3.6 - График температурно-временного режима для высокотемпературного процесса

позволяет охватить достаточно широкий температурный диапазон проведения процесса ЗСП, выявить основные закономерности массопереноса вещества из сплошных и дискретных источников.

Кремний является наиболее широко используемым элементом в твердотельной электронике, поэтому применение его в качестве модельного материала придает дополнительную актуальность исследованиям. Нами использовались в качестве источников полированные пластины кремния КДБ-12 диаметром 76 мм и толщиной 360 мкм. Дополнительной механической и химической обработки пластины не подвергались.

Выбор эрбия обусловлен прежде всего несомненной актуальностью этого элемента как легирующего при кристаллизации эпитаксиальных слоев кремния [83-85]. Кроме того, эрбий является по своим физико-химическим свойствам типичным представителем ряда редкоземельных материалов. В настоящей работе использовался электролитический эрбий в виде гранул, размер которых составлял 0,1-1 мм. Для дополнительной очистки материала производилась предварительная перекристаллизация эрбия на молибденовые фалып-подложки, которые в дальнейшем использовались в качестве источника паров Er.

Селен является наиболее удобным модельным материалом при исследовании репродукционного осаждения слоев из дискретных источников. Высокая скорость сублимации селена и низкая реакционная способность при температуре $T < 490$ К позволяет максимально упростить проведение эксперимента. Осаждение аморфных слоев Se, повторяющих морфологию подложки, облегчает измерение геометрии получаемых слоев. На основе пробных опытов было установлено, что наиболее оптимальным является применение Se в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц 5-10 мкм. Это обусловлено тем, что сплошные однородные пленки Se при нагревании теряют планарность, что недопустимо в условиях малых расстояний между источником и подложкой.

Серебро активно применяется в твердотельных технологиях для выполнения межэлементных соединений, получения контактов и др.

Поэтому исследования ЗСП Ag являются целесообразными. Для экспериментов мы использовали пластины Ag толщиной 150 мкм.

Кремний, серебро, эрбий и селен являются достаточно безопасными материалами, при работе с ними требуется соблюдать обычные меры предосторожности [86]. Вся внутрикамерная оснастка вакуумной установки выполнена из молибдена и графита. Из перечисленных модельных материалов только Se при высоких температурных ($T > 1000\text{K}$) образует вредные соединения с молибденом [86]. Но поскольку температура проведения процессов с использованием Se низкая ($T < 490\text{ K}$), то это исключает активное взаимодействие и образование вредных соединений. Конденсат, образу-

щийся при проведении процессов на кварцевом колпаке вакуумной установки, легко смывается в растворе кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$.

Все модельные материалы обладают достаточно большим давлением паров вблизи своих точек плавления, что свидетельствует о высокой скорости сублимации. На рисунках 3.7, 3.8 представлены температурные зависимости скорости испарения Se, Ag, Er, Si, построенные по данным работ [16, 71, 87-88, 100].

3.3.2 Создание специальных источников

Применение метода ЗСП не ограничивается использованием плоских однородных сплошных источников, создание которых для ряда материалов может быть затруднено технически или по каким-либо причинам не выгодно. Альтернативой таким источникам могут служить дискретные источники, представляющие собой совокупность локальных (точечных или линейных) источников, имеющих определенное пространственное расположение. Испарение из таких индивидуальных источников происходит независимо друг от друга.

Многокомпонентный дискретный источник (мультиисточник) - это дискретный источник, описанный выше, локальные фрагменты которого имеют различный химический состав.

Для исследования закономерностей массопереноса и осаждения слоев металлов и полупроводников с использованием дискретных источников в процессе ЗСП необходимо создание специальных источников, обеспечивающих заданное пространственное распределение испускаемых атомарных потоков.

Одним из видов источников, необходимых для экспериментальных исследований, являются дискретные источники, которые должны обладать следующими характеристиками:

- скорости испарения из каждого локального источника приблизительно равны между собой;
- фрагменты испаряемого вещества расположены с определенной закономерностью. Это позволит достаточно просто измерять профиль осаждаемого слоя, описывать периодическое расположение источников в

атомно-кинетической модели для проведения компьютерного эксперимента;

- материал основания, на котором располагаются фрагменты испаряемого вещества, не должен вступать во взаимодействие с ним;

- материал основания должен обладать малой, по сравнению с основным веществом, скоростью испарения для исключения неконтролируемых взаимодействий в паровой фазе и на поверхности растущего слоя;

- механическая прочность источника;

- простота изготовления и использования источника.

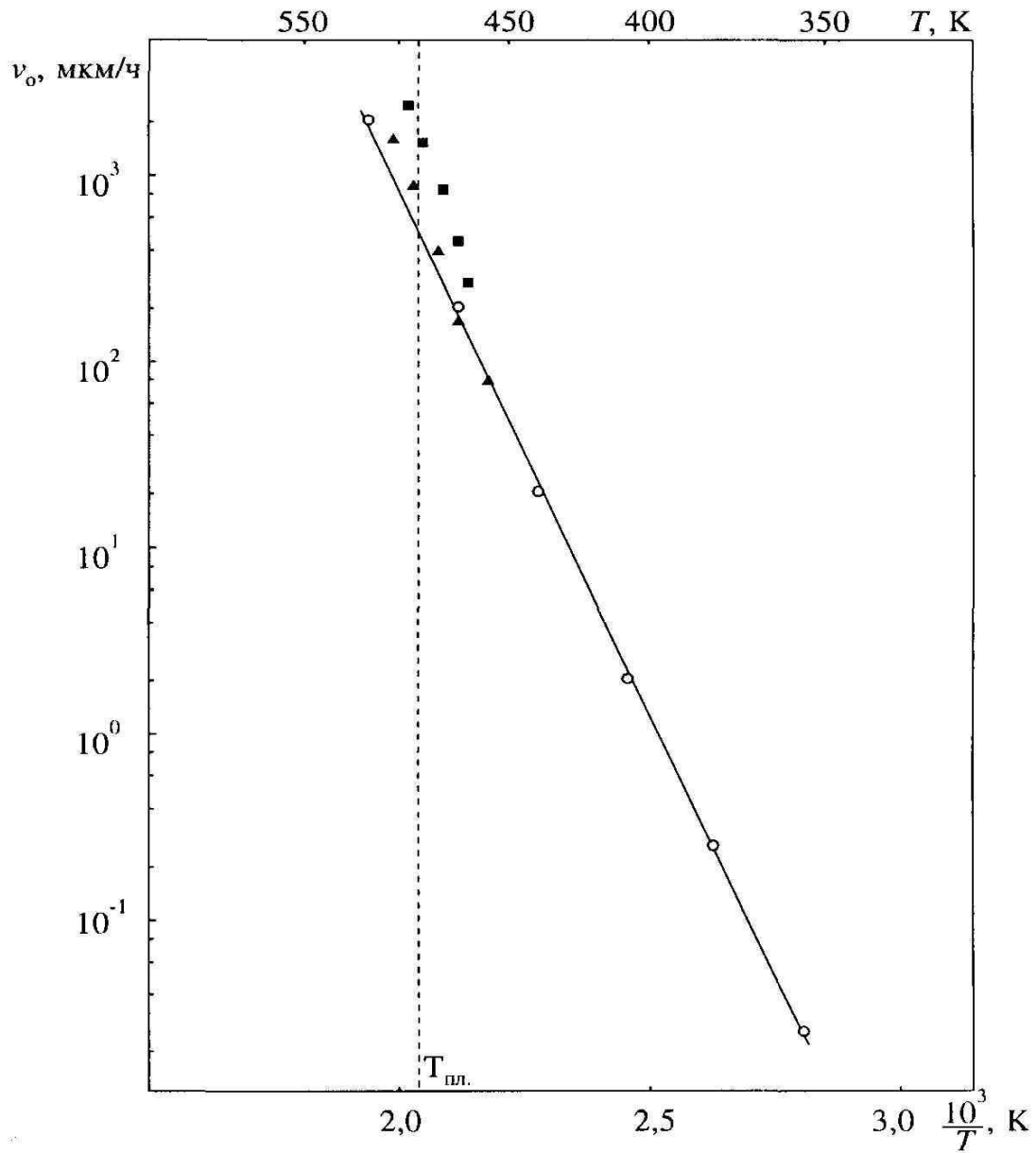


Рисунок 3.7 - Температурная зависимость скорости испарения селена
(данные о давлении паров взяты из работ: ○ - [16]; ■ - [71];
▲ - [87])

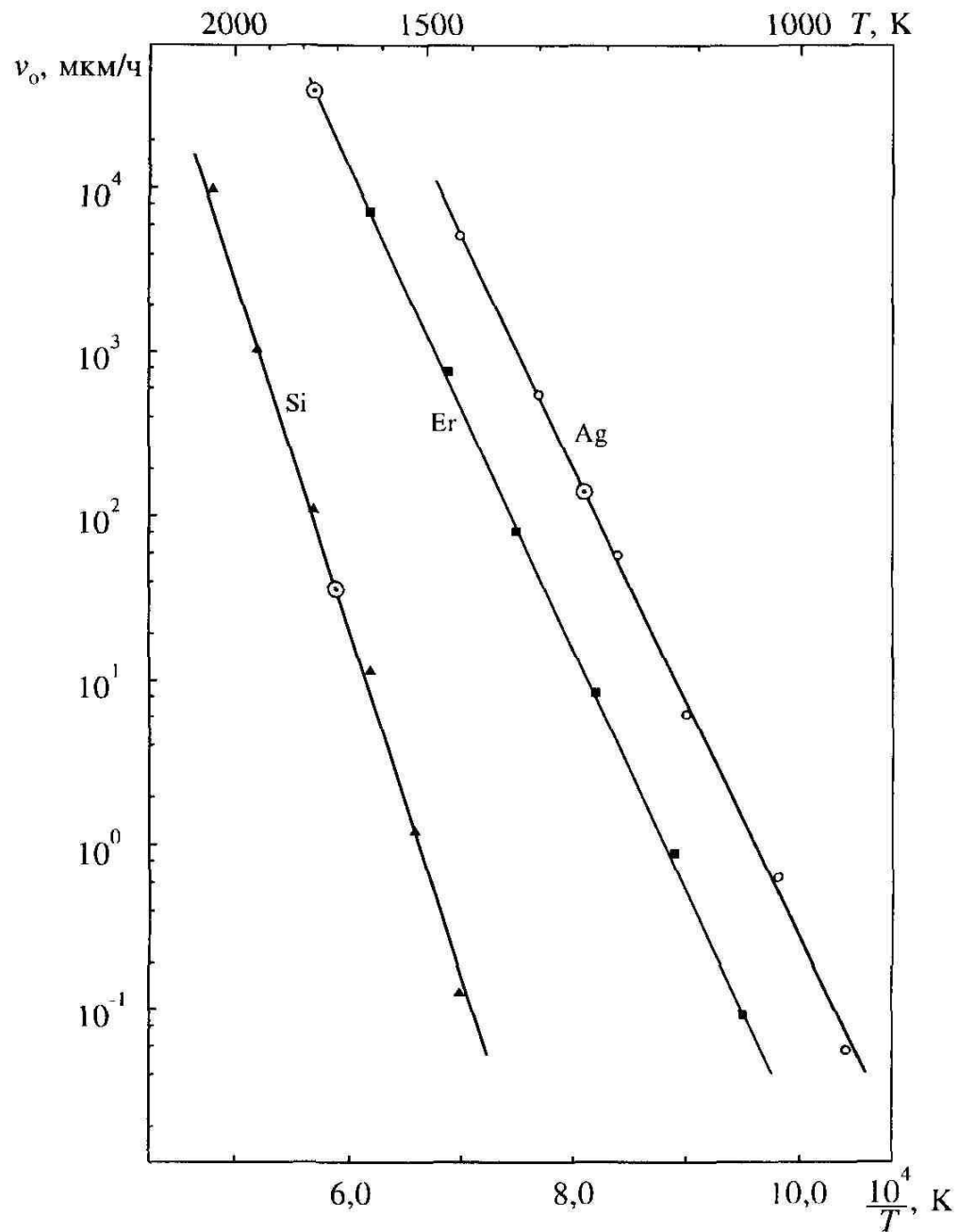


Рисунок 3.8 - Температурная зависимость скорости испарения кремния, эрбия, серебра (данные о давлении паров взяты из [16,88,100])
 ● - точка плавления

Перечисленным требованиям в полной мере удовлетворяет структура дискретного источника, представленная на рисунке 3.9. В качестве материала основания выбран листовой алюминий толщиной 2 мм. Этот материал обладает достаточной механической прочностью, не деформируется при температурах проведения процесса (до 500 К), что обеспечивает планарность источника. Скорость сублимации Al при температуре источника $T = 470$ К [16] пренебрежительно мала, по сравнению со скоростью испарения модельного материала. В таком типе источников модельным материалов являлся Se.

Дискретные источники представляют собой углубления в пластине-основании, в которые закладывается порошок Se. Общее основание в сочетании с ячеистой структурой обеспечивают однородность температурного поля для каждого дискретного источника в отдельности и в целом для всей группы дискретных источников. Это обеспечивает одинаковые скорости испарения.

Расположение дискретных источников в узлах прямоугольной решетки с шагом r_0 выбрано из соображений простоты изготовления, простоты измерения модулированности осажденного слоя (по шлифу, плоскость которого проходит параллельно любому ряду источников).

Для исследования закономерностей массопереноса при ЗСП мы также изготавливали источники с расположением фрагментов сублимирующегося вещества в узлах решетки, элементарной ячейкой которой является равносторонний треугольник со стороной r_0 (структура типа «соты»). Такая структура, как будет показано в главе 4, является более оптимальной с точки зрения осаждения однородных по толщине слоев, так как при этом поверхности испарения расположены более близко друг к другу, по сравнению с прямоугольной ячейкой при одинаковом размере сторон ячеек.

Другой вариант создания дискретного источника - это использование экрана с набором отверстий, расположенного в пространстве между сплошным однородным плоским источником и подложкой (рисунок 3.10). При этом испарение с источника происходит по всей поверхности, однако на подложку попадают только атомарные потоки, которые прошли через отверстия экрана. Таким образом, каждое отверстие является

самостоятельным источником атомов, причем скорости испарения из таких псевдоисточников равны. Толщина экрана должна быть много меньше диаметра отверстий, чтобы не оказывать существенное влияние на диаграмму направленности молекулярных потоков, истекающих из отверстий. Для такой системы «источник-экран-подложка» толщина зоны l принимается равной расстоянию между экраном и подложкой.

С практической точки зрения последний подход к созданию дискретных источников является более универсальным. Используя единый сплошной

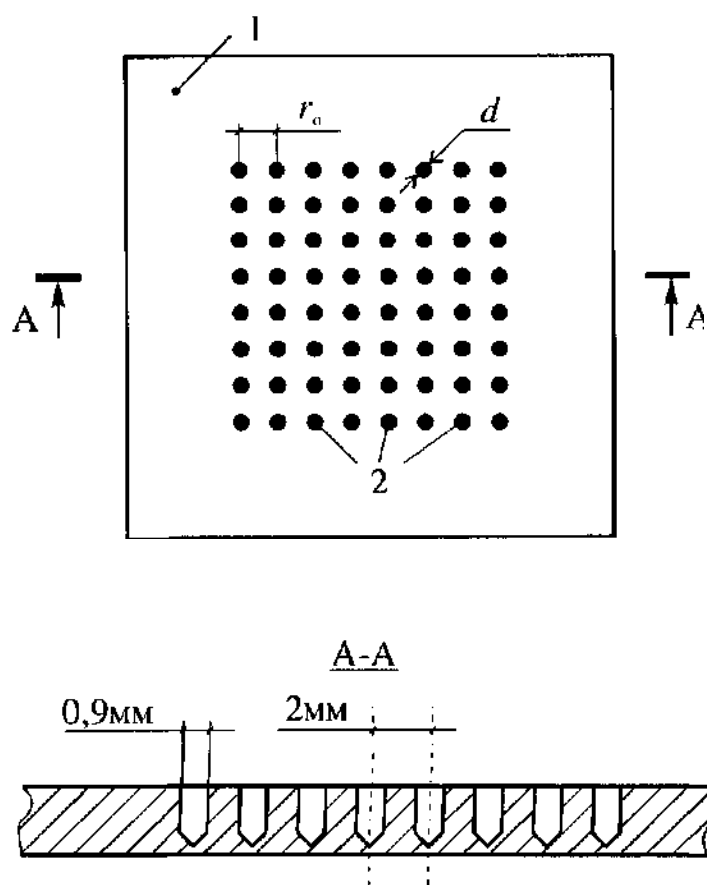


Рисунок 3.9 - Дискретный источник:

1 - пластина-основание; 2 - фрагменты испаряемого вещества

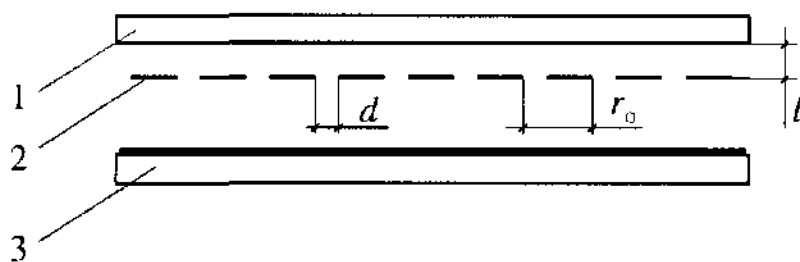


Рисунок 3.10 - Система источник-экран-подложка :

1 - подложка; 2 - экран; 3 - сплошной источник

источник и применяя экраны с различной конфигурацией и размерами отверстий, можно изменять плотность атомарных потоков, подающих на различные участки подложки, и как следствие осаждать слои разного профиля.

3.3.3 Выбор материала подложек

Выбор подложки зависит прежде всего от используемого в качестве источника модельного материала. Необходимо учитывать температурные особенности материала подложки, возможные взаимодействия подложки и растущего слоя, удобство проведения последующих измерений и т.д.

Для Si в качестве подложек использовались кремниевые пластины КДБ-12 ориентации (100) диаметром 16 мм и толщиной 360 мкм. При этом не возникают нежелательные химические взаимодействия растущего слоя с материалом подложки, обеспечивается рост эпитаксиального слоя, что в свою очередь позволяет проводить измерения толщины по размерам дефектов упаковки (см. п. 3.5).

Для Se и Ag также удобно использовать пластины кремния в качестве подложки. Процессы ЗСП Se и Ag протекают при температурах подложки 370 К и 1000 К, поэтому, учитывая пассивность этих модельных материалов при таких условиях по отношению ко многим веществам, химический состав подложки несущественен, однако высокая планарность пластин кремния и высокая чистота поверхности делают этот материал удобным для последующих локальных измерений толщины слоя.

При проведении процессов ЗСП эрбия в качестве подложек использовались пластины молибдена, сапфира и кремния. Несмотря на высокую реакционную способность Er по отношению к Si, выбор кремния объясняется тем, что наиболее интересно в практическом плане отработка технологии получения слоев Er именно на пластинах Si для последующего применения таких слоевых структур в процессе ЗПГТ (п. 5.4). Кремневая подложка позволила по шлифу проводить измерения толщины осажденного слоя. Использование сапфира и молибдена в качестве подложек позволило получить перекристаллизованный эрбий в виде фольги в первом случае и в

виде слоевого источника Mo-Er во втором.

Перед проведением процесса ЗСП подложки всех типов, кроме кремниевых, подвергались шлифовке, химической отмывки в органических растворителях (ацетон, толуол, октан) и смесях кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3$) с последующим отжигом в условиях тонкой вакуумной зоны при температуре 1500 К.

3.4 Методика формирования рельефа на подложке

Для экспериментального исследования роста слоев на подложках с элементами рельефа в условиях ЗСП необходимо было специальным образом подготовить подложки. В качестве материала подложек выбраны пластины монокристаллического кремния КДБ-12 ориентацией (100) и толщиной 360 мкм. На пластинах методом фотолитографии [89-91] формировалась система параллельных линейных пазов с эллиптической формой сечения и глубиной 60 мкм (рисунок 4.26). Ширина паза на поверхности подложки составляла 110 мкм.

Методика использования фотолитографии для формирования рельефа высотой до 2 мкм на поверхности пластин Si достаточно хорошо отработана в технологии твердотельной электроники [89]. Особенности же глубинного травления Si (до 60 мкм) в условиях маскировки слоем фоторезиста не изучены. Поэтому потребовалась постановка специальных исследований и методических разработок процесса фотолитографии для получения глубоких пазов.

Основными требованиями при выборе фоторезиста являлись его кислотостойкость и возможность получения толстых слоев (до 5 мкм) без потерь светочувствительности и разрешающей способности. Этими свойствами обладают позитивные фоторезисты на основе нафтахинондиа-зидов, в частности фоторезист марки ФП-383 [90, 91].

В таблице 3.1 перечислены технологические операции формирования элементов глубинного рельефа на поверхности подложки, используемые в настоящей работе.

3.5 Измерение толщины слоев

При исследованиях массопереноса вещества одним из наиболее важных параметров осаждаемых слоев является их толщина h и ее изменение вдоль поверхности подложки $h(r)$. Знание этой зависимости необходимо как для определения скорости процесса ЗСП, так и для сопоставления результатов модельных и натурных экспериментов (глава 4).

Существует целый ряд способов определения толщины слоев [16, 92, 93] по приращению массы образца, с помощью шлифов различной геометрии, интерференционный, по дефектам упаковки в эпитаксиальном слое и др.

Применение в настоящей работе нескольких модельных материалов, имеющих различные механические и кристаллографические свойства получаемых слоев, делает необходимым использование разных методик измерения толщины слоев.

Для эпитаксиальных слоев кремния наиболее удобным оказывается измерение толщины h по размеру L максимального дефекта упаковки с

Таблица 3.1 - Режимы обработки пластин в процессе фотолитографии

Наименование операции	Режимы
1. Ультразвуковая отмывка пластин в диоксане	Обработка в двух порциях растворителя. Время обработки: I - 120 с; II - 240 с
2. Нанесение слоя фоторезиста методом центрифугирования	Тип фоторезиста: ФП-383 Толщина пленки фоторезиста: 2 мкм Скорость вращения центрифуги: 66,7 с' Время: 10 с
3. Низкотемпературная сушка	Температура: 293±5 К Время: 900 с
4. Сушка слоя фоторезиста	Температура: 343±5 К Время: 1800 с
5. Экспонирование слоя фоторезиста	Тип источника освещения: ПРК-4 Время экспонирования: 900 с
6. Проявление	Состав проявителя: 0,5% раствор КОН Время проявления: 10 с
7. Дубление	Температура: 423 К Время: 1800 с
8. Подготовка к травлению	Покрытие лаком ХСЛ тыльной стороны пластины
9. Травление пластин	Состав травителя: HN03:HF (3:1) Температура: 298 К Скорость травления: 0,5 мкм/с
10. Удаление лака и фоторезиста	Лак растворяют в диоксане. Фоторезист удаляют методом термодеструкции

помощью соотношений: $h = 0,816L$ и $h = 0,704L$ для ориентации (111) и (100) соответственно [94]. Применение этого метода позволяет избавиться от того или иного препарирования образца. Дефекты упаковки выявлялись нами с помощью интерференционного контраста по Номарскому [95] на оптическом микроскопе РМЕ (Carl Zeiss, Jena). Подобная методика накладывает ограничение на нижнюю границу измеряемой толщины 0,7 мкм, обусловленную минимальной ценой деления шкалы в окуляре использованного микроскопа.

Измерения толщины аморфных слоев селена и поликристаллических слоев серебра и эрбия проводились с помощью упомянутого выше микроскопа по шлифу, либо по измерению разности высот на ступеньке «слой-подложка». Перед измерениями проводилась предварительная подготовка образцов: шлифовка торцов с помощью порошков М20 и М7, а затем химическая полировка в смеси кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:3) в течении 15 с [96]. Такая технология обработки образцов позволила четко выявлять границу раздела «слой-подложка». Применение данной методики определения толщины слоя позволяет проводить измерения с точностью 5 мкм.

Для тонких слоев Se ($h < 1$ мкм) дополнительно применяли интерференционный метод с использованием интерферометра МИИ-4. Ступенька «слой-подложка» подготавливалась путем скрайбирования слоя. Точность измерений составляла 0,3 мкм.

Выводы

1. Исходя из требований к остаточному давлению в камере, температурным условиям и размерам образцов разработана конструкция экспериментальной установки для исследования процесса ЗСП в диапазоне температур от 400 К до 1800 К и давлений от 10^{-1} до 10^{-4} Па.

2. Обоснован выбор модельных материалов (Ag, Se, Si, Er) для исследований особенностей массопереноса при ЗСП в различных диапазонах температур и разработаны специальные источники, обеспечивающие необходимую пространственную дискретность потоков испаряющихся атомов для выполнения поставленных задач исследования.

3. Подробно проанализирована и обоснована приемлемая в данной

работе методика реализации процесса ЗСП Si, Ag, Er, Se на сконструированной установке, включающая температурно-временные режимы процессов, контроль температурных параметров ЗСП и способы реализаций ростовых композиций.

4. На основе фотолитографии разработана эффективная методика формирования элементов глубинного рельефа заданной геометрии на поверхности пластин кремния.

5. Обоснованы применяемые в данной работе методики локального измерения толщины осаждаемых слоев.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЗСП

4.1 Скорость процесса ЗСП

Общие закономерности массопереноса ростового вещества при зонной сублимационной перекристаллизации удобно исследовать на примере однокомпонентного сплошного источника. При этом перенос вещества происходит в системе плоско параллельных пластин одинакового размера (рисунок 2.1). Для анализа массопереноса необходимо исследовать зависимость скорости ЗСП от геометрических размеров вакуумной зоны, коэффициента конденсации ростового вещества на поверхностях пластин, температурных условий процесса. Далее под скоростью зонной сублимационной перекристаллизации условимся понимать нормальную скорость v роста слоя на подложке.

4.1.1 Общее выражение для скорости ЗСП

Анализ зависимости скорости перекристаллизации от различных параметров процесса ЗСП может быть проведен с помощью зеркальной модели (см. п. 2.3). На основе уравнения (2.6), полученного в рамках этой модели, необходимо выразить потоки J_{12} и J_{21} через равновесные давления пара вещества при температурах источника T и подложки T_s . В рассматриваемом случае испарение с поверхностей источника и подложки протекает независимо. Поэтому выражения для потоков можно записать, используя формулу Ленгмюра:

$$J = \beta p (2nkmT)^{-1/2},$$

где β - коэффициент испарения; p - давление пара; m - масса молекулы; k - постоянная Больцмана [67].

В равновесных условиях $\beta = \alpha$. В дальнейшем будем полагать, что это выполняется и при отклонении от равновесного состояния [67, 68]. Подстановка формулы Ленгмюра в выражение (2.6) дает для скорости перемещения фазовой

границы 2 (рисунок 2.1) выражение:

$$V = \eta V_0 (4.1)$$

где

$$\eta = \frac{\Omega + \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1} \Omega^2 \frac{p_s}{p} \sqrt{\frac{T}{T_s}} - \frac{p_s}{\alpha_1 p} \sqrt{\frac{T}{T_s}}}{1 - (1-\alpha_1)(1-\alpha_2) \Omega^2}$$

$$v_0 = \frac{\alpha_1 \alpha_2 p}{\rho} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

Здесь ρ - плотность ростового вещества.

Величина v_0 при $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ имеет смысл предельной скорости испарения источника в вакууме.

4.1.2 Влияние геометрических параметров на скорость перекристаллизации

Используя выражения (4.1) и (4.2), рассмотрим влияние геометрических параметров процесса ЗСП на его среднюю скорость при условии $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$

$$\frac{v}{v_0} = \eta = \Omega - \frac{p_s}{p} \sqrt{\frac{T}{T_s}} \quad (4.4)$$

Первое слагаемое в выражении (4.4) учитывает прямые потери вещества за пределы ростовой зоны. Второе слагаемое характеризует обратный поток от подложки.

Подставляя выражение (2.18) для величины Q в (4.4), получим зависимость

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{l}{R} - \frac{p_s}{p} \sqrt{\frac{T}{T_s}} \quad (4.5)$$

Из (4.5) следует, что с точностью до величины l/R зависимостью средней скорости роста слоя при ЗСП от геометрических параметров вакуумной зоны можно пренебречь. В этом существенное отличие процесса ЗСП от традиционного осаждения из молекулярных пучков, скорость которого резко зависит от взаимного расположения источника и подложки (рисунок 4.1, кривые 1, 2, 3). Кривая 1 построена по совокупности экспериментальных данных $v(l/R)$ для Si [35, 36]. Зависимость 2 рассчитана нами по выражению

$\frac{v}{v_0} (l/R)$ из [75]. Кривая 3 получена по результатам компьютерного моделирования процесса массопереноса с помощью атомно-кинетической модели. Графики 4, 5, 6 на рисунке 4.1 относятся к методу ЗСП. Видно, что в этом случае зависимость средней скорости перекристаллизации от геометрических факторов слаба. Кривая 5 получена на основе зеркальной

модели без учета последнего слагаемого в выражении (4.5). Если последним слагаемым в (4.5) пренебречь нельзя, то зависимость смещается в сторону

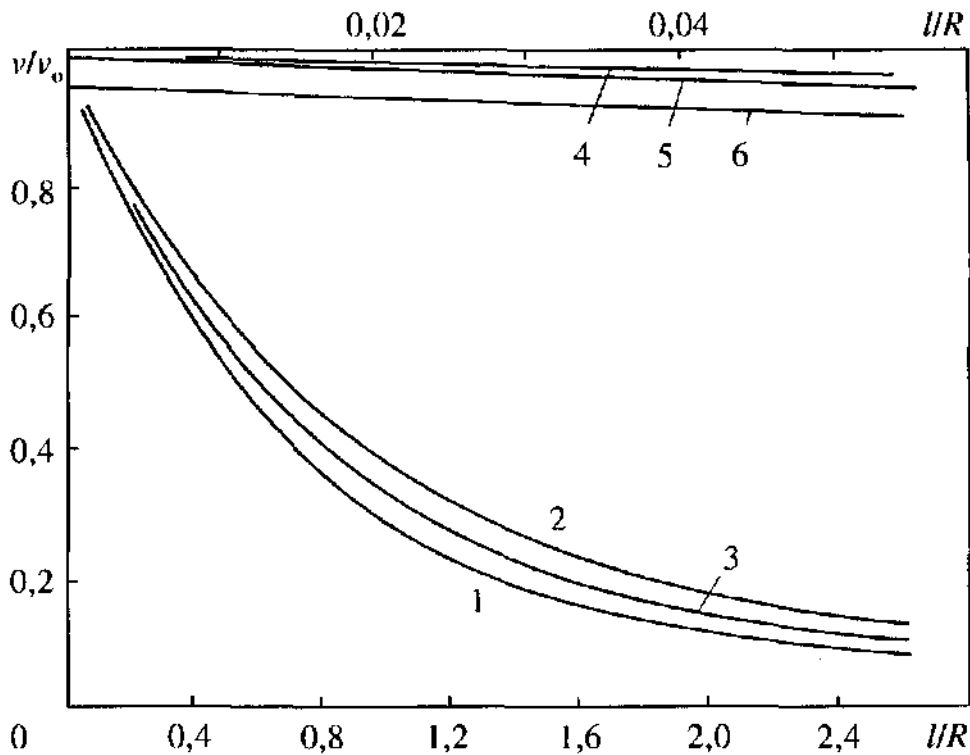


Рисунок 4.1 - Зависимость относительной скорости конденсации молекулярного потока v/v_0 от геометрического параметра l/R : 1 - экспериментальная зависимость (по данным работ [35,36]) Теоретические зависимости: 2 - по данным работы [75]; 3 - атомно-кинетическая модель. Теоретические зависимости в области малых значений l/R (верхняя шкала): 4 и 5 - атомно-кинетическая и зеркальная модели без учета обратного потока; 6 - с учетом обратного потока

меньших значений v/v_0 , что отражает уменьшение скорости ЗСП за счет

обратного потока вещества. Например, при $\frac{p_s}{p} \sqrt{\frac{T}{T_s}} = 0,05$ взамен кривой 5 на рисунке 4.1 имеем зависимость 6.

Важно отметить, что для изотермических условий, т.е. при $T = T_s$, формула (4.5) дает отличную от нуля (отрицательную) скорость перемещения фазовой границы на подложке

$$\frac{v}{v_0} = - \frac{l}{R} \quad (4.6)$$

Рост на подложке при этом сменяется испарением¹. Иными словами, зависимость (4.6) описывает изотермическое термотравление поверхностей

¹ Строго говоря, сублимационное травление подложки начинается при некоторой критической разности температур $T - T_s = BT_c > 0$ между пластинами.

подложки и источника в условиях вакуумной зоны. Из (4.6) видно, что эффективность такого процесса тем ниже, чем меньше ее толщина.

На рисунке 4.2 приведены экспериментальные зависимости скорости роста слоя в центральной области подложки, от толщины вакуумной зоны l при различных размерах подложки R и температурах источника T . Видно, что для кривых 1, 2 и для левой области кривых 3, 4 и 5 зависимость $v(l)$ практически не проявляется. Это согласуется с выводами теории (рисунок 4.1), согласно которым в «абсолютном» вакууме и в пределах геометрических условий ЗСП изменение средней скорости $v(l)$ столь мало, что не могло бы наблюдаться в пределах чувствительности метода измерений толщины слоя. Отличие экспериментальных кривых 3-5 от теоретических (рисунок 4.1, зависимости 4, 5, 6) при $l > 100$ мкм связано с увеличением влияния остаточного кислорода на эпитаксиальный рост кремния. Авторы статьи [97] подобное влияние объясняют реакцией образования летучей

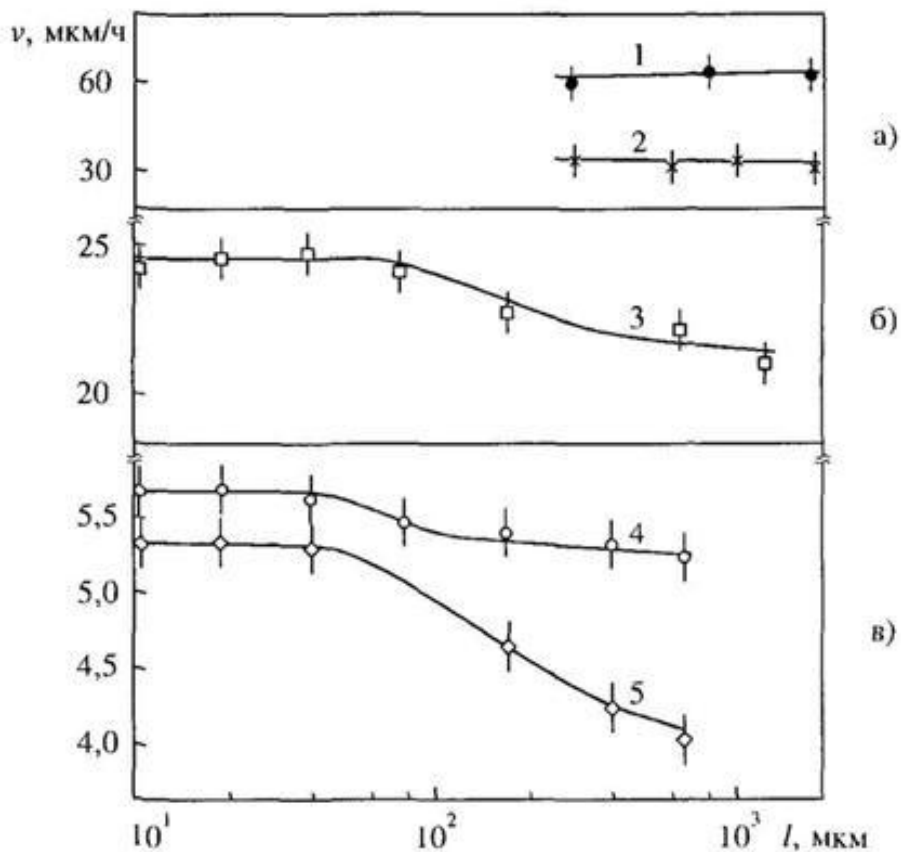


Рисунок 4.2 - Экспериментальная зависимость скорости ЗСП от толщины вакуумной зоны:

а) Ag: 1 - $T = 1200$ К, $\delta T = 180$ К; 2 - $T = 1170$ К, $\delta T = 180$ К;

б) Si, $T = 1670$ К, $\delta T = 250$ К, $R = 38$ мм;

в) Si, $T = 1590$ К, $\delta T = 240$ К: 4 - $R = 38$ мм; 5 - $R = 10$ мм

монооксида кремния. Взаимное расположение кривых 4 и 5 свидетельствует

о выраженной зависимости скорости ЗСП от размера пластин источника и подложки при определенном значении толщины зоны l . Видно, что увеличение l/R за счет уменьшения R приводит к уменьшению скорости ЗСП. Как и в предыдущем случае это, вероятно, связано с возрастанием взаимодействия с кислородом. Таким образом, при малых значениях параметра l/R наблюдается защита ростовой области от остаточных газов.

4.1.3 Радиальное распределение скорости ЗСП

В случае полной конденсации вещества ($\alpha_1=\alpha_2=1$) его вынос за пределы ростовой зоны между источником и подложкой обусловлен только прямым вылетом атомов, вероятность которого в соответствии с выражением (2.15) резко возрастает при $r \rightarrow R$, где r - расстояние рассматриваемой точки от центра композиции. Это приводит к наличию радиальной неоднородности скорости ЗСП. Для нахождения зависимости $v(r)$ следует учесть, что, если обратный поток от подложки пренебрежительно мал и выполняется условие $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$, то используя выражения (2.10) и (2.14) можно записать:

$$v_0(r)/v \sim J(r)/J_{12} = 1 - \omega(r) \quad (4.7)$$

Подстановка функции $\omega(r)$ (2.15) в выражение (4.7) позволяет найти зависимость $v(r)/v_0$. Соответствующие зависимости, полученные при различных значениях l/R , приведены на рисунке 4.3. Кривые 4 и 5 относятся к случаю, когда условие $l/R \ll 1$ не выполняется, т.е. для обычного варианта конденсации из молекулярных пучков (МЛЭ) [98]. Видно, что при $l \gg R$ достигается равномерное осаждение, однако, теряется большая часть испаряющегося вещества источника, т.е. $v/v_0 \ll 1$ (кривая 4). Такая ситуация характерна для молекулярно-лучевой эпитаксии. При сближении источника и подложки $l \sim R$ однородность нарушается, но одновременно уменьшаются потери вещества (кривая 5). Наконец, при переходе к геометрическим условиям ЗСП ($l \ll R$) радиальная однородность слоя вновь возрастает при практически полном использовании вещества источника $v/v_0 \rightarrow 1$ (кривые 1-3). Таким образом, процесс ЗСП обеспечивает осаждение практически

однородных по толщине слоев при условии постоянства скорости сублимации вдоль радиуса источника. Следовательно, условие ЗСП $l/R \ll 1$ определяет вторую область равномерного роста при испарении и конденсации, наряду с областью $l/R \gg 1$ при МЛЭ. При этом одновременно обеспечивается полное использование вещества источника и максимально возможная скорость роста слоя.

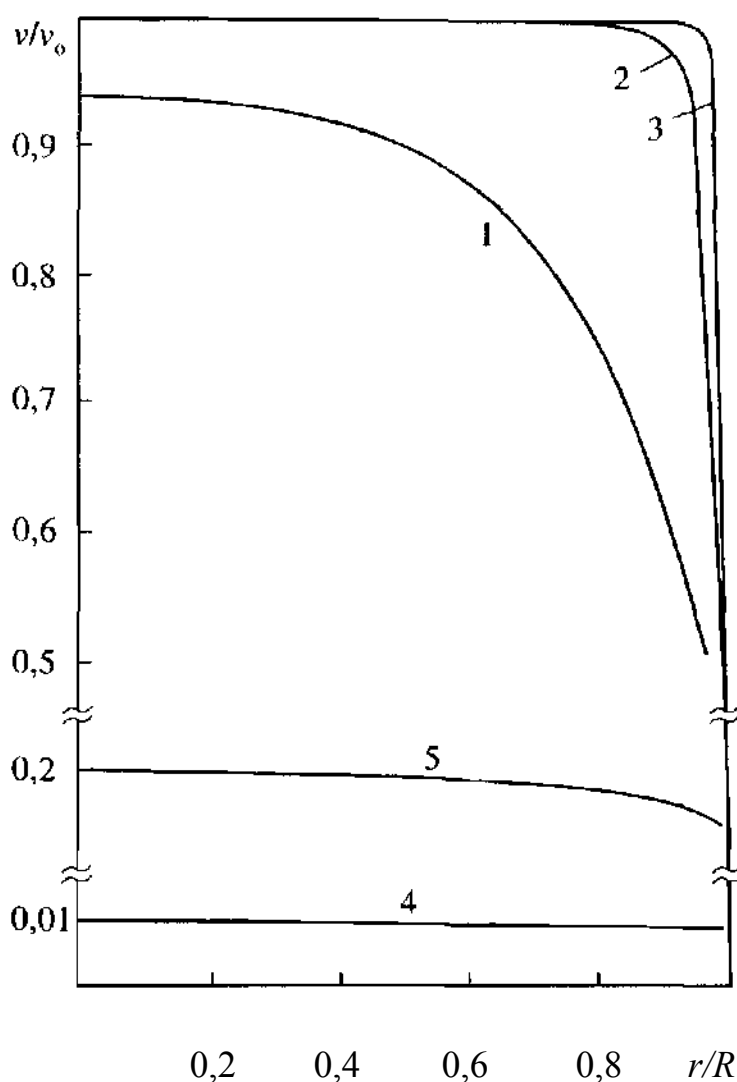


Рисунок 4.3 - Радиальное распределение скорости осаждения слоя на подложке:

1 - $UR = 0,3$; 2 - $IIR = 0,03$; 3 - $IIR = 0,003$; 4 - $IIR = 10$; 5 - $IIR = 2$

На рисунке 4.4 приведена совокупность данных о радиальном распределении относительной скорости ЗСП $v(r/R)/v(0)$. Экспериментальные точки получены для Si и Ag. Кривые 2 и 3 свидетельствуют о равномерном росте слоев на большей части подложки (неравномерность скорости роста не выходит за пределы $\pm 10\%$ при $r < 0,8R$). Наблюдаемое отклонение зависимостей 2 и 3 от теоретической кривой 1 связано с краевым изменением температуры источника из-за особенностей конструкции нагревательного узла (смотри гл. 3). Для пластин кремния периферийное уменьшение температуры составляет 25-30 К (при

максимальной температуре 1600 K), а для серебра - увеличение на 15 K (при максимальной температуре 1200 K). Дополнительной причиной уменьшения скорости ЗСП для Si при $r \rightarrow R$ является взаимодействие кремния с остаточным кислородом. Действие первой

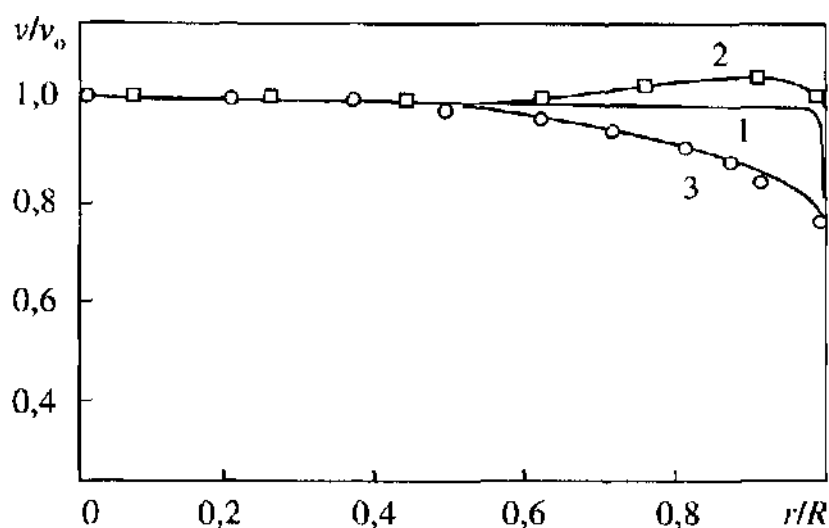


Рисунок 4.4 - Радиальная зависимость скорости ЗСП:

1 - теоретическая зависимость, $l/R = 0,005$;

экспериментальные зависимости: 2 - Ag, $1/R = 0,01$, $T = 1200$ К; 3 - Si, $l/R = 0,005$, $T = 1600$ К

причины ослабляется повышением однородности нагрева пластин, а второй - уменьшением давления остаточных газов в камере.

Как видно из графиков на рисунке 4.3, скорость ЗСП заметно уменьшается лишь в узкой краевой области шириной δr . Сопоставляя протяженность областей краевого эффекта δr для конкретных кривых с величинами соответствующих параметров l/R , можно оценить δr соотношением $\delta r < 10l$, т.е. линейный размер области краевого эффекта при ЗСП превышает не более, чем на порядок, толщину вакуумной зоны. Для реальных экспериментов эта область незначительно расширяется.

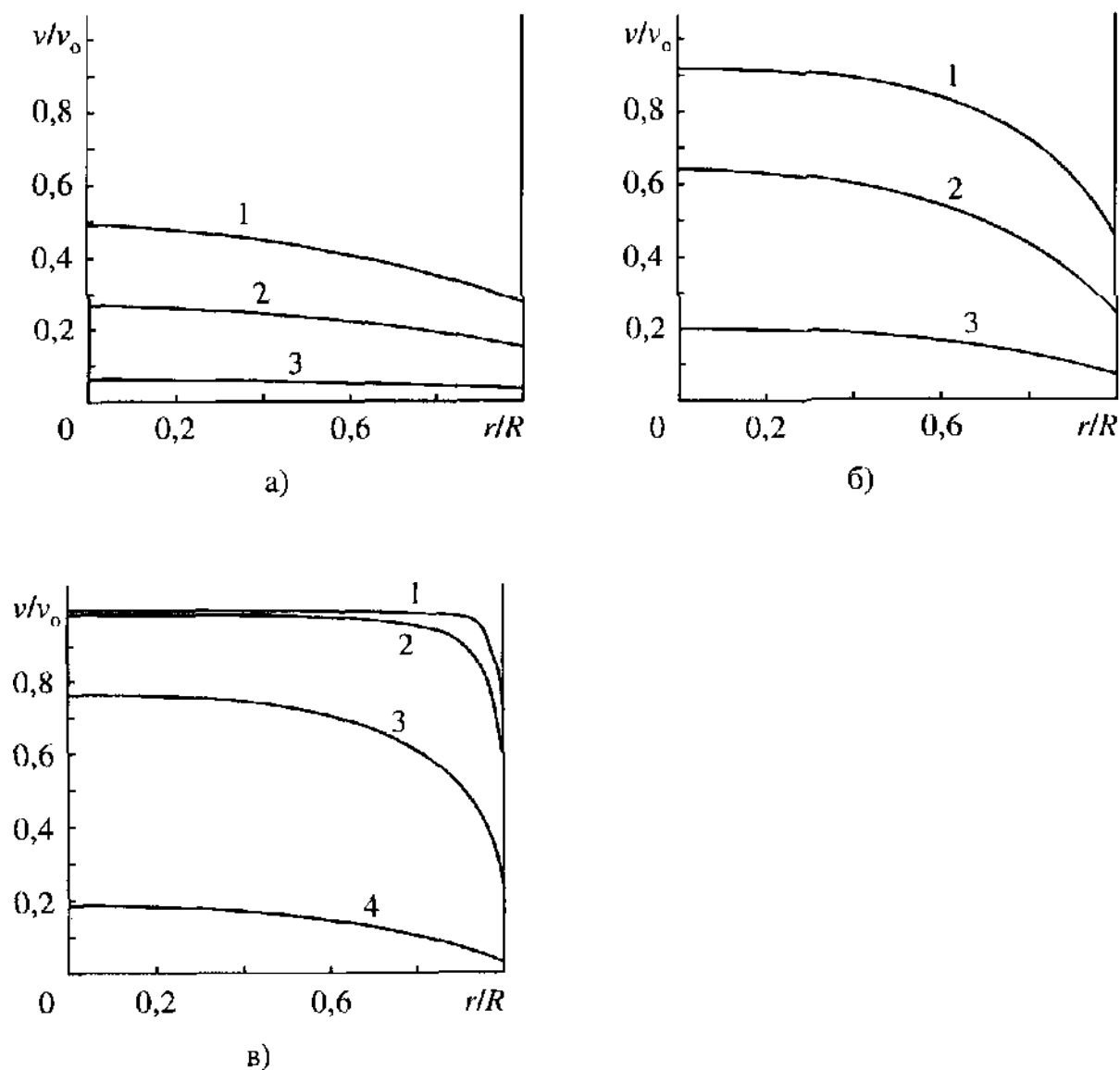
При неполной конденсации атомарных потоков на поверхностях источника и подложки ($\alpha_1 < 1$, $\alpha_2 < 1$) атомы испытывают множественное переотражение между пластинами. В этом случае потери ростового вещества за пределы вакуумной зоны происходят не только за счет прямого вылета атомов из зоны, но и после нескольких скачков между поверхностями. Такую особенность массопереноса зеркальная модель не учитывает, поэтому с ее помощью нельзя получить радиальную зависимость скорости ЗСП при

$\alpha_1 < 1$, $\alpha_2 < 1$. Расчет и анализ подобной зависимости возможен в рамках атомно-кинетической модели, описанной в главе 2. Применение модели в

таких условиях позволяет получить данные о распределении адсорбированных атомов по поверхности подложки. Поскольку эти данные фактически свидетельствуют о распределении плотности потока атомов, захватываемых растущим слоем на подложке, то на их основе можно найти зависимость радиального распределения скорости ЗСП.

Анализируя массоперенос легколетучего вещества при ЗСП, будем полагать $\alpha_1 = \alpha_2 \ll 1$ - При этом резкая температурная зависимость коэффициента конденсации [95, 99] делает справедливым неравенство $\alpha_1 \ll \alpha_2$ и величиной α_1 можно пренебречь. Также не будем учитывать обратный поток атомов, реиспаренных с подложки.

На рисунке 4.5 представлены теоретические зависимости радиального распределения скорости ЗСП при различных сочетаниях геометрии вакуумной зоны l/R и коэффициента конденсации α атомов на подложке. Из графиков видно, что при уменьшении коэффициента конденсации происходит нарушение однородности растущего слоя и одновременно уменьшается



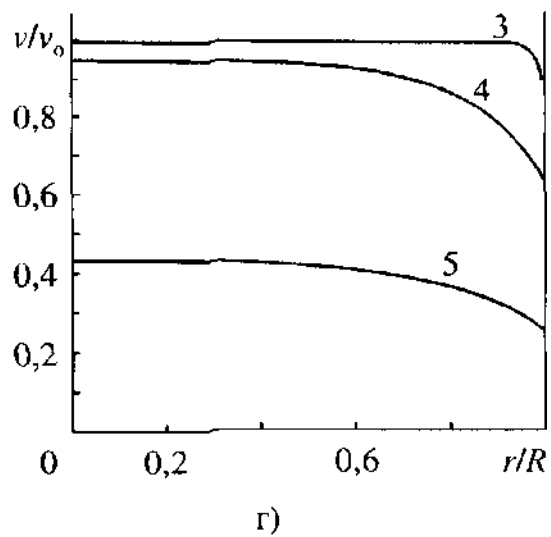


Рисунок 4.5 - Радиальное распределение скорости осаждения слоя на подложке:

а) $l/R = 1,0$; б) $l/R = 0,3$; в) $l/R = 0,03$; г) $l/R = 0,001$

1 - $\alpha = 1$; 2 - $\alpha = 5 \cdot 10^{-1}$; 3 - $\alpha = 10^{-1}$; 4 - $\alpha = 10^{-2}$; 5 - $\alpha = 10^{-3}$

средняя скорость роста слоя (переход от кривых 1 к кривым 3 на каждом из рисунков 4.5, а-в). Это связано с возрастанием потерь ростового вещества, обусловленных увеличением вероятности вылета атомов за пределы вакуумной зоны после нескольких «актов» взаимодействия с поверхностями пластин источника и подложки. Эта вероятность тем выше, чем меньше коэффициент конденсации. С другой стороны, уменьшение геометрического параметра ($l/R \rightarrow 0$) приводит к возрастанию скорости ЗСП и восстановлению радиальной однородности роста слоя (например, кривые 3 на рисунке 4.5, а-г). Экспериментальное исследование переноса легколетучих веществ проведено на примере перекристаллизации кремния, легированного As. Радиальное распределение концентрации примеси $N(r)$ в выращенном слое определялось по измерениям удельного сопротивления $\rho(r)$. Скорость поступления примеси в слой $v(r)$ пропорциональна ее концентрации в соответствующей точке слоя. Экспериментальные данные для сравнения с теоретическими зависимостями удобно представить в виде $v(r/R)/v(0)$

(рисунок 4.6), где $v(0)$ - скорость поступления примеси в растущий слой для центральной области подложки. Нормирование величины, отложенной по оси ординат, позволяет более наглядно сопоставить теоретические зависимости $v(r)$ с экспериментальными данными, полученными при

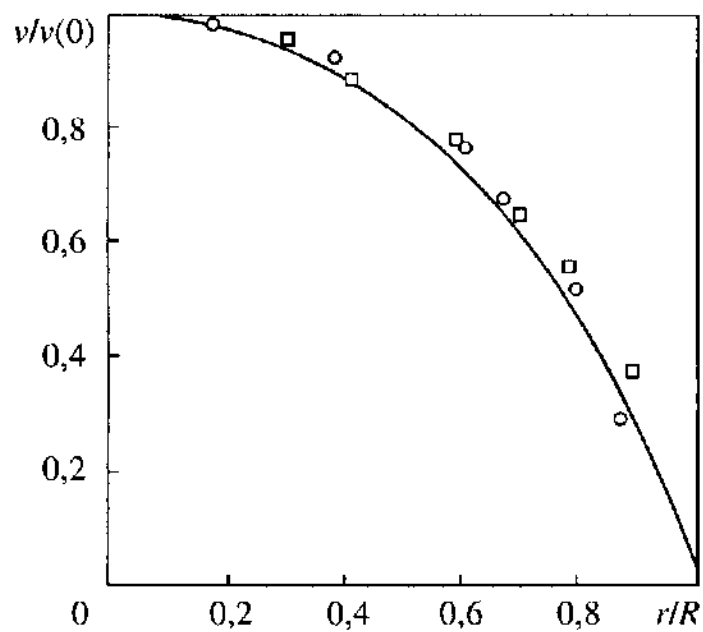


Рисунок 4.6 - Радиальное распределение относительной скорости ЗСП

Экспериментальные данные [9]; \square - $l/R = 0,01$, $v(0)/v_0 = 0,06$; \circ - $l/R = 0,005$, $v(0)/v_0 = 0,16$.

Кривая - теоретическая зависимость по данным

атомно-кинетической модели, $l/R = 0,005$, $a = 0,001$, $v(0)/v = 0,15$

различных геометрических параметрах l/R . Из рисунка следует, что независимо от толщины вакуумной зоны точки группируются около теоретической кривой, описывающей радиальное распределение при $\alpha \ll 1$. Полученное согласие теории и эксперимента позволяет на основе атомно-кинетической модели оценить величину коэффициента конденсации примеси. Для As нами получено значение $\alpha=10$. Это согласуется с величиной, найденной ранее в работе [9].

4.1.4 Зависимость скорости ЗСП от температурных условий процесса

Как было показано выше, при полной конденсации потери вещества при ЗСП, связанные с отличием величины Ω от единицы, заметно проявляются лишь в области краевого дефекта. Учитывая незначительность потерь для большей части ростовой зоны, при анализе температурных зависимостей

скорости ЗСП будем полагать $\Omega = 1$.

Используя выражение для давления насыщающего пара $p = Ae^{-E/kT}$ где E - энергия активации процесса сублимации; A - постоянная, пренебрежительно слабо зависящая от температуры; соотношение (4.4) можно записать в виде:

$$v(T) = v_0(T) \left\{ 1 - \right.$$

(4.8)

где $\delta T = T - T_s$.

Из (4.8) видно, что температурная зависимость скорости ЗСП определяется в основном множителем $v_0(T)$, т.е. температурной зависимостью скорости сублимации. Второй множитель в выражении (4.8) отражает зависимость скорости от перепада температуры между источником и подложкой. На рисунке 4.7 представлены графики зависимостей $v(57j/v_0)$, рассчитанные для низко-, средне- и

высокотемпературных веществ (соответственно, для $T = 450 \text{ K}$; $T = 1180 \text{ K}$; $T = 1670 \text{ K}$). Расчет производился при подстановке в (4.8) соответствующих значений $E_{Se} = 2,15 \text{ эВ}$, $E_{Ag} = 2,95 \text{ эВ}$, $E_{Si} = 4,5 \text{ эВ}$, выбранных из [100]. Анализ полученных графиков показывает, что при малых перепадах температуры между источником и подложкой (участки 0-а на кривых 1, 2, 3) скорость ЗСП пропорциональна величине δT . При увеличении δT эта зависимость ослабевает и переходит в область насыщения (правее точек «b»), когда второе слагаемое в правой части (4.8) становится много меньше единицы и скорость

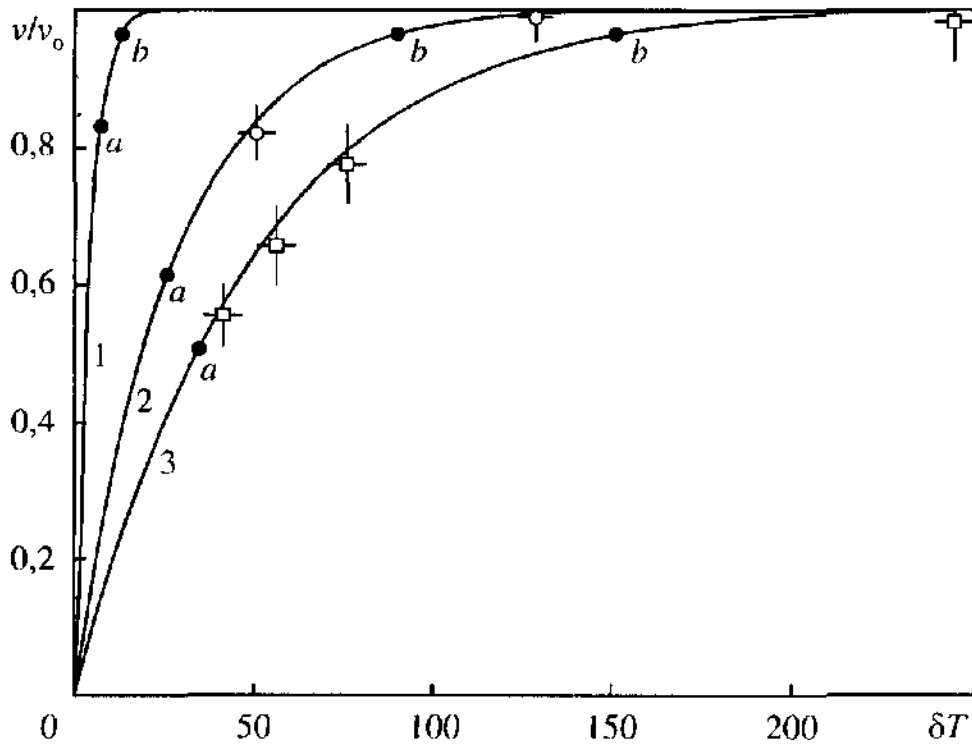


Рисунок 4.7 - Зависимость относительной скорости ЗСП от перепада температуры между источником и подложкой: 1 - $T=450\text{K}$; 2 - $T=1180\text{K}$; 3 - $T=1670\text{K}$. Экспериментальные данные: \circ - Ag, $R=40\text{ мм}$, $l=400\text{ мкм}$; \square - Si, $R=38\text{ мм}$, $l=50\text{ мкм}$

ЗСП асимптотически приближается к скорости сублимации источника ($v \approx v_0$). Величина δT при которой происходит насыщение зависимости $v(\delta T)/v_0$, определяется температурой источника T и приблизительно на порядок меньше последней.

Экспериментальные зависимости $v(T)$ целесообразно исследовать при пренебрежительно малом обратном потоке ростового вещества от подложки. Из теории следует, что требуемое условие реализуется при $\delta T > 150\text{ К}$ для высокотемпературных веществ и $\delta T > 100\text{ К}$ для среднетемпературных веществ (рисунок 4.7). Нами использованы величины $\delta T = 240\text{ К}$ и $\delta T = 180\text{ К}$, соответственно. Найденные зависимости для Si, Ag и Er спрямляются в координатах $\ln v$ и $10^4/T$ (рисунок 4.8). Значения скорости ЗСП, соответствующие в данном случае скорости сублимации, близки к приведенным в работах [100, 101].

Сопоставление теоретической зависимости $v(\delta T)$ с экспериментом

выполнялось путем нахождения скорости ЗСП при различных значениях δT .
86

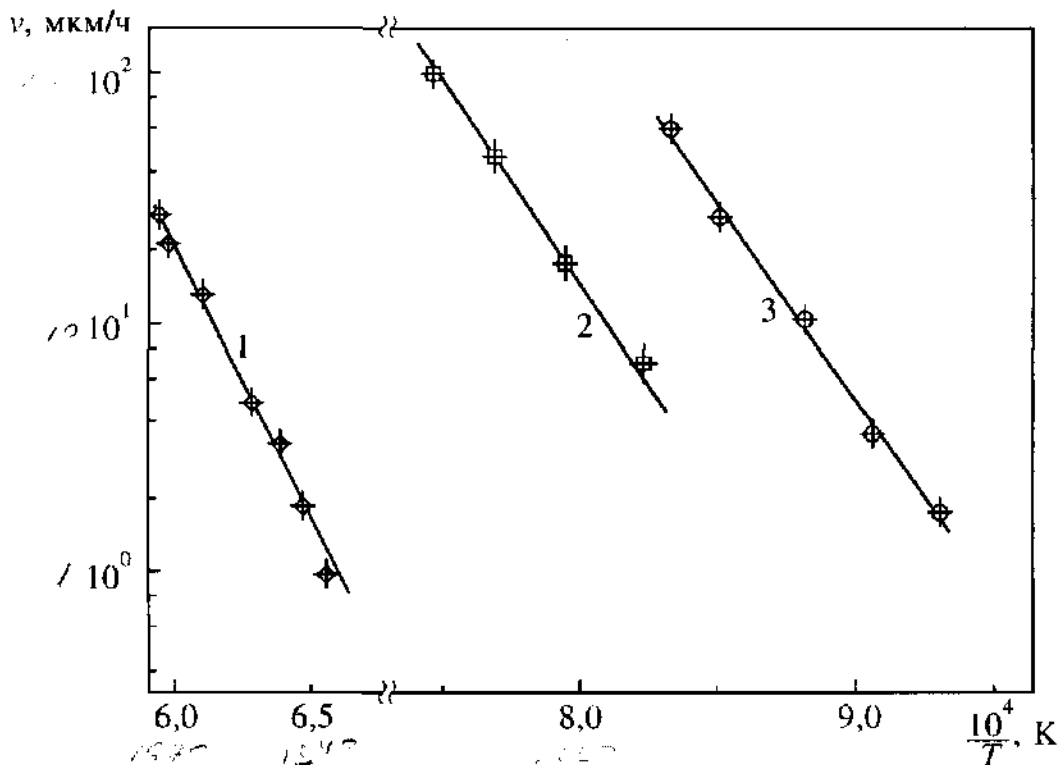


Рисунок 4.8 - Экспериментальная зависимость скорости ЗСП от температуры источника при малом обратном потоке: 1 - для кремния; 2 - для эрбия; 3 - для серебра

Зависимости получены для Si и Ag. Температуры источника составляли $T = 1670$ К и $T = 1180$ К, соответственно. С использованием величин скорости $v_0 = 25$ мкм/ч и $v_0 = 35$ мкм/ч (из графика на рисунке 4.8) получены экспериментальные точки в координатах $v(\delta T)/v_0$, хорошо согласующиеся с теоретическими кривыми (рисунок 4.7, кривые 2 и 3). Таким образом, экспериментальное исследование подтверждает справедливость выражения (4.8).

Отметим, что формула (4.8) может служить основой для экспериментального определения методом ЗСП температурных зависимостей скорости сублимации вещества источника v_0 и давления его насыщающих паров p с некоторой наперед заданной систематической погрешностью.

4.2 Перенос легколетучих веществ

Перейдем к детальному рассмотрению переноса легколетучих

веществ. Имеет смысл разделить легколетучие вещества на два типа.

К первому типу отнесем вещества с коэффициентом конденсации α меньше единицы, для которых обратный поток ростового вещества от подложки J_{21} пренебрежимо мал по сравнению с потоком испаренного с источника вещества J_{12} . Такой механизм переноса характерен при перекристаллизации веществ в условиях существенной разности температур источника и подложки. В этом случае будем полагать, что атом, захваченный растущим слоем, никогда не испарится с поверхности подложки.

Примером может служить перенос растворенных в источнике летучих примесей одновременно с перекристаллизацией и эпитаксиальным ростом легированного кремния.

Ко второму типу летучих веществ отнесем вещества с коэффициентом конденсации близком к единице, но для которых перекристаллизация происходит в условиях близких к равновесным, при сильном обменном взаимодействии между паровой и твердой фазами. В этом случае обратный поток J_{21} от подложки к источнику сопоставим с потоком от источника J_{12} , и пренебрегать реиспарением с подложки и обратным потоком атомов нельзя. Такая ситуация имеет место при осаждении слоя на «горячую» подложку с атомарно-чистой поверхностью.

4.2.1 Массоперенос веществ при малом коэффициенте конденсации

Процесс массопереноса летучих веществ первого типа удобно в общих чертах охарактеризовать величиной отношения всего количества ростового вещества, осажденного на подложке, к полному количеству вещества, испаренного с источника. Это отношение можно назвать интегральным коэффициентом переноса. Фактически это же соотношение определяет понятие коэффициента использования материала источника. Поэтому далее эти величины будут считаться тождественными.

Так как испаренное и осажденное количество вещества пропорционально, соответственно, скоростям сублимации и осаждения, то коэффициент переноса определяется из очевидного соотношения:

$$k=v/v_0=N/N_0$$

где N_0 — число молекул, испаренных с поверхности источника; N — число молекул, осажденных на подложке.

Анализируя массоперенос, будем полагать $\alpha_1 \ll \alpha_2$ и пренебрегать величиной α_1 . Воспользуемся при этом условии выражением (2.12) для результирующего потока к подложке:

$$J = \frac{\alpha \Omega J_{12} + J_{21}(\Omega^2 - 1)}{1 - (1 - \alpha)\Omega^2} \quad \text{где } \alpha = \alpha_2.$$

Учтем, что поток вещества из источника пропорционален скорости сублимации ($J_{12} \sim v_0$), а скорость осаждения слоя на подложке аналогично зависит от результирующего потока ($v \sim j$). Пренебрегая малой величиной J_{21} легко получить выражение для интегрального коэффициента переноса:

$$k = v/v_0 = \frac{\alpha\Omega}{1 - (1-\alpha)\Omega^2}$$

При молекулярно-лучевой эпитаксии $l \gg R$ и $\Omega \ll 1$, следовательно, из (4.9) получим $k \ll \alpha\Omega$. Это соотношение отражает известный факт - коэффициент переноса легколетучих веществ при МЛЭ фактически определяется коэффициентом конденсации атомов на подложке. При ЗСП величина Ω близка к единице. Это обуславливает в соответствии с (4.9) резкое повышение интегрального коэффициента переноса легколетучих веществ по сравнению с МЛЭ.

Используя среднее значение вероятности $\bar{\omega}$ прямого вылета атомов за пределы вакуумной зоны (2.14), можно из (4.9) получить приближенное выражение, которое справедливо при ЗСП:

$$k = \frac{\alpha}{\alpha + 2\bar{\omega}}$$

Подстановка (2.18) в (4.9) приводит к выражению, раскрывающему связь интегрального коэффициента переноса с геометрическими параметрами процесса ЗСП:

$$k = \frac{\alpha}{\alpha + 2l/R}$$

При $\alpha \ll 2l/R$

$$k = \alpha R / 2l$$

Из этого выражения следует практически важный общий вывод о том, что при ЗСП выбором соответствующих геометрических параметров l и R обеспечивается коэффициент переноса легколетучего вещества, превышающий коэффициент конденсации на несколько порядков. В принципе при любых малых α коэффициент k можно приблизить к единице.

Более подробное описание массопереноса должно включать в себя помимо нахождения соотношений между интегральными величинами, также и анализ локальных величин, характеризующих массоперенос в некоторой

точке вакуумной зоны. Такой анализ не может быть проведен на основе зеркальной модели, оперирующей средними величинами. Поэтому для

дальнейшего анализа переноса вещества будем использовать атомно-кинети-ческую модель, разработанную в п. 2.5.

Детальная характеристика массопереноса может быть достигнута с помощью локального коэффициента переноса. Величину этого коэффициента определим как отношение скорости роста слоя на подложке в точке с радиальной координатой r к скорости испарения в соответствующей точке источника

$$k(r) = v(r)/v_0(r). \quad (4.11)$$

Скорость испарения (осаждения) слоя может рассматриваться как количество атомов, испаренных (осажденных) в единицу времени, отнесенное к единичной площади поверхности источника (подложки). Поэтому выражение (4.11) можно записать как

$$k(r) = N(r)/N_0(r), \quad (4.12)$$

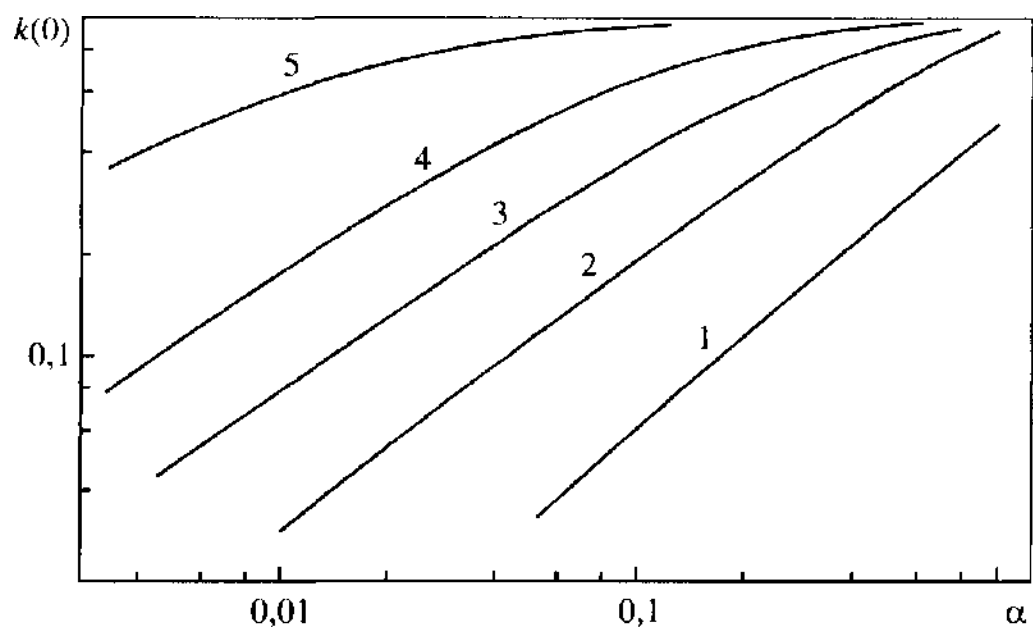
где $N_0(r)$ - количество атомов, испаренных с малого элемента источника, имеющего радиальную координату r ; $N(r)$ - количество атомов, захваченных соответствующим элементом подложки.

С использованием атомно-кинетической модели можно сформировать массив данных о распределении на поверхности подложки осажденных атомов. Напомним, что на основе первого допущения атомно-кинетической модели скорость испарения одинакова во всех точках источника ($v_0(r) = \text{const}$), следовательно, $N_0(r) = \text{const}$. Выделив на поверхностях источника и подложки малые площадки, можно на основе модельных данных подсчитать число испаренных и осажденных атомов и найти локальный коэффициент переноса по выражению (4.12).

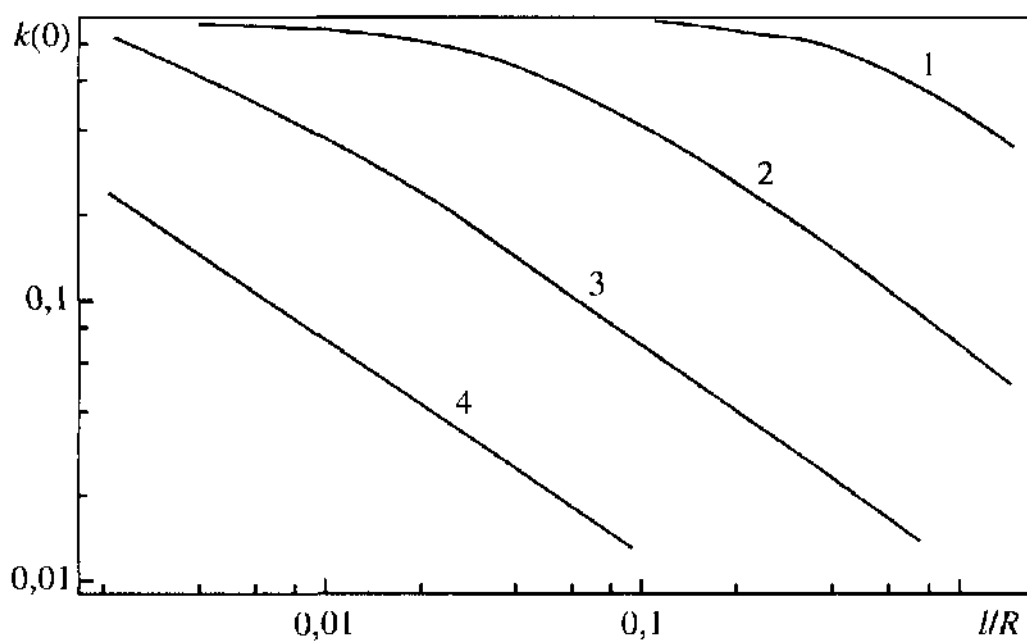
Радиальное распределение коэффициента переноса веществ при $\alpha = 1$ было получено в п. 4.1.3.

Рассмотрим зависимость коэффициента переноса в центре системы «источник-подложка» $k(0)$ от геометрических размеров вакуумной зоны l и R , а также от величины коэффициента конденсации α . На рисунке 4.9 приведены соответствующие графики. Видно, что при $\alpha \ll 1$ коэффициент переноса $k(0)$ имеет значения, на несколько порядков превышающие величины соответствующих коэффициентов конденсации. Это

подтверждает выводы, сделанные на основе анализа интегрального коэффициента переноса в рамках зеркальной модели. Величина $k(0)$ в широких пределах изменяется пропорционально l/R и α . Пропорциональность нарушается, когда $k(0) \rightarrow 1$. При приближении к максимальному значению $k(0) = 1$ наблюдается насыщение этих зависимостей. На рисунке 4.9, а кривые 1 и 2 даны для сравнения. Соответствующие этим кривым геометрические условия $l/R > 0,5$ не обеспечивают эффективный перенос легколетучих



90
а)



б)

Рисунок 4.9 - Коэффициент переноса в центре подложки в зависимости от коэффициента конденсации и геометрического параметра l/R :
а) зависимость $k(0)$: 1 - $l/R = 1,0$; 2 - $l/R = 0,3$; 3 - $l/R = 0,1$; 4 - $l/R = 0,03$; 5 - $l/R = 0,003$;
б) зависимость $k(l/R)$: 1 - $\alpha = 1$; 2 - $\alpha = 10^{-1}$; 3 - $\alpha = 10^{-2}$; 4 - $\alpha = 10^{-3}$

веществ, и коэффициент переноса в центре подложки меньше или равен коэффициенту конденсации. Очевидно, что при переходе к геометрическим условиям молекулярно-лучевой эпитаксии ($l/R \gg 1$) коэффициент переноса будет стремиться к нулю ($k < \alpha$). Напротив, при выполнении условия $l/R < 0,5$ наблюдается увеличение коэффициента переноса $k(0)$ по сравнению с коэффициентом конденсации α . На рисунке 4.9,6 кривая 1 также дана для сравнения. Она не соответствует легколетучим веществам и отражает закономерности переноса веществ с коэффициентом конденсации равном единице.

На рисунке 4.10 графиками 1 и 2 показаны экспериментальные зависимости изменения коэффициента переноса примесей As и Sb при перекристаллизации легированного кремния в зависимости от толщины вакуумной зоны. Коэффициент переноса определялся в центральной области подложки на основе данных об удельном сопротивлении. В используемых масштабах осей зависимость $k(l)$ является линейной. Теоретический расчет

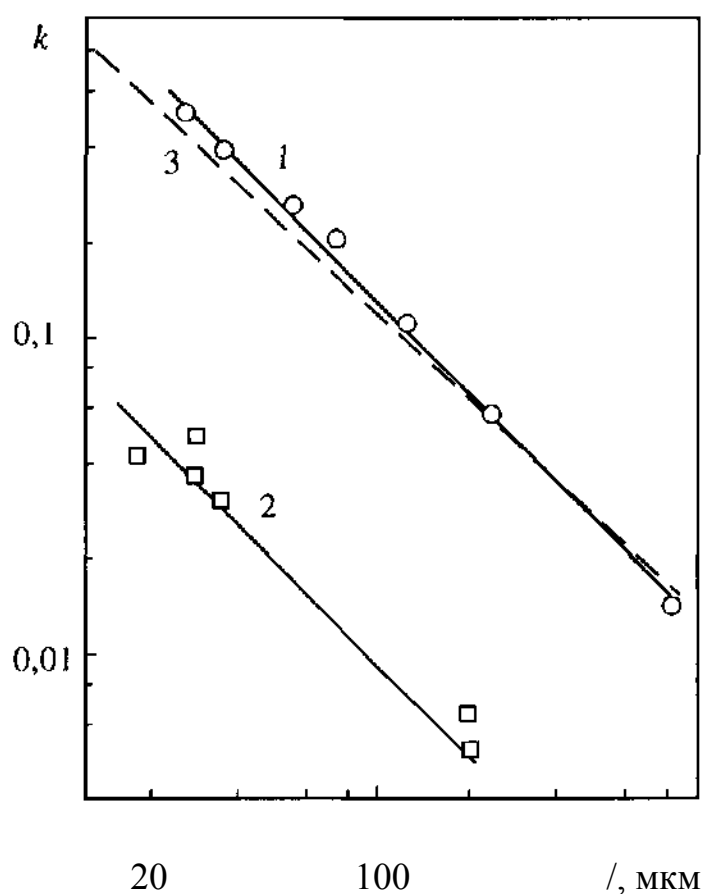


Рисунок 4.10 - Зависимость коэффициента переноса примеси от
толщины вакуумной зоны.

Экспериментальные данные [8]: $T = 1550$ К, $v = 20$ мкм/ч, 1 - As, $R = 30$
мм, $\alpha = 10^{-3}$; 2 - Sb, $R = 38$ мм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$; 3 - теоретическая
зависимость по данным атомно-кинетической модели, $\alpha = 10^{-3}$

(график 3) по атомно-кинетической модели при $\alpha = 10$ дает практически полное согласие с экспериментом. Совпадение зависимостей подтверждает найденное ранее (п. 4.1.3) значение для коэффициента конденсации A_s . Из рисунка 4.10 следует, что несмотря на условие $\alpha \ll 1$, коэффициенты переноса легколетучих веществ при ЗСП могут приближаться к единице.

4.2.2 Массоперенос веществ в квазиравновесных условиях

Теперь перейдем к рассмотрению перекристаллизации летучих веществ, относящихся ко второму типу (вещества, перенос которых происходит в условиях близких к равновесным). Перенос таких веществ происходит при сильном обменном взаимодействии между газовой и твердой фазами [19]. При этом процессы испарения и конденсации интенсивно протекают на поверхностях источника и подложки. Атомно-кинетическая модель в соответствии с первым допущением (п. 2.5) не учитывает обратный поток атомов, испаренных с подложки. Поэтому ее применение для рассматриваемого случая невозможно. В рамках зеркальной модели анализ массопереноса таких веществ может быть проведен на основе уравнения (2.9). Однако, учитывая интегральный характер всех зависимостей, полученных с помощью этой модели, выражение (2.9) позволяет сделать единственный общий вывод - скорость осаждения слоя на подложке пропорциональна разности между величинами доли потока от источника ΩJ_{12} , попавшего на подложку, и обратного потока J_{21} .

Более детальный анализ массопереноса в рассматриваемом случае возможен в рамках диффузионной модели. Основные уравнения были получены ранее в п. 2.4. Выражение (2.9) свидетельствует о том, что в условиях интенсивного испарения ростового вещества с подложки для роста слоя необходимо выполнение некоторого условия. Найдем это условие на основе уравнения (2.25), которое определяет концентрацию атомов в центре вакуумной зоны в зависимости от геометрических параметров зоны l и R . На рисунке 4.11 представлена зависимость относительной концентрации

атомов $n(0)/n_{II}$ в центре вакуумной зоны от параметра l/R , где n_{II} -равновесная концентрация атомов при температуре источника T . На графике можно выделить три области. В области I ($l/R < 0,1$) концентрация атомов в центре зоны не зависит от l/R и асимптотически приближается к равновесной концентрации атомов на источнике n_{II} . В средней части области II наблюдается линейная зависимость концентрации атомов от геометрии зоны. Наконец, в области III ($l/R > 1$) происходит насыщение этой зависимости ($n(0) \rightarrow 0$). В соответствии с выражением (2.22) скорость роста слоя пропорциональна разности фактической n и равновесной n_{II}

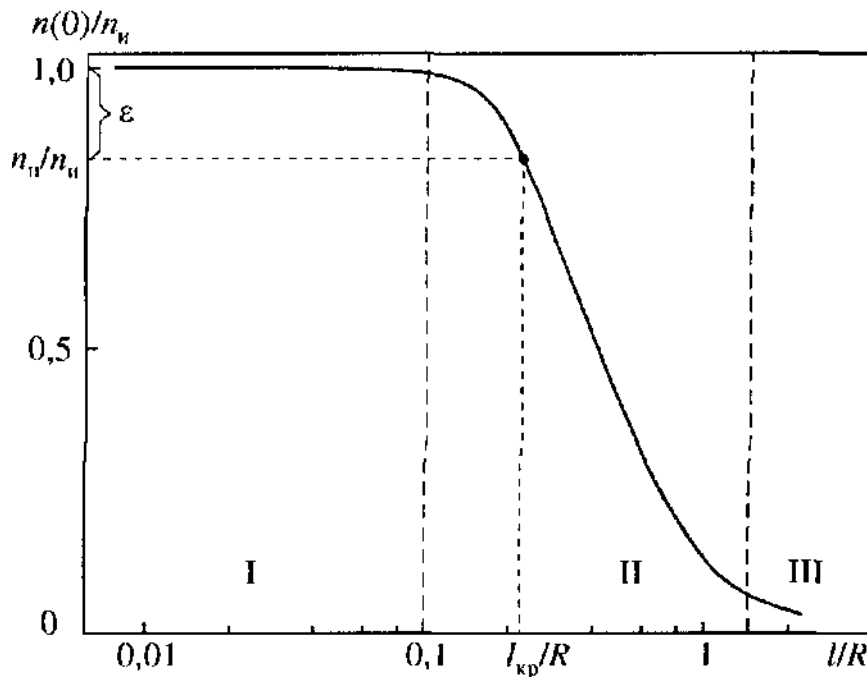


Рисунок 4.11 - Зависимость объемной концентрации атомов в центре вакуумной зоны $n(0)$ от геометрического параметра l/R

концентраций атомов в газовой среде при температуре поверхности подложки. Таким образом, рост слоя становится возможным при условии $n > n_u$. Учитывая величину относительной разности равновесных концентраций

вблизи источника (n_u) и подложки (n): $\varepsilon = (n_u - n)/n_u$ и используя зависимость на рисунке 4.11, можно найти величину значения верхней границы $l_{кр}/R$ для отношения l/R , при котором имеет место рост слоя на подложке. Из сказанного следует вывод, что в условиях процесса ЗСП $l/R \ll 1$ (область I на рисунке 4.11), рост слоев может происходить в принципе при любом малом относительном перепаде равновесных концентраций $\varepsilon > 0$. В реальных условиях рост прекращается, если $l > l_{кр}$.

Так как концентрация атомов в вакуумной зоне n убывает от ее центра к периферии ($n(R) = 0$), то существует некоторая область радиусом $r = \rho$, в пределах которой происходит рост слоя. На границе области выполняется условие $n(\rho) = n_{л}$, что отражено в граничных условиях (2.29)-(2.30).

Дальнейший анализ переноса летучих веществ проведем на основе системы уравнений (2.35). Решение этой системы позволяет установить зависимости радиуса растущего слоя r от геометрических условий l/R и относительного перепада концентраций ε , а также выявить особенности радиального распределения скорости роста слоя на подложке. Система уравнений (2.35) решалась

численно с помощью ЭВМ методом половинного деления. В результате получены величина радиуса растущего слоя r и некоторые параметры A_1, A_2, A_3 - подставляя найденные значения r , A_1, A_2, A_3 в уравнения (2.33)-(2.34) и учитывая (2.26), получим зависимости радиального распределения концентрации атомов в вакуумной зоне $n(r)$ от относительного перепада концентраций ε .

На рисунке 4.12 представлены зависимости радиуса растущего слоя от геометрии вакуумной зоны l/R при разных значениях параметра ε . Видно, что указанные зависимости носят линейный характер практически во всем диапазоне значений l/R , и радиус растущего слоя r убывает с ростом относительной толщины вакуумной зоны l/R . Отличия от линейности наблюдаются только в узкой области при $l/R < 0,1$. В области малых значений геометрического параметра $l/R < 0,01$ практически отсутствует ярко выраженная зависимость радиуса растущего слоя r от ε . С ростом толщины вакуумной зоны влияние r на величину l/R возрастает.

На рисунке 4.13 показана радиальная зависимость относительной скорости роста слоя при разных значениях параметра l/R . Здесь величина v_{\max} является максимальной скоростью роста слоя при заданной величине ε и при отсутствии потерь ростового вещества за пределы вакуумной зоны. Так как относительный перепад равновесных концентрации ε зависит от разности температур δT между источником и подложкой, то значение v_{\max} может быть оценено с помощью выражения (4.8). По точкам пересечения кривых 1, 2, 3, 4, 5 с осью абсцисс на рисунке 4.13 видно, что при увеличении геометрического параметра l/R происходит уменьшение радиуса растущего слоя и скорости осаждения слоя в центре подложки. Это объясняется увеличением потерь ростового вещества через торец зоны. При $l/R \rightarrow 0$ область роста занимает практически всю поверхность подложки ($r \rightarrow R$), и одновременно увеличивается радиальная однородность скорости роста.

Таким образом, анализ описанных зависимостей позволяет сделать практически важный вывод о том, что в геометрических условиях ЗСП $l/R \ll 1$ возможен рост практически на всей поверхности подложки ($\rho \rightarrow R$) слоев веществ при сильном обменном взаимодействии с паровой фазой, т.е. при малом относительном перепаде концентраций ε . По этому признаку метод ЗСП близок к методу осаждения слоев в квазизамкнутых объемах [19], что уже отмечалось в главе 1, и сама тонкая вакуумная зона может считаться квазизамкнутой, что обеспечивает эффективный перенос веществ с малыми потерями.

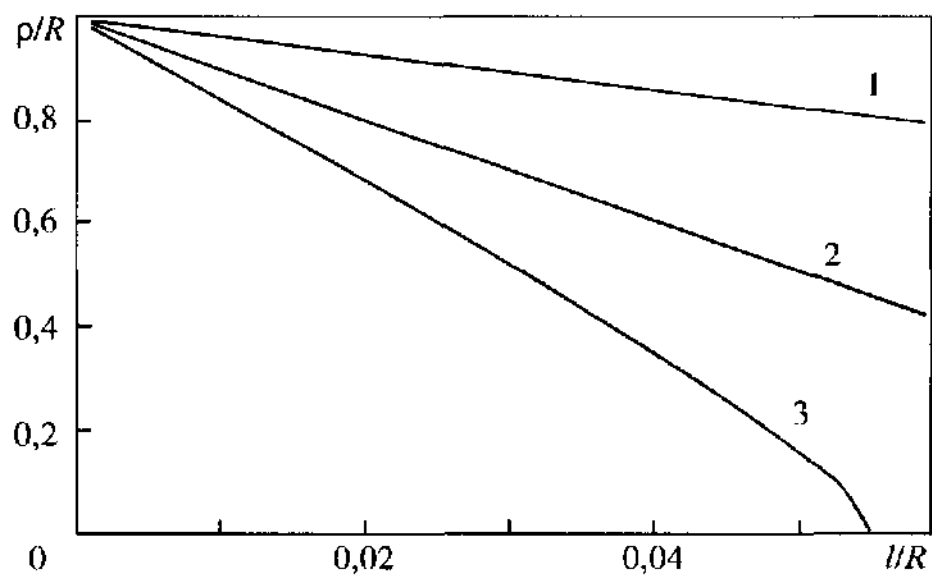


Рисунок 4.12 - Зависимость радиуса растущего слоя ρ от геометрического параметра l/R : 1 - $\epsilon = 10^{-1}$; 2 - $\epsilon = 10^{-3}$; 3 - $\epsilon = 10^{-5}$

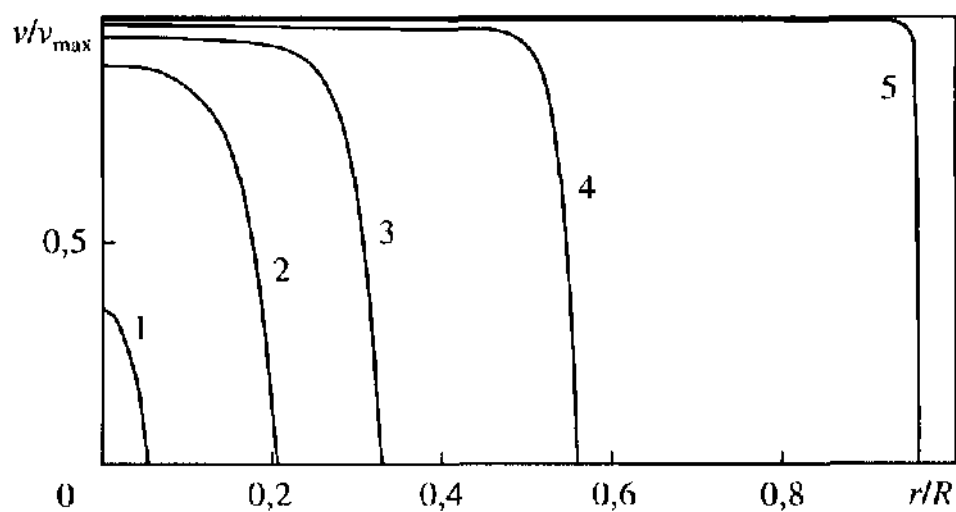


Рисунок 4.13 - Распределение радиальной скорости осаждения слоя, $\epsilon = 10^{-5}$:

1 - $l/R = 0,04$; 2 - $l/R = 0,035$; 3 - $l/R = 0,03$; 4 - $l/R = 0,02$; 5 - $l/R = 0,002$

4.3 Репродукционная перекристаллизация веществ

4.3.1 Общие замечания

Все рассмотренные выше закономерности массопереноса при зонной сублимационной перекристаллизации изучены в наиболее простых условиях: испарение ростового вещества происходит из плоского однородного сплошного источника, скорость испарения которого не является функцией координат и времени. В то же время очевидно, что любой реальный источник имеет неоднородности. Такими неоднородностями, например, могут быть:

- несплошность (дискретность) испаряющейся поверхности;
- переменный состав источника как вдоль его поверхности, так и вглубь кристалла; в первом случае состав испаряющихся атомарных потоков является функцией координат, во втором - функцией времени;
- неоднородность макроструктуры материала источника (поликристаллическое строение);
- наличие на поверхности источника элементов микро- и макрорельефа;
- распределение электрического потенциала на поверхности.

В общем случае при близком расположении источника и подложки любая неоднородность источника в той или иной степени находит свое отражение (репродуцирование) в растущем слое [18]. Наиболее ярко проявляется неоднородность первого типа - дискретная структура испаряющейся поверхности источника [130, 134]. Репродукционный эффект может быть нежелательным фактором, нарушающим однородность осаждаемых пленок, или же фактором, позволяющим реализовать определенные технологические цели [133]. Далее подробно рассматривается перенос вещества из источников с дискретной поверхностью.

В качестве величины, численно характеризующей эффект репродуцирования, удобно использовать степень неоднородности слоя $\delta = \Delta h/h$, где Δh - изменение толщины; h - максимальная толщина слоя. Таким образом, однородному слою соответствует $\delta = 0$, т.е. репродуцирование

отсутствует.

Теоретическое исследование эффекта репродуцирования может быть проведено на основе атомно-кинетической модели [137, 138]. Ранее было показано, что в условиях тонкой вакуумной зоны $l/R \ll 1$ скорость роста слоя из однородного источника является постоянной на большей части подложки. Уменьшение скорости наблюдается только в узкой периферийной области. Поэтому при изучении репродукционных зависимостей будем рассматривать перенос вещества в центральной части подложки и не учитывать наличие краевых эффектов.

Описание в атомно-кинетической модели неоднородностей источника привело к необходимости использования расчетных ячеек (смотри п. 2.5). Напомним, что такая ячейка представляет собой элементарную структурную

единицу источника с расположенным над ней на расстоянии l элементов подложки, повторением которой можно воспроизвести полную структуру системы «источник-подложка» (рисунок 2.7). В целом же источник и подложка рассматриваются как взаимно параллельные бесконечные плоские поверхности.

4.3.2 Перенос из источника с дискретной испаряющейся поверхностью

Источник с дискретной поверхностью (далее будем называть «дискретным источником») представляет собой ансамбль фрагментов испаряющегося вещества, которые имеют определенное пространственное расположение. В общем случае такие фрагменты могут иметь произвольные формы, размеры и располагаться любым образом, вплоть до хаотического. Для исследования массопереноса необходимо ввести некоторую идеализацию в структуру дискретного источника. Нами выбраны три наиболее простые по конфигурации схемы расположения фрагментов испаряемого вещества (рисунок 4.14):

а) дискообразные фрагменты вещества диаметром d расположены с шагом r_0 в узлах плоской решетки с квадратной ячейкой; площадь расчетной ячейки $S_{\text{яч}} = 4r_0^2$;

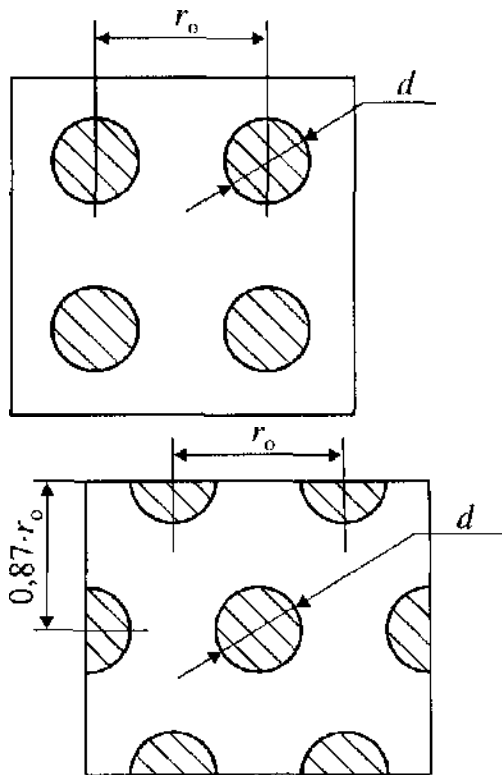
б) дискообразные фрагменты вещества диаметром d расположены в узлах плоской решетки, ячейки которой представляют собой равносторонние треугольники с ребром r_0 ; таким образом, получается структуры типа «соты»; площадь расчетной ячейки $S_{\text{яч}} = 3,48 r_0^2$;

в) линейные источники шириной d , расположенные параллельно друг другу с шагом b ; площадь расчетной ячейки $S_{\text{яч}} = 3r_0b$, где b - произвольная величина, определяющая длину линейного источника.

Скорости испарения из каждого локального источника будем считать одинаковыми. Это допущение справедливо, если дискретный источник расположен в однородном температурном поле.

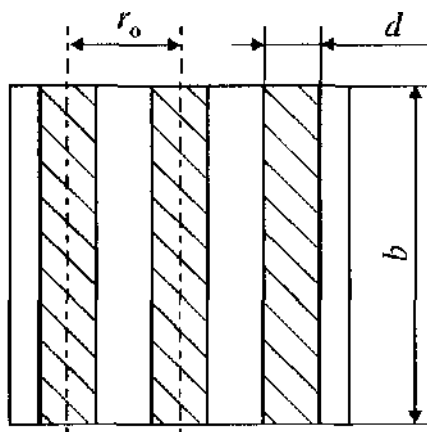
Взаимное положение источника и подложки удобно обозначить с помощью параметра l/r_0 , который определяет соотношение толщины вакуумной зоны и расстояния между центрами локальных источников. Геометрия дискретного источника кроме схемы расположения фрагментов вещества может быть описана количественно параметром d/r_0 , который характеризует геометрические размеры источника.

Средняя скорость роста слоя на подложке v (скорость ЗСП) для дискретного источника может быть найдена по выражению:



а)

б)



в)

Рисунок 4.14- Типы дискретных источников

где η , v_0 - величины, определяемые выражениями (4.2) и (4.3), соответственно; k_H - коэффициент испарения, равный отношению суммарной площади локальных источников $S_{ист}$ в пределах расчетной ячейки к площади расчетной ячейки $S_{яч}$:

$$k_H = S_{ист} / S_{яч}$$

$$k_H = \frac{\pi}{4} \left(\frac{d}{r_0} \right)^2 - \text{для источника с квадратной ячейкой};$$

$$k_H = \frac{\pi}{3.48} \left(\frac{d}{r_0} \right)^2 - \text{для источника с треугольной ячейкой};$$

$$k_H = \frac{d}{r_0} - \text{для линейных источников}.$$

Скорость осаждения при использовании дискретного источника возрастает при увеличении размеров фрагментов испаряемого вещества d и уменьшается с ростом расстояния r_0 между ними. Причем, для источников с квадратной и треугольной ячейками такая зависимость носит квадратичный характер. Таким образом, можно сделать практически важный вывод: изменяя параметр d/r_0 вдоль поверхности источника можно локально управлять скоростью осаждения и, следовательно, толщиной слоя, создавая слои с заданной модуляцией.

Для более подробного анализа массопереноса из дискретного источника воспользуемся данными атомно-кинетической модели о распределении атомов на подложке. В общем случае можно сказать, что рисунок неоднородностей слоя повторяет структуру источника (рисунок 4.15). Линейные источники обеспечивают одномерную, а остальные типы дискретных источников - двумерную однородность слоя по толщине.

На рисунке 4.16 представлены семейства расчетных кривых, на которых степень неоднородности слоя δ остается неизменной при переменных значениях параметров l/r_0 и α . Расчет проведен для постоянного значения параметра $d/r_0 = 0,5$. Видно, что при движении вдоль направлений I и II (рисунок 4.16, а) однородность растущих слоев практически монотонно возрастает ($\delta \rightarrow 0$). Направление I соответствует увеличению расстояния l между пластинами источника и подложки (при неизменном

расстоянии z между локальными источниками), направление II - уменьшению коэффициента конденсации α . В первом случае происходит более полное перекрытие атомарных потоков от отдельных фрагментов испаряемого вещества. Во втором случае сказывается особенность массопереноса легколетучих веществ между двумя близко расположенными пластинами; при неполной конденсации на источнике и подложке атомы испытывают множественное переотражение между поверхностями, что приводит к увеличению диффузии атомов вдоль вакуумной зоны, способствующей перемешиванию атомарных потоков и уменьшению степени неоднородности растущего слоя. На рисунке 4.16 область А (правее кривой 1) и область В (левее кривой 6) определяют значения параметров l/r_0 и α для роста, соответственно, однородных ($\delta < 0,02$) и неоднородных ($\delta > 0,9$) по толщине слоев.

Зависимость степени неоднородности слоя от схемы расположения локальных источников можно проследить, анализируя варианты фазиков а, б, в на рисунке 4.16. Видно, что при переходе от источников с квадратной ячейкой к линейным кривые смещаются влево, что соответствует уменьшению величины δ при неизменных l/r_0 и α . Например, рассмотрим кривые 1.

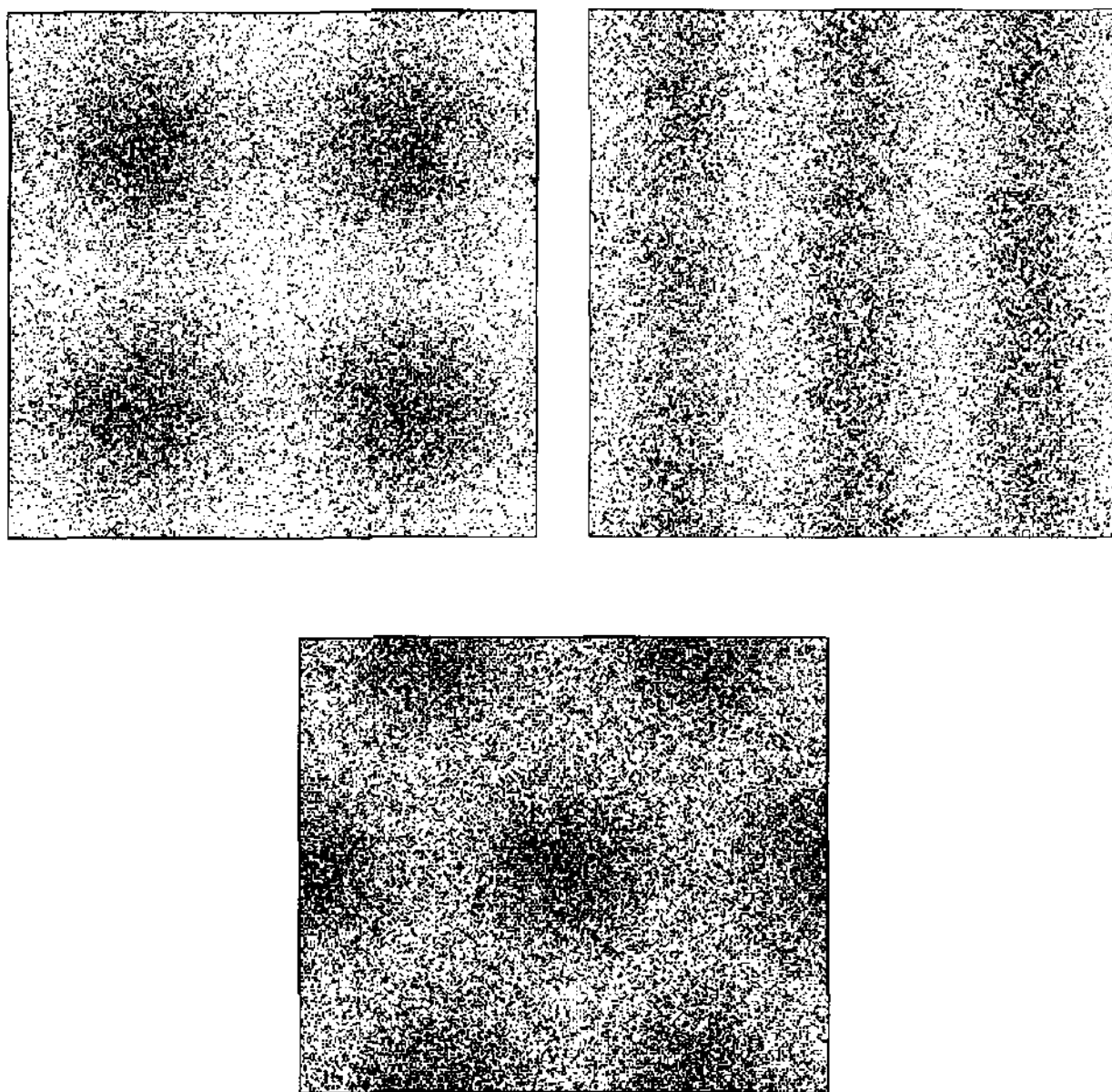


Рисунок 4.15 - Распределение атомов по поверхности подложки (расчет по атомно-кинетической модели), $l/r_0 = 3$, $d/r = 0,5$, $\alpha = 1$

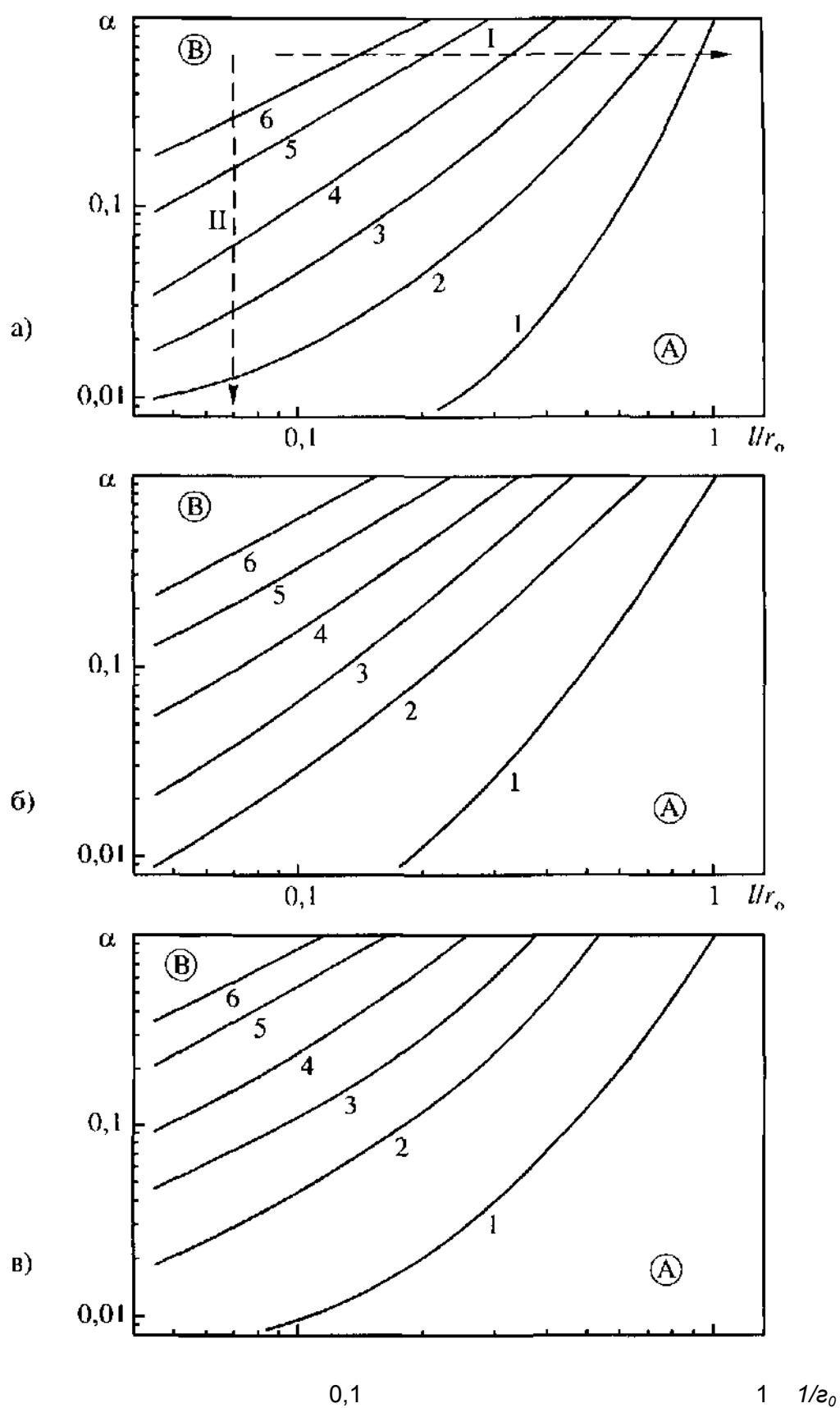


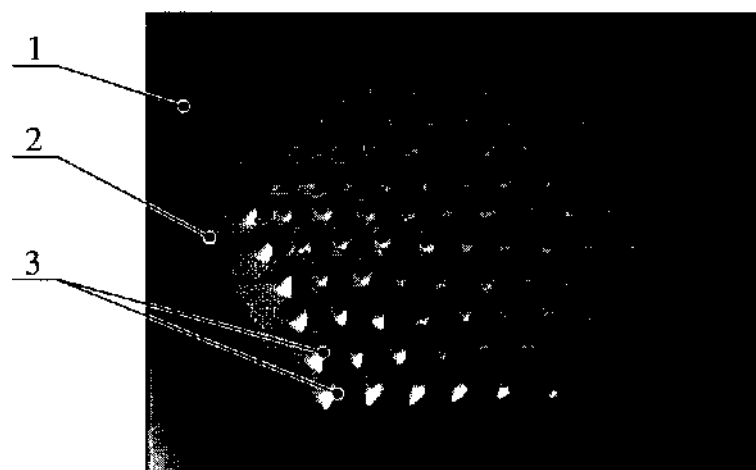
Рисунок 4.16 - Семейства кривых, на которых степень неоднородности слоя 5 остается постоянной при переменных параметрах l/r_0 и α : а) квадратная ячейка источника; б) треугольная ячейка; в) линейные источники; 1 - $\delta = 0,02$; 2 - $\delta = 0,2$; 3 - $\delta = 0,4$; 4 - $\delta = 0,6$; 5 - $\delta = 0,8$; 6 - $\delta = 0,9$

Эти кривые фактически являются границами роста однородных слоев. При расположении фрагментов испаряемого вещества в узла решетки с квадратной ячейкой и коэффициенте конденсации $\alpha = 0,1$ соответствующее значение параметра $l/r_0 = 0,6$; для источника с треугольной ячейкой - $l/r_0 = 0,5$; для линейных источников - $l/r_0 = 0,45$. Таким образом, при неизменных l/r_0 и α наиболее благоприятные условия роста слоев с малой модулированностью по толщине обеспечивают линейные источники. Напротив, источники с расположением фрагментов вещества по углам квадрата дают более выраженную репродукцию дискретной структуры.

Экспериментальные исследования эффекта репродукции при ЗСП проводились на примере веществ Se, Ag, Er. Используя специально изготовленные дискретные источники (смотри п. 3.3.2), на кремниевых подложках были получены аморфные слои Se и поликристаллические слои Ag, на молибденовых подложках - поликристаллические слои Er. Применение указанных веществ в качестве модельных позволило охватить широкий температурный диапазон проведения процесса ЗСП (Se - $T = 470$ К; Ag - $T = 1200$ К; Er - $T = 1400$ К). Для исключения влияния обратного потока от подложки осаждение слоев проводилось при разности температур между источником и подложкой (рисунок 4.7) $\delta T = 70$ К, $\delta T = 180$ К, $\delta T = 210$ К, соответственно для Se, Ag, Er. Осаждение модельных веществ при указанных температурных режимах происходит в условиях практически полной конденсации, т.е. $\alpha = 1$. Это позволило проследить влияние геометрических параметров l/r_0 и d/r_0 на степень неоднородности растущих слоев.

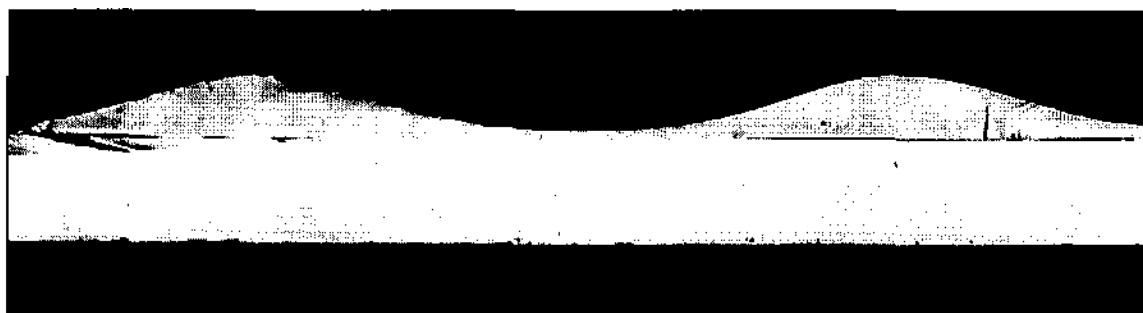
Рисунок 4.17 - Фотография слоя Se с элементами репродукции дискретной структуры источника (увеличение $\times 5$): 1 - подложка; 2 - граница слоя; 3 - элемент репродукции

На рисунке 4.17 представлена фотография поверхности слоя Se на кремниевой подложке. Отчетливо видна репродукция дискретной структуры

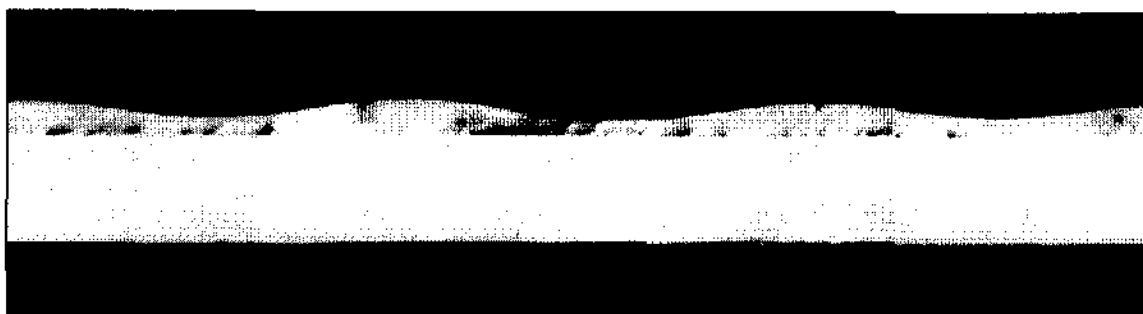


источника. Каждый «бугорок» слоя соответствует отдельному фрагменту испаряемого вещества. Четкость воспроизведения структурной неоднородности, как отмечалось выше, зависит от толщины вакуумной зоны и коэффициента конденсации атомов на подложке. На рисунке 4.18 показаны микрофотографии поперечных сколов структуры «слой-подложка»,

полученных при различных значениях параметра l/r_0 . Уменьшение степени неоднородности слоя 8 на втором образце (рисунок 4.18, б) связано с увеличением параметра l/r_0 . Как показали теоретические расчеты такие изменения геометрии системы «источник-подложка» способствуют росту более однородных слоев. Именно это можно наблюдать на рисунках 4.18, а,б. Экспериментальные зависимости $\delta(l)$ представлены на рисунке 4.19. Теоретические кривые получены с помощью атомно-кинетической модели. Из рисунка видно, что увеличение толщины вакуумной зоны l приводит к росту слоев с меньшей степенью неоднородности 5, т.е. более однородных



а)



б)

Рисунок 4.18 - Микрофотография поперечного скола структуры
слой-подложка (увеличение $\times 40$):
а) r_0 - 2,0 мм, l = 410 мкм, δ = 0,85;
б) r = 1,2 мм, l = 340 мкм, δ = 0,62

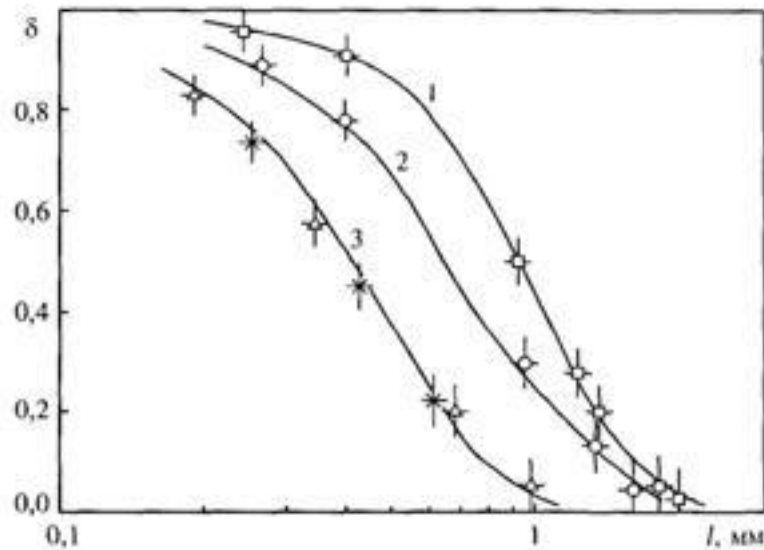


Рисунок 4.19 - Зависимость неоднородности слоя от толщины вакуумной зоны. Теоретические зависимости: 1 - дискретный источник с квадратной ячейкой, $d/r_0 = 0,45$; 2 - линейные источники, $d/r_0 = 0,55$; 3 - дискретный источники с треугольной ячейкой, $d/r_0 = 0,60$. Экспериментальные данные: \square - Se, $d = 0,9$ мм, $r_0 = 2$ мм; \circ - Se, $d = 1,1$ мм, $r_0 = 2$ мм; \times - Ag, $d = 0,8$ мм, $r_0 = 1,3$ мм; Δ - Se, $d = 0,7$ мм, $r_0 = 1,2$ мм

слоев. В области $0,8 < \delta < 0,2$ рассматриваемые зависимости имеют линейный характер, а за ее пределами переходят в области насыщения. Анализ графиков позволяет сформулировать эмпирическое условие, определяющее минимальное расстояние между источником и подложкой, которое является границей роста однородных слоев. Для всех трех зависимостей на рисунке 4.19 таким условием может служить выражение $l > r_0$. При этом происходит рост слоев, для которых $\delta < 0,05$. Положение фаницы роста однородных слоев при $\alpha = 1$, определенное экспериментально, совпадает с найденным ранее ($l/r_0 > 1$) на основе атомно-кинетической модели (рисунок 4.16, кривые 1).

На рисунке 4.20 приведены теоретические и экспериментальные

данные о зависимости степени неоднородности слоя δ от расстояния между фрагментами испаряемого материала r_0 . При увеличении r_0 нарушается однородность растущих слоев ($\delta \rightarrow 1$). Причем при меньшей толщине вакуумной зоны l эта зависимость является более выраженной (рисунок 4.20, кривая 1).

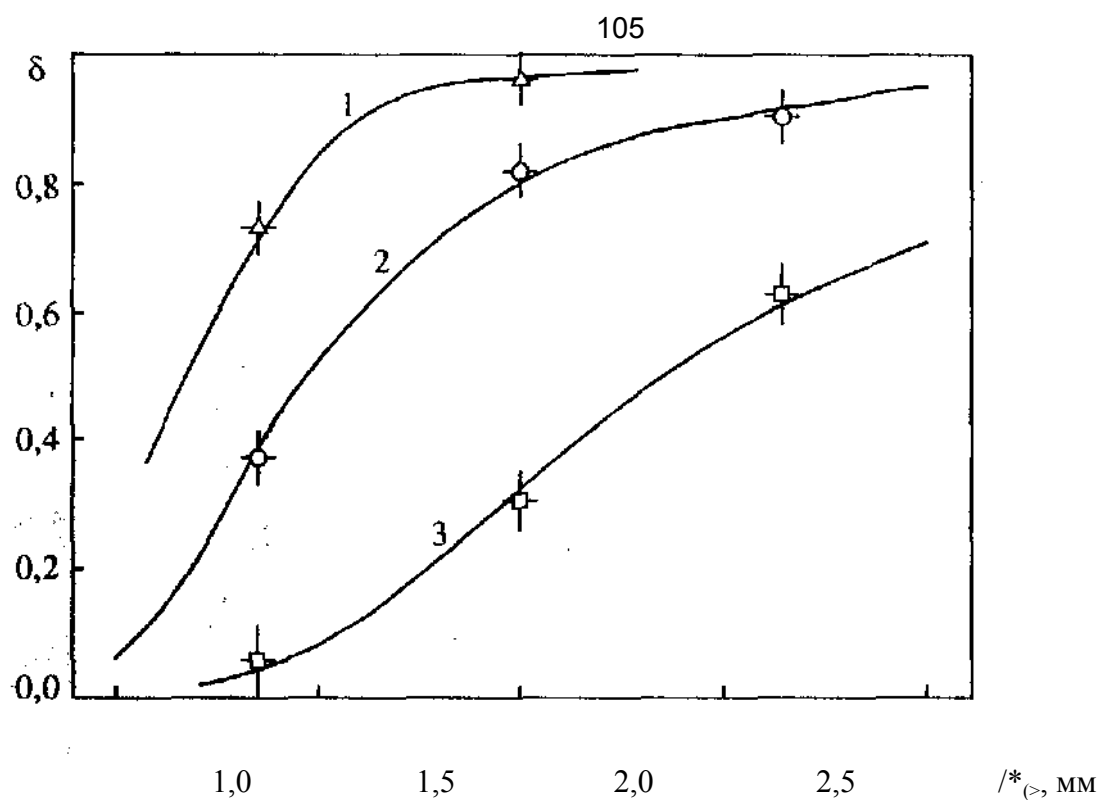


Рисунок 4.20 - Зависимость неоднородности слоя от расстояния между фрагментами испаряемого вещества. Дискретный источник с треугольной ячейкой, $d = 0,9$ мм. Теоретические зависимости: 1 - $l = 0,25$ мм; 2 - $l = 0,5$ мм; 3 - $l = 1,0$ мм. Экспериментальные данные: Δ - Ад, $l = 0,25$ мм; \circ - Ад, $l = 0,5$ мм; \square - Ад, $l = 1,0$ мм

Увеличение l ослабляет взаимосвязь между величинами δ и r_0 . При $\delta < 0,1$ и $\delta > 0,9$ графики переходят в области насыщения. Это снижает зависимость δ от r_0 и

позволяет в этих областях более точно-управлять эффектом репродуцирования посредством изменения расстояния между фрагментами испаряемого вещества. Такое же замечание справедливо и для зависимостей $\delta(l)$ (рисунок 4.19) в областях их насыщения.

Таким образом, из всего сказанного в этом параграфе можно сделать практически важный вывод. Подбором геометрии системы «источник-подложка» (параметров l/r_0 и d/r_0) и коэффициента конденсации α можно получить слои с заранее заданной степенью неоднородности δ .

Следует также отметить, что теоретические зависимости совпадают с экспериментальными с учетом воспроизводимости экспериментальных данных и в пределах точности измерений. Таким образом, атомно-кинетическая модель адекватно описывает процесс массопереноса вещества при полной конденсации материала источника на подложке. Это позволяет в ряде случаев

успешно заменять трудоемкие натурные эксперименты вычислительными и на их основе проводить прогнозирование технологических процессов.

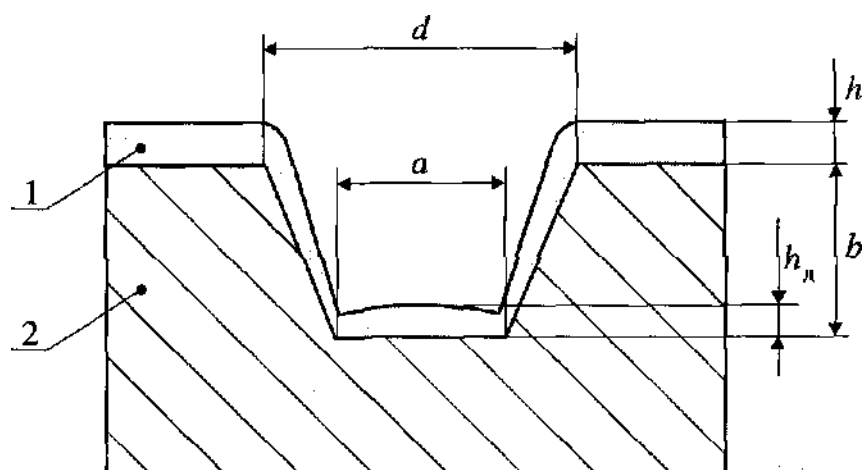
4.4 Осаждение слоев на подложки с элементами рельефа

Осаждение слоев металлов и полупроводников на рельефные подложки является типичной технологической операцией при производстве микро- и оптоэлектронных приборов. При этом высота и планарный размер элементов рельефа колеблется от единиц микрометра (для технологии формирования металлизированных межэлементных соединений [95]) до десятков микрометров (для эпоксид-процесса - способа изоляции элементов в монолитных интегральных схемах [23]). Для молекулярно-лучевой эпитаксии ($l/R \gg 1$) методика получения слоев на рельефных подложках достаточно хорошо отработана. В условиях микроразмерной вакуумной зоны ($l/R \ll 1$) подобная задача да настоящей работы не рассматривалась.

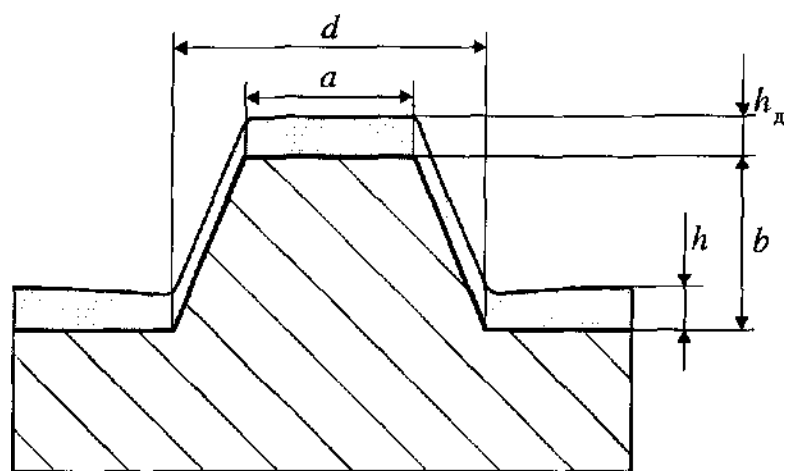
При ЗСП атомы в пределах вакуумной зоны движутся под всеми возможными углами в соответствии с законом распределения по направлениям. Это обстоятельство существенно усложняет расчет распределения осаждаемого вещества на поверхности подложки в рамках традиционных подходов (например, на основе динамики разряженного газа [16, 73]). Учет зависимости плотности потока атомов от угла падения в совокупности с существованием геометрических теней, которые создают элементы рельефа, приводит к существенному усложнению решения поставленной задачи. Применение зеркальной и диффузионной моделей, которые разработаны в главе 2, для анализа роста слоев на непланарных подложках невозможно, т.к. обе эти модели строились в предположении переноса веществ в системе плоско параллельных пластин. Атомно-кинетическая модель таких принципиальных ограничений не имеет. Модифицируя третий модуль этой модели (смотри п. 2.5), можно описать в ней наличие элементов рельефа на поверхности подложки. Как и в случае дискретных источников, при моделировании используются расчетные ячейки (смотри п. 2.5).

Будем рассматривать линейные рельефные элементы четырех наиболее типичных форм: трапецеидальная, V-образная, прямоугольная и эллиптическая. Обозначим (рисунок 4.21): d - ширина элемента около поверхности подложки; a - ширина дна и вершины для глубинного и надповерхностного элемента рельефа, соответственно; b - глубина (высота) элемента рельефа. Рассмотрим элемент глубинного рельефа трапецеидальной формы. Для оценки средней толщины

осажденного слоя на его поверхности h_p необходимо получить зависимость h_p/h от величин d , a и b , где h - толщина слоя на остальной поверхности подложки. Проекция элемента рельефа на плоскость подложки имеет площадь $S_{пр} = d \cdot L$, где L - длина рельефа. Площадь



107
а)



б)

Рисунок 4.21 - Элементы глубинного (а) и надповерхностного (б) рельефа:
1 - слой; 2 - подложка

поверхности рельефа S_p может быть определена как $S_p = 2S_6 + S_d$, где

$S_6 = \sqrt{b^2 + \left(\frac{d-a}{2}\right)^2} l_p$ - площадь боковой поверхности; $S_d = al_p$ - площадь дна. Очевидно, что отношение средней толщины слоя на поверхности рельефа h_p к толщине слоя на остальной поверхности подложки h равно отношению площадей проекции элемента рельефа S_{np} и поверхности рельефа S_p .

$$\frac{h_p}{h} = \frac{S_{np}}{S} = \frac{d}{\sqrt{4b^2(d-a)^2 + a^2}}$$

(4.13)

Из выражения (4.13) следует, что $h_p/h < 1$ при любых значениях величин т.е. средняя толщина слоя на поверхности рельефа всегда меньше толщины слоя на подложке.

Прямоугольная и V-образная формы элементов рельефа являются частными случаями трапеции. В первом варианте, $a = d$, тогда

$$\frac{h_p}{h} = \frac{1}{2\frac{b}{d} + 1}$$

(4.14)

во втором варианте, $a = 0$, тогда

$$\frac{h_p}{h} = \frac{1}{\sqrt{4\left(\frac{b}{d}\right)^2 + 1}} \quad (4.15)$$

Для нахождения зависимости h_p/h в случае эллиптической формы

рельефа воспользуемся выражением для длины периметра эллипса:

$p = \pi \sqrt{2(x_0^2 + y_0^2) - \frac{(x_0 - y_0)^2}{4}}$, где x_0 и y_0 - соответственно, большая и малая полуоси эллипса. В нашем случае: $x_0 = d/2$, $y_0 = b$. Учитывая, что $S_p = l_p \cdot p/2$, запишем для h_p/h :

$$\frac{h_p}{h} = \frac{8}{\pi \sqrt{7 + 28\left(\frac{b}{d}\right)^2 + 4\frac{b}{d}}}$$

Полученные выражения (4.13-4.16) позволяют сделать оценку средней толщины слоя на поверхности элемента рельефа. Более детальную характеристику распределения вещества на подложке с рельефом можно

получить с помощью атомно-кинетической модели.

Для сравнения будем рассматривать два предельных случая расположения источника и подложки:

- близко расположенные пластины ($l/R \ll 1$), т.е. геометрические условия ЗСП;
- удаленные пластины источника и подложки ($l/R \gg 1$), геометрические условия традиционной МЛЭ.

На рисунках 4.22 и 4.23 представлены результаты моделирования осаждения слоев на различные по форме элементы рельефа. Расчеты проводились при коэффициенте конденсации атомов на подложки а равном единице. Отчетливо прослеживаются различия между двумя предельными взаимными расположениями источника и подложки.

В геометрических условиях ЗСП, как уже отмечалось выше, атомы движутся под всеми возможными углами к поверхности подложки. Подобный характер движения приводит к тому, что некоторые участки рельефа оказываются затененными другими участками. Такими участками являются боковая поверхность рельефа (позиция 2 рисунок 4.22), поверхность дна (позиция 4), на которых скорость роста, а следовательно и толщина слоя, ниже, чем средняя толщина слоя h на остальной поверхности подложки (позиция 1). Наиболее затененными оказываются внутренние углы рельефа (позиция 3). Здесь наблюдается минимальная толщина слоя. На рисунке 4.22, 1-в, 1-г видно, что эффект затенения для глубинного рельефа сильнее всего проявляется на прямоугольной и V-образной формах. На боковой поверхности слой имеет «клинообразный» вид, толщина которого возрастает при приближении к поверхности подложки. Для трапецеидального и прямоугольного рельефа переменной оказывается толщина слоя на донной поверхности. На рельефе эллиптической формы (рисунок 4.22, I-а) в условиях ЗСП происходит рост практически однородного по толщине слоя.

В случае удаленных пластин атомы подлетают к подложке преимущественно по нормали к ее поверхности. Очевидно, что при этом толщина растущего слоя на малом элементе поверхности dS пропорциональна проекции этого элемента на плоскость подложки. Это обеспечивает рост более равномерных, по сравнению с методом ЗСП, слоев на боковых поверхностях рельефа с трапецеидальной и V-образной формами (II-б и II-в на рисунке 4.22), но в то же время приводит к нарушению однородности при эллиптической форме рельефа (II-а) и отсутствию роста слоя на боковых поверхностях прямоугольного рельефа (II-г). Последнее отражает известную проблему технологии

микроэлектроники: при осаждении методом МЛЭ

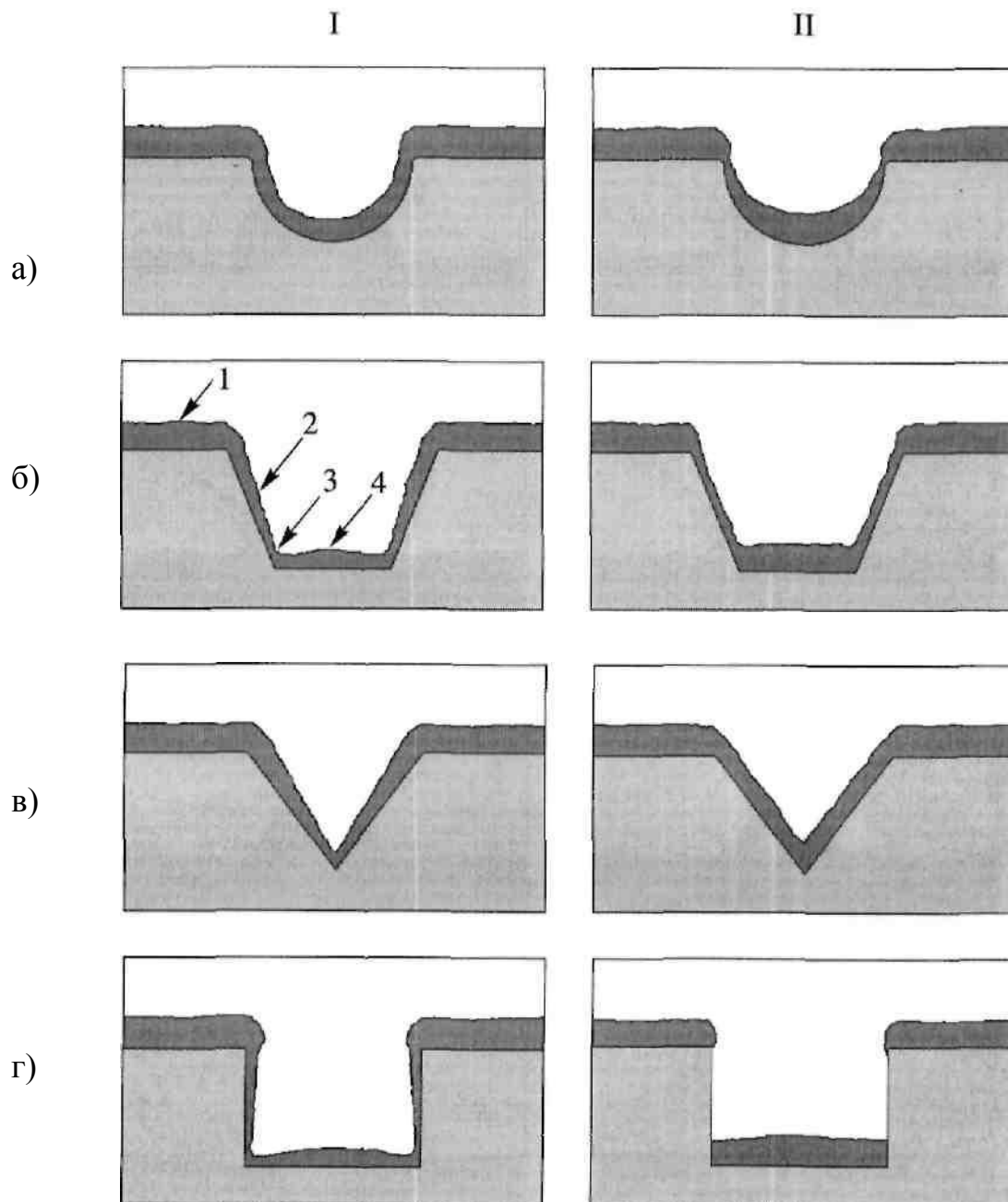


Рисунок 4.22 - Распределение слоя на подложке с элементом глубинного рельефа (расчет по атомно-кинетической модели): I - ЗСП, $l/R \ll 1$; II - МЛЭ, $l/R \gg 1$

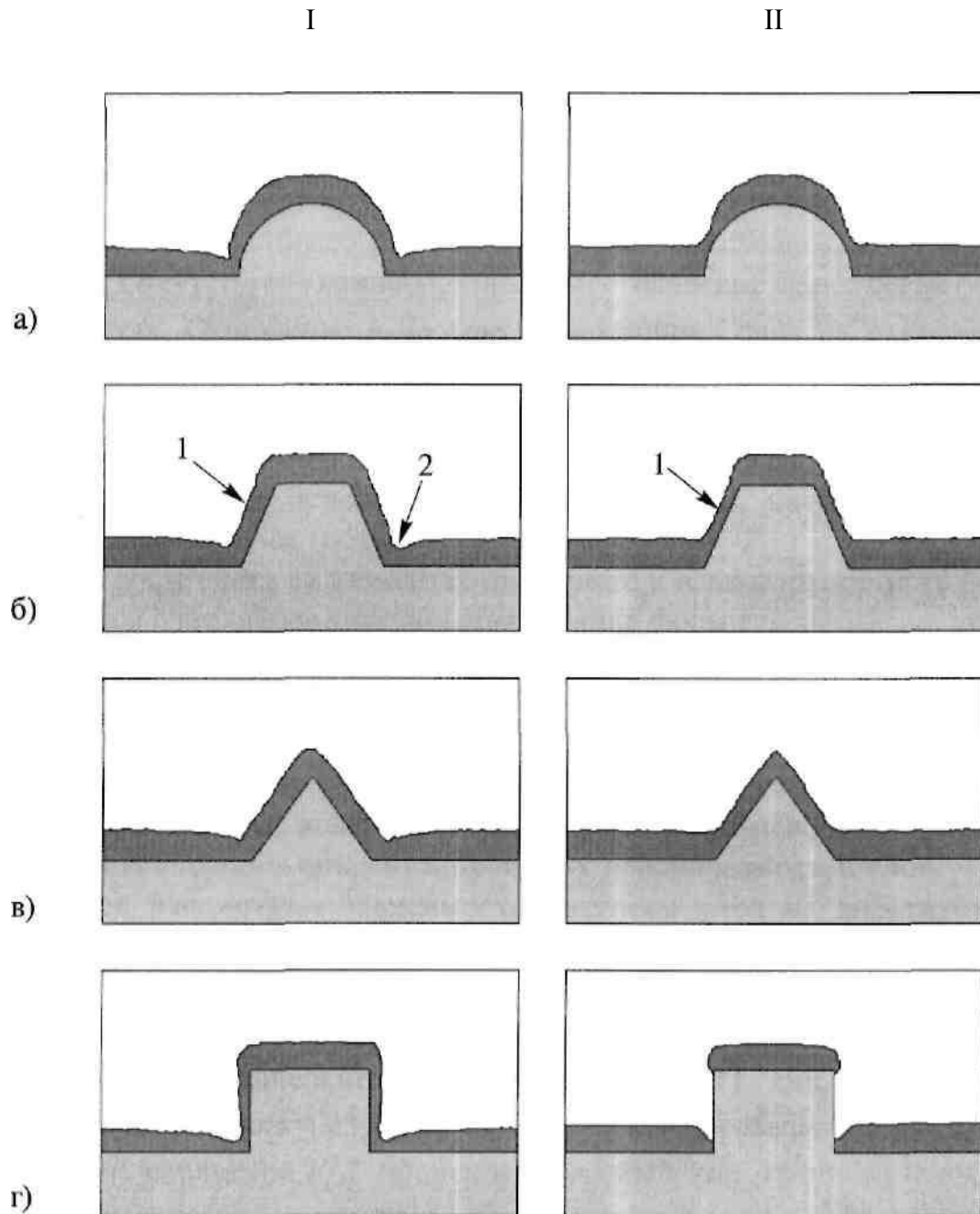


Рисунок 4.23 - Распределение слоя на подложке с элементом надповерхностного рельефа (расчет по атомно-кинетической модели): I - ЗСП, $l/R \ll 1$; II - МЛЭ, $l/R \gg 1$

проводящих слоев на рельефных подложках происходит недопустимое истончение слоя на стенках рельефа, что не позволяет сформировать надежные межэлементные соединения. Для решения этой проблемы, как правило, используют несколько источников паров осаждаемого металла, расположенных под разными углами к поверхности подложки [23], что приводит к усложнению и удорожанию установок МЛЭ. Метод ЗСП свободен от этого недостатка (рисунок 4.22, 1-г).

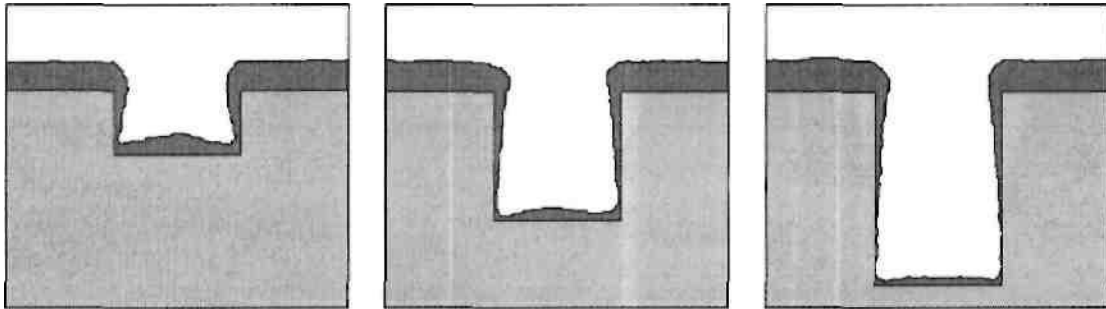
В случае надповерхностного рельефа (рисунок 4.23, I) при ЗСП обеспечивается рост более равномерных слоев, по сравнению с глубинным рельефом. Отсутствует «клинообразное» распределение вещества на боковых

поверхностях. Отношение h_{δ}/h (где h_{δ} - толщина слоя на боковине) для ЗСП превышает аналогичное значение для метода МЛЭ (рисунок 4.23, б-в, позиции 1), что говорит о более равномерном распределении вещества между боковой и горизонтальной поверхностями. Неоднородность слоя наблюдается только в углах при основании элемента рельефа, которые затеняются выступающим частями (позиция 2).

При росте слоев на элементах глубинного и надповерхностного рельефа наблюдается одно общее явление: сглаживание формы рельефа, т.е. увеличение радиуса кривизны слоя на углах по сравнению с исходной формой (рисунок 4.22, позиция 3; рисунок 4.23, позиция 2). Очевидно, что это проявляется тем сильнее, чем больше длительность осаждения слоя и выше температура подложки. С ростом температуры подложки экспоненциально растет коэффициент поверхностной диффузии атомов, что приводит к возрастанию скорости сглаживания любых неоднородностей слоя.

Далее рассмотрим зависимость толщины слоя на дне глубинного рельефа h_d от параметра b/d . В качестве величины h_d примем максимальную толщину слоя (рисунок 4.21). На рисунке 4.24 представлены рассчитанное с помощью атомно-кинетической модели распределение вещества на подложке и теоретические зависимости $h_{\delta}/h(b/d)$ для прямоугольного рельефа, а на рисунке 4.25 - для эллиптического рельефа. Видно, что при увеличении параметра b/d происходит уменьшение толщины слоя h_{δ}/h .

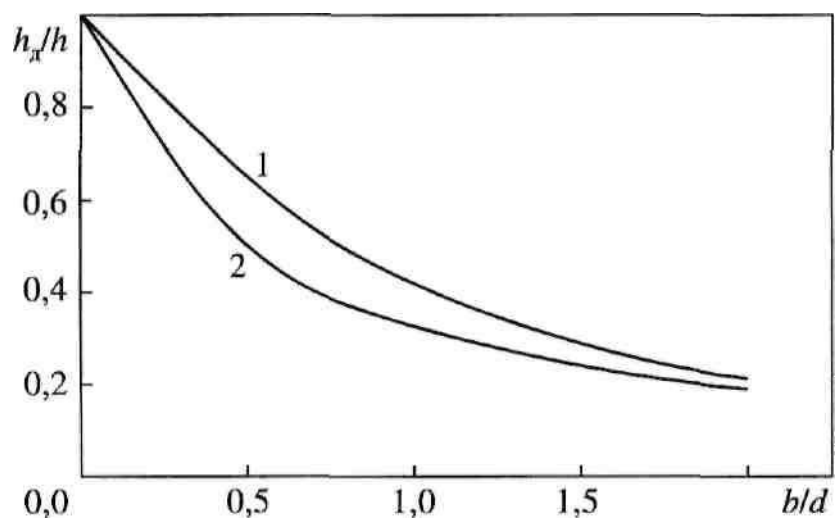
Такое уменьшение объясняется, во-первых, увеличением площади рельефной части по отношению к ее проекции на плоскость подложки ($S_{np}/S_p \rightarrow 0$), во-вторых, увеличением степени затенения дна рельефа боковыми стенками. Теоретические кривые 2 (рисунки 4.24, 4.25) получены по формулам (4.14) и (4.16), соответственно, и отражают зависимость толщины слоя на дне h_d от параметра b/d в предположении равномерного распределения вещества по поверхности рельефа. В действительности, как показано на рисунках 4.24,а-в, ростовое вещество на поверхность рельефа осаждается неравномерно. В центральной части дна толщина слоя в несколько раз превышает толщину на боковых стенках в области внутренних углов. Поэтому



а)

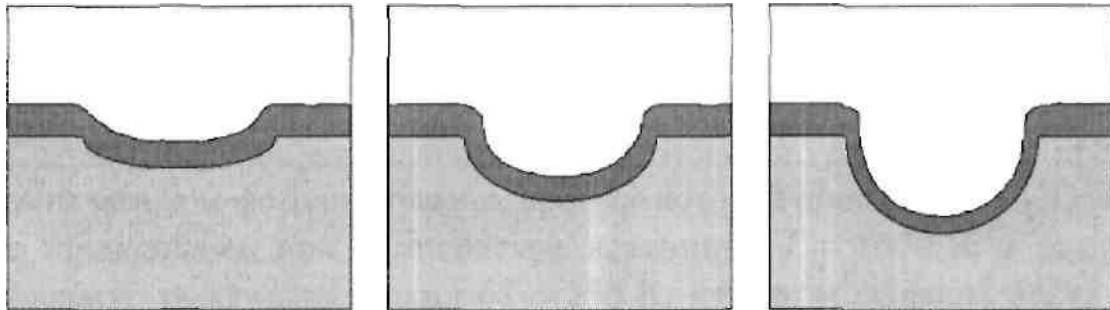
б)

в)



г)

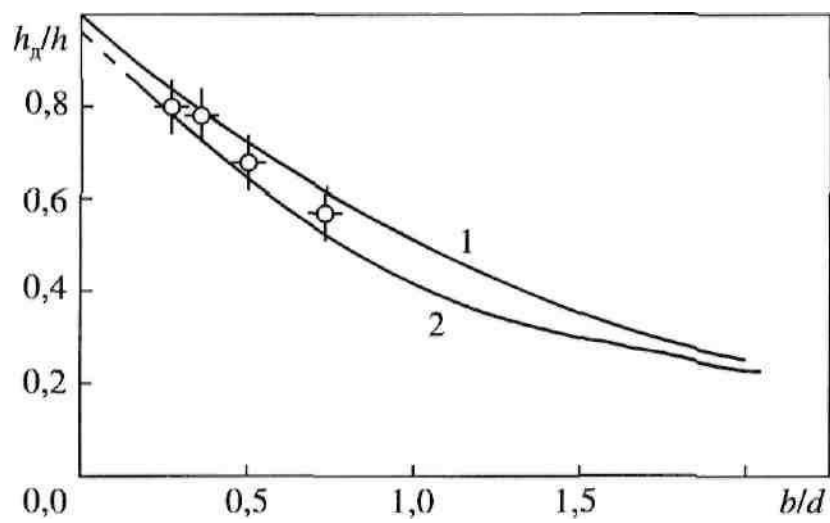
Рисунок 4.24 - Зависимость распределения толщины слоя на элементе прямоугольного рельефа подложки от параметра b/d : а) $b/d = 0,5$; б) $b/d = 1,0$; в) $b/d = 1,5$; г) теоретические зависимости $h_d/h(b/d)$ 1 - атомно-кинетическая модель; 2 - по формуле (4.14)



а)

б)

в)



г)

Рисунок 4.25 - Зависимость распределения толщины слоя на элементе эллиптического рельефа подложки от параметра b/d : а) $b/d = 0,5$; б) $b/d = 1,0$; в) $b/d = 1,5$; г) теоретические зависимости $h_0/h(b/d)$: 1 - атомно-кинетическая модель; 2 - по формуле (4.16); о - экспериментальные данные

выражения (4.14) и (4.16) дают заниженные значения для максимальной толщины слоя на донной поверхности рельефа. Более точная зависимость h_d/h (b/d) получена на основе атомно-кинетической модели и представлена кривыми 1 (рисунки 4.24, 4.25).

Экспериментальные данные на рисунке 4.25 получены в серии экспериментов по осаждению монокристаллических слоев Si на подложки Si (рисунок 4.26). Элементы эллиптического глубинного рельефа были сформированы методом фотолитографии, процесс которой описан в п. 3.4. Осаждение проводилось при температуре источника T - 1670 К и разности температур между пластинами $\delta T = 250$ К, при этом скорость роста слоя составила $v = 20$ мкм/ч. Толщина слоя на представленных образцах равна $h = 40$ мкм. После осаждения слоя выполнялся поперечный раскол пластины в направлении кристаллографической плоскости (100). Для выявления границы раздела слой-подложка образцы в течении 5 с травились в смеси кислот $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (5:1:4) при комнатной температуре. Указанный травитель имеет скорость травления 2 мкм/мин. За время $t = 5$ с снимается слой ОД 5 мкм. Таким образом, препарирование образцов в смеси кислот не оказывает влияния на картину распределения толщины слоя по поверхности подложки.

На рисунке 4.27 представлена экспериментальная зависимость относительной толщины слоя h_b на боковой поверхности эллиптического рельефа от толщины l вакуумной зоны. На основе анализа графика можно сделать заключение, что относительная толщина слоя (следовательно и распределение ростового вещества) на элементах рельефа не зависит от расстояния между пластинами в пределах геометрических условий ЗСП. Это дополняет вывод, сделанный в п. 4.1.2, о том, что скорость роста слоя при ЗСП не зависит от геометрии вакуумной зоны.



а)



б)

Рисунок 4.26 - Микрофотографии поперечного скола структуры
"слой-подложка" (увеличение $\times 210$): а) $l = 60$ мкм; б) $l = 20$
мкм

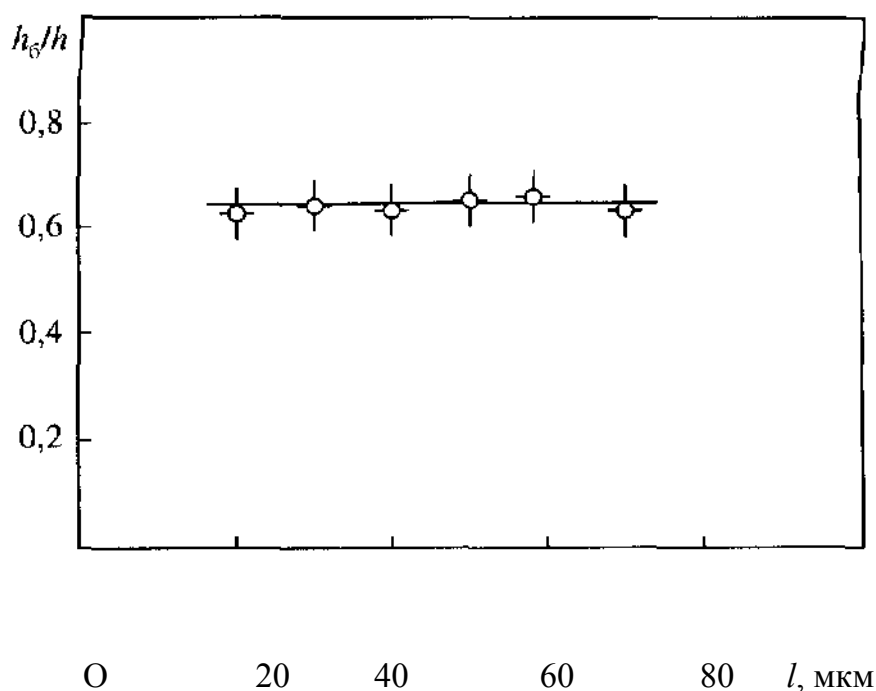


Рисунок 4.27 - Экспериментальная зависимость толщины слоя на боковых стенках элемента рельефа от расстояния между источником и подложкой (эллиптический рельеф)

Выводы

В настоящей главе на основе расчетов результатов массопереноса при ЗСП, выполненных с использованием трех взаимодополняющих моделей (зеркальной, диффузионной и атомно-кинетической), и экспериментальных данных проведен детальный анализ кинетики переноса ростового вещества при перекристаллизации в условиях тонкой вакуумной зоны. В итоге можно сделать следующие выводы:

1. Получено общее выражение для скорости процесса ЗСП (формулы 4.1-4.3), на основе которого анализируются важные в прикладном отношении зависимости скорости от геометрических и температурных параметров процесса.

2. Установлено наличие слабой линейной зависимости средней скорости процесса ЗСП от геометрических параметров вакуумной зоны между источником и подложкой l и R при выполнении условия $l/R \ll 1$.

3. Найдено, что радиальной зависимостью скорости ЗСП на основной площади зоны можно пренебречь. Существует лишь узкая область краевого эффекта, линейный размер которой δr не более, чем на порядок превышает толщину вакуумной зоны $\delta r < 10l$. Тем самым показано, что в границах метода ЗСП существует вторая область геометрических условий ($l/R \ll 1$), в которых возможно образование из молекулярного пучка однородных по толщине слоев при практически полном переносе ростового вещества (75-90 %), наряду с обычно используемой областью $l/R \gg 1$, в которой

коэффициент переноса вещества весьма мал (5-10 %).

4. На основе атомно-кинетической модели показано, что при переносе легколетучих веществ область однородности слоев смещается в сторону меньших значений l/R . Таким образом, выбором параметра l/R в пределах геометрических условий ЗСП можно обеспечить рост однородных слоев летучих веществ при коэффициенте переноса близком к единице.

5. Исследована зависимость скорости ЗСП v от перепада температур δT между пластинами источника и подложки. Показано, что при малых перепадах температур δT скорость пропорциональна величине δT , а при $\delta T > 0,17$ скорость совпадает со скоростью сублимации ($v \rightarrow v_0$). Экспериментально получены температурные зависимости скорости ЗСП для Si, Ag, Er. Они описываются уравнением Аррениуса, что использовано для вычисления энергий активации процесса сублимации указанных элементов: $E_{Si} = 4,32$ эВ, $E_{Er} = 3,30$ эВ, $E_{Ag} = 2,92$ эВ.

6. Получено выражение для интегрального коэффициента переноса легколетучих веществ (формула 4.10). Показано, что в условиях ЗСП интегральный коэффициент переноса пропорционален коэффициенту конденсации атомов на подложке α и отношению R/l . Коэффициент переноса может приближаться к единице при сколь угодно малых α , что резко отличает ЗСП от МЛЭ.

7. На основе диффузионной модели показано, что при переносе веществ в условиях близких к равновесным существует верхняя граница толщины

вакуумной зоны $l_{кр}$, ниже которой начинается рост слоя на подложке. В области толщин вакуумной зоны $l < l_{кр}$ радиус растущего слоя r линейно убывает с увеличением величины l .

8. Получены теоретические и экспериментальные зависимости степень неоднородности растущего слоя δ при репродуцировании дискретной структуры источника от геометрических параметров l/r_0 и d/r_0 (рисунок 4.14) и коэффициента конденсации атомов ростового вещества на подложке α . При увеличении l/r_0 и уменьшении α однородность растущих слоев монотонно возрастает ($\delta \rightarrow 0$). Сформулировано эмпирическое условие

$l > r_0$, выполнении которого обеспечивает рост однородных по толщине слоев при испарении из дискретного источника.

9. Установлено, что метод ЗСП обеспечивает рост более равномерных по толщине слоев на подложках с элементами рельефа по сравнению с методом МЛЭ. Толщина слоя на поверхностях рельефа определяется шириной d и высотой b элемента рельефа и уменьшается при увеличении b/d .

10. Установлено, что при условии $\delta T < \delta T_{кр}$ рост слоя на подложке сменяется ее сублимационным травлением.

Глава 5 ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗСП

5.1 Общие замечания

Можно выделить три основных направления практического использования результатов, полученных в настоящей работе.

Первое направление состоит в применении атомно-кинетического подхода и компьютерного моделирования на его основе для выбора технологических параметров роста слоев с заданными свойствами. При этом вычислительный эксперимент успешно заменяет трудоемкие натурные эксперименты, связанные с отработкой технологических режимов, что снижает стоимость подготовки технологии осаждения за счет экономии материала источника (нередко дорогостоящего), уменьшения энерго- и временных затрат.

Второе направление связано с использованием зонной сублимационной перекристаллизации как метода получения слоев веществ. В настоящей работе показано, что ЗСП обладает рядом существенных особенностей, которые позволяют ей успешно конкурировать с другими способами формирования поли- и монокристаллических слоев металлов и полупроводников. При этом ЗСП обеспечивает:

- практически полный перенос вещества источника на подложку;
- высокие коэффициенты переноса веществ с малым коэффициентом конденсации атомов на подложке;
- экранировку ростовой зоны и снижение уровня загрязнений слоев фоновыми примесями и остаточными газами.

Следует отметить, что перечисленные достоинства метода ЗСП усиливаются при переходе к пластинам-подложкам все большего диаметра, что является основной тенденцией в развитии полупроводниковых технологий.

Наконец, третье направление связано с применением ЗСП в качестве метода физико-технических исследований. Благодаря защите ростовой зоны

от внешних примесей, в вакуумной промежутке между источником и подложкой создаются благоприятные условия для исследования некоторых поверхностных процессов, связанных с массопереносом вещества в зоне. В частности, методом ЗСП можно исследовать температурные зависимости скорости сублимации веществ и измерять коэффициент конденсации атомов на твердой поверхности. В настоящей работе показано, что методика таких исследований и измерений, а также их аппаратное оформление могут быть значительно более простыми, чем для известных методов.

5.2 Компьютерное прогнозирование технологических процессов

Потребности электроники способствуют непрерывному прогрессу и углублению научных знаний в области пленочного материаловедения. Успехи современных технологий формирования слоев во многом основаны на изучении закономерностей роста и легирования пленок, установлении общих связей между условиями получения слоев, их структурой и свойствами. Оптимизации условий выращивания пленок металлов и полупроводников способствуют все более широко применяемые методы математического моделирования процессов роста, использующие возможности современных быстродействующих ЭВМ.

В главе 2 разработаны три взаимодополняющие модели (зеркальная, диффузионная и атомно-кинетическая), описывающие массоперенос при термическом осаждении веществ в вакууме и положенные в основу оптимизации технологических процессов. Из этих моделей наиболее эффективной для целей прогнозирования является атомно-кинетическая. Она может использоваться как универсальный инструмент подготовки технологии нанесения слоев с заданными свойствами. Универсальность подразумевает, прежде всего, широкую практическую применимость к разнообразным ситуациям. На основе атомно-кинетической теории разработан пакет прикладных программ (на языке Delphi), позволяющих с общих позиций количественно описывать технологические процессы, связанные с переносом вещества, и осуществлять компьютерное моделирование любых конкретных вариантов ЗСП. При этом вычислительный эксперимент, дополняя натурный, дает возможность неограниченно расширить интервалы значений различных технологических параметров (l/R , r_0 , d , T , T_s), задавать их значения независимо друг от друга. Таким образом, появляется возможность резко сократить материальные затраты на проведение натуральных экспериментов и ускорить процесс внедрения технологии в производство.

Например, применение атомно-кинетического метода для оптимизации технологии целесообразно в следующих типичных для нанесения слоев ситуациях:

- простейший случай - источник и подложка представляют собой два соосно расположенных плоских диска постоянного или переменного состава; в этом случае метод позволяет определять распределение толщины растущего слоя

на поверхности подложки, вычислять коэффициент использования материала источника, находить оптимальное соотношение параметров l/R и a для получения однородных слоев; метод легко модифицируется на случай, когда равные по площади источник и подложка имеют форму, отличную от дисков, а также на случай, когда либо источник, либо подложка являются

пластиной большей площади любой формы (такой пример реализации процесса ЗСП подробно рассмотрен в настоящей работе, на его основ* разработана теория массопереноса в вакуумной зоне и получены основные практически важные закономерности);

- источник имеет дискретную структуру, т.е. представляет собою» отдельные фрагменты вещества, испарение с поверхности которых происходит независимо друг от друга; в этом случае с помощью атомно-кинетическо! модели можно определить степень неоднородности δ растущего слоя по толщине как функцию от толщины вакуумной зоны l , коэффициент конденсации α , расстояния между сублимирующимися локальными участками r_0 и планарных размеров этих участков d ; найти оптимальное соотношение величин l , r_0 , d , гарантирующих рост слоя с заранее заданной модулированностью по толщине (такой пример подробно рассматривается ниже);

- составной многокомпонентный дискретный источник, который является механической смесью частиц двух или более компонентов; в этом случае метод моделирования позволяет определить распределение каждой компоненты источника по поверхности подложки, вычислить локально в определенной точке подложки состав осаждаемого слоя, рассчитать оптимальные значения размеров вакуумной зоны l/R , планарных размеров локальных источников d , процентное соотношение компонентов в источнике, которые обеспечат осаждение сплавного покрытия заданного состава. Более подробно этот вариант ЗСП описан в п. 5.3.4;

Детально рассмотрим пример того, как на основе конкретных требований к форме слоя можно найти те технологические параметры процесса ЗСП, которые обеспечат выполнение этих требований. Допустим, необходимо на плоской подложке осадить слой, который вдоль произвольного направления должен иметь модуляцию толщины, представленную на рисунке 5.1, а. Как видно из рисунка, профиль слоя характеризуется плавным изменением значения степени неоднородности слоя $\delta(x)$ (переменная глубина модуляции). Причем известно, что в точке, соответствующей $x = 0$, $\delta_1 = 0,95$, а при $x = 21$ мм - $\delta_2 = 0,15$. Коэффициент

конденсации атомов ростового вещества на подложке равен единице.

Из общих соображений можно предварительно сформулировать следующие требования к геометрии системы «источник-зона-подложка»:

- поскольку модуляция осаждаемого слоя одномерна и имеет постоянный период, то дискретный источник должен состоять из линейных фрагментов сублимирующегося вещества, расположенных параллельно друг другу с постоянным шагом r_0 (п. 4.3);

- так как средняя линия слоя (линия aa' на рисунке 5.1, а) параллельна поверхности подложки (т.е. ростовое вещество на подложке вдоль оси x в

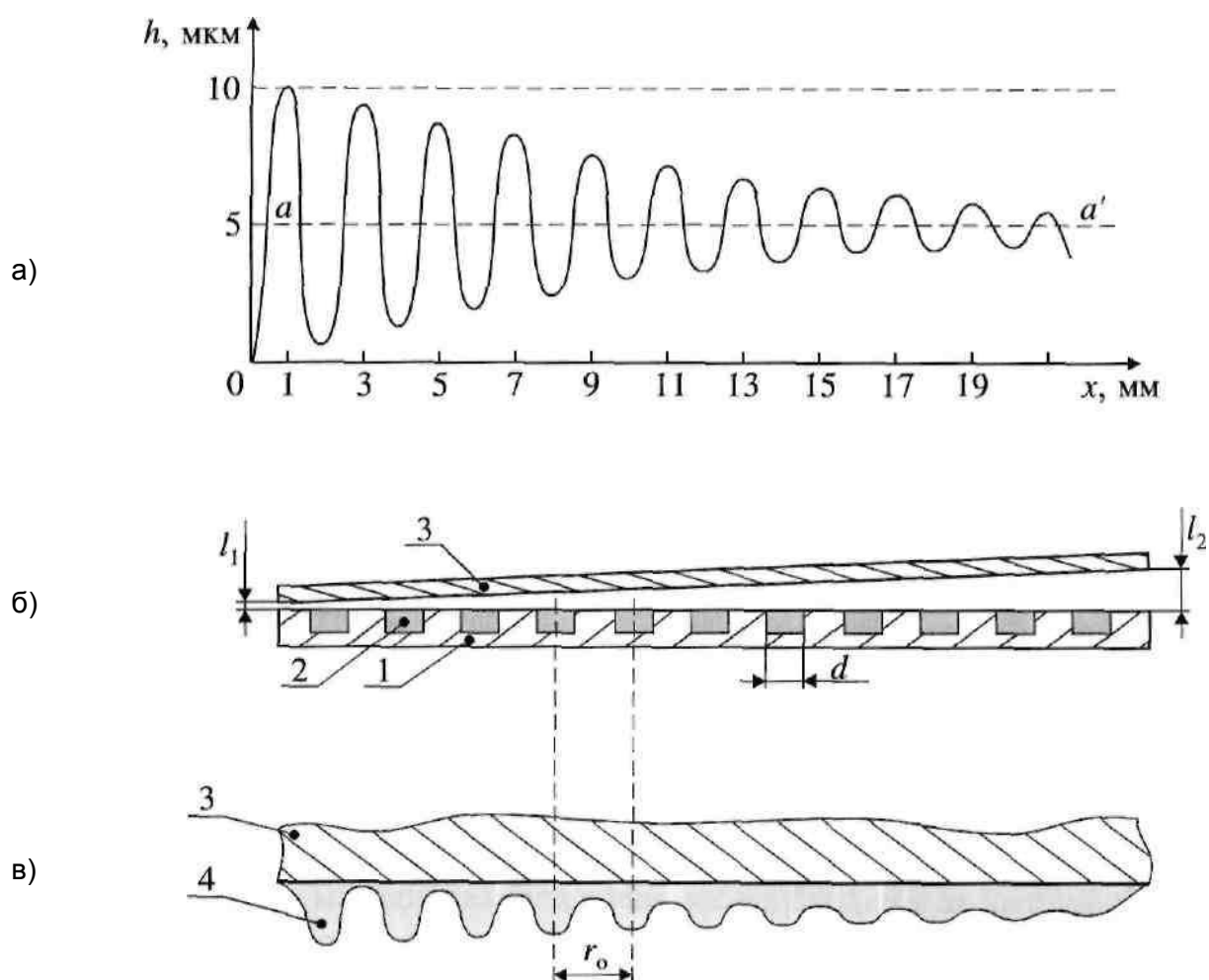


Рисунок 5.1 - Вариант формирования слоя с переменной степенью неоднородности:

а) - исходное условие; б) - взаимное расположение дискретного источника и подложки; в) - профиль осажденного слоя (расчет по атомно-кинетической модели); 1 - основание дискретного источника; 2 - фрагмент сублимирующегося материала; 3 - подложка; 4 - осажденный слой

целом распределено равномерно, то параметр дискретного источника d/r_0 должен быть одинаков на всем источнике, т.е. ширина каждого линейного фрагмента испаряющегося вещества одинакова и равна d , таким образом обеспечивается постоянство коэффициента испарения κ_H (п. 4.3.2) на всей поверхности источника;

- переменный характер степени неоднородности слоя δ вдоль его поверхности может быть обеспечен клиновидной вакуумной зоной, т.е. переменным расстоянием между источником и подложкой от величины l_1 до l_2 (рисунок 5.1, б). Соответственно, расстояние l_1 должно обеспечивать заданную максимальную степень неоднородности слоя δ_1 , а l_2 -

минимальную δ_2 (рисунок 4.16, в).

Точные значения геометрических параметров вакуумной зоны (l_1/r_0 , l_2/r_0) и дискретного источника d/r_0) легко определяются с помощью атомно-кинетической модели (п. 2.5). Варьируя величины этих параметров в вычислительных экспериментах, добиваются соответствия между расчетными значениями δ_1 , δ_2 и значениями, заданными в условии. В результате моделирования нами получены следующие значения геометрических параметров;

- относительная толщина вакуумной зоны при $x = 0$ - $l_1/r_0 = 0,05$;
- относительная толщина вакуумной зоны при $x = 22$ мм - $l_2/r = 0,5$;
- геометрический параметр дискретного источника $d/r = 0,5$.

Учитывая величину периода модуляции слоя $\tau = 2$ мм (рисунок 5.1, а), окончательно получим параметры геометрии вакуумной зоны и источника: $l_1 = 0,1$ мм; $l_2 = 1$ мм; $d = 1$ мм.

На рисунке 5.1, в показан профиль слоя, рассчитанный с помощью атомно-кинетической модели при использовании найденных значений геометрических параметров. Видно, что форма слоя полностью соответствует заданным требованиям.

Таким образом, показано, как от конкретных требований к геометрии осаждаемого слоя можно перейти к технологическим параметрам, которые обеспечат выполнение заданных условий. Для уточнения деталей технологии получения слоев модулированной толщины необходимы экспериментальные процессы, на основе которых, если необходимо, проводится корректировка значений параметров, полученных в вычислительных экспериментах. Именно такой подход был положен в основу экспериментальных исследований ЗСП, результаты которых приведены в следующем параграфе.

5.3 ЗСП как метод получения моно- и поликристаллических слоев

5.3.1 Общая характеристика ЗСП как метода получения слоев

В настоящее время чистые поли- и монокристаллические слои

металлов и полупроводников в массовом производстве получают методами газофазного осаждения [95] и осаждением из молекулярных пучков в вакууме [16].

Отрицательной стороной газофазного осаждения является использование и выделение большого количества агрессивных и экологически вредных веществ [95]. Проблема крайне обостряется при массовом производстве, когда расход реагентов резко увеличивается.

Традиционное вакуумное осаждение эффективно для осаждения тонких слоев (до нескольких микрон) и неприемлемо как способ получения толстых слоев, поскольку, как правило, используется испаритель малой площади и расстояние между источником и подложкой составляет 20 см и

более. При этом распыление вещества происходит в большом телесном угле, что обуславливает низкий коэффициент использования испаряемого материала. Кроме того, ряд веществ, попадая на детали вакуумной системы, приводит их в негодность (Cd, Zn, Se, Te др.) [16]. Испарение из жидкой фазы, что характерно для МЛЭ, делает для ряда веществ практически невозможным выбор материала испарителя, с которым бы расплав не взаимодействовал при высоких температурах.

Метод жидкофазной эпитаксии полупроводников позволяет получить большие скорости роста, но имеет ограничения при осаждении тонких слоев на подложках большого диаметра [21].

Зонная сублимационная перекристаллизация обеспечивает для многих металлов и полупроводников приемлемые скорости роста слоев (таблица 5.1) и обладает конкурентоспособностью в диапазоне толщин от долей микрон до нескольких сотен микрон на пластинах сколь угодно больших диаметров. Важно, что применение сублимации уменьшает загрязнение напыляемых слоев примесями из испарителя. Как показано в главе 4, при ЗСП практически весь испаряющийся с источника материал переносится на подложку, что приводит к уменьшению безвозвратных потерь вещества источника. Это особенно актуально для дорогостоящих материалов. Коэффициент использования материала источника в зависимости от конкретной конструкции источника, толщины вакуумной зоны и коэффициента конденсации атомов на подложке составляет от 70 до 95%. При перекристаллизации методом ЗСП легированных полупроводниковых материалов появляется возможность управлять коэффициентом переноса примеси из источника и обеспечивать заданный уровень ее содержания в растущем слое (п. 4.2.1). Процесс ЗСП реализуется на простом оборудовании и легко управляется с помощью минимального количества технологических параметров (пп. 3.1, 3.2). ЗСП обладает универсальностью, так как ее перечисленные особенности не зависят от природы сублимирующего источника, и этот метод может быть использован для получения как однородных (п. 4.1.3), так и неоднородных по толщине и составу моно- и поликристаллических слоев многих веществ (п. 4.3).

Использование подложек повышенного диаметра (более 76 мм)

создает трудности для многих существующих традиционных методов формирования слоев. В то же время при ЗСП большой диаметр подложек благоприятно сказывается на чистоте процесса, снижает требования к вакуумным условиям, не вызывая дополнительных технологических трудностей [13].

Важная особенность процесса ЗСП состоит еще в том, что оборудование, необходимое для реализации этого метода совместимо со многими существующими промышленными установками вакуумной эпитаксии полупроводников и осаждения металлических слоев. Такая совместимость подразумевает прежде всего использование стандартных вакуумных камер и

Таблица 5.1 - Элементы, осаждение которых целесообразно проводить методом ЗСП

Элемент	Температур- ный диапа- зон ¹ , К	Максимально возможная скорость сублимации, мкм/ч	Примечания
Палладий	1300-1823	$1,3 \cdot 10^3$	Драгоценные металлы <i>Исследован в работе</i>
Серебро	1030-1234	60	
Платина	1880-2043	3,1	
Золото	1300-1336	$4,2 \cdot 10^{-1}$	
Иттербий	630-1097	$1,2 \cdot 10^5$	Редкоземельные металлы <i>Исследован в работе</i>
Европий	680-1100	$1,2 \cdot 10^5$	
Эрбий	1100-1770	$4,3 \cdot 10^4$	
Диспрозий	1050-1637	$2,3 \cdot 10^4$	
Гольмий	1200-1630	$7,7 \cdot 10^3$	
Скандий	1250-1813	$5,6 \cdot 10^3$	
Гадолиний	1250-1583	$4,2 \cdot 10^2$	
Иттрий	1450-1798	$1,1 \cdot 10^2$	
Тербий	1350-1585	82	
Теллур	500-725	$1,4 \cdot 10^4$	Токсичен Токсичен <i>Исследован в работе</i>
Барий	630-983	$1,0 \cdot 10^4$	
Цинк	500-692	$9,0 \cdot 10^3$	
Кадмий	450-594	$5,4 \cdot 10^3$	
Бериллий	1150-1553	$4,4 \cdot 10^3$	
Ванадий	1800-2173	$5,3 \cdot 10^2$	
Селен	400-492	$2,0 \cdot 10^2$	
Кальций	650-1124	$2,6 \cdot 10^5$	<i>Исследован в работе</i>
Хром	1300-2173	$2,3 \cdot 10^5$	
Магний	550-924	$2,0 \cdot 10^5$	
Марганец	1000-1517	$5,4 \cdot 10^4$	
Железо	1450-1813	$4,7 \cdot 10^2$	
Титан	1600-1943	$2,2 \cdot 10^2$	
Никель	1400-1726	87	
Кремний	1450-1688	35	
Медь	1250-1356	5,2	

¹ Нижняя граница температурного диапазона соответствует температуре, при которой элемент имеет скорость сублимации-0,1 мкм/ч, верхняя граница -точка плавления.

имеющихся средств откачки. Благодаря эффекту экранировки ростовой зоны процесс ЗСП может проводиться в широком диапазоне сравнительно высоких давлений остаточных газов ($10\text{-}10^{-3}$ Па). Такие давления могут обеспечивать многие стандартные средства откачки, включающие масляные насосы. Для разогрева источника паров могут применяться различные нагревательные системы, используемые в промышленных установках (резистивные, электронно-лучевые, индукционные). Может использоваться также нагрев пропусканием электрического тока непосредственно через тело источника паров.

Для процесса ЗСП во всех случаях необходимо только изготовление специальных кассет и держателей образцов, в конструкции которых учитываются особенности конкретного варианта реализации системы «источник-подложка» и способа разогрева источника.

На практике часто возникает необходимость в осаждении как однородных по толщине слоев, так и слоев с заданным изменением толщины. Как правило, при традиционном подходе с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии это выполняется либо осаждением слоев за несколько циклов с применением масок, либо путем последующего стравливания лишнего материала [23].

Использование дискретных источников в сочетании с особенностями массопереноса при ЗСП позволяют осаждать профильные слои в едином технологическом цикле. Идея основана на изготовлении специального дискретного источника, который обеспечивает формирование слоя заданной конфигурации.

В таблице 5.1 приведены элементы периодической системы, осаждение которых целесообразно проводить методом ЗСП. В этом ряду особо следует выделить ряд веществ. Во-первых, драгоценные металлы (Pd, Ag, Au, Pt). Способ избавляет от необходимости утилизации осаждаемого на стенках камеры и элементах подколпачного устройства драгоценного металла, повышает коэффициент его использования. Во-вторых, редкоземельные металлы (Sm, Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb), которые также являются дорогостоящими. Существенно, что устраняется проблема загрязнения этих химически активных элементов примесями испарителя.

В-третьих, группа металлов (Zn, Se, Cd, Te, Be), распыление которых в широком телесном угле нежелательно по причине их токсичности или вредного воздействия на вакуумную систему.

Вопрос о целесообразности использования ЗСП для осаждения слоев того или иного вещества должен решаться, естественно, с учетом границ температурного диапазона, приемлемого для конкретного материала подложки. Степень взаимодействия ростового вещества с ее поверхностью можно регулировать выбором T и T_s .

5.3.2 Нанесение однородных по толщине слоев

В целях получения однородных по толщине слоев удобно использовать сплошной источник. Для полупроводников это обычно монокристаллическая пластина, вырезанная из слитка; для металлов - фольга или пластина. Процедура ЗСП с применением указанных источников достаточно проста: между плоскими источником и подложкой с помощью калиброванных по толщине прокладок формируется зазор (рисунок 2.1), через который происходит перекристаллизация вещества. Использование в качестве источника металлической фольги, которой не всегда удается придать достаточную планарность, накладывает ограничение на минимальную толщины вакуумной зоны. При этом подготовка источника включает предварительный отжиг металла, зажатого между двумя равными молибденовыми пластинами. Но и после этого недостаточная планарность фольги ограничивает проведение процесс ЗСП при толщинах $l < 200$ мкм, достижимых для кристаллов полупроводников и массивных металлических источников.

Применение метода ЗСП не ограничивается использованием плоских однородных сплошных источников, создание которых для ряда материалов (Se, Er и др.) может быть затруднено технически или их использование не соответствует поставленной задаче. Альтернативой таким источникам могут служить дискретные источники, представляющие собой фрагменты испаряющегося материала, расположенные определенным образом. Как показывают проведенные исследования (п. 4.3), такие источники могут применяться для получения однородных или модулированных по толщине слоев. Использование сублимирующих сплошных источников большой площади всегда связано с опасностью в ходе процесса превысить температуру плавления материала, что приведет к изменению формы поверхности источника, нарушению геометрии вакуумной зоны. Составные источники лишены этого недостатка, т.к. для индивидуального точечного источника фазовое состояние поверхности не играет такой роли, как для сплошных источников.

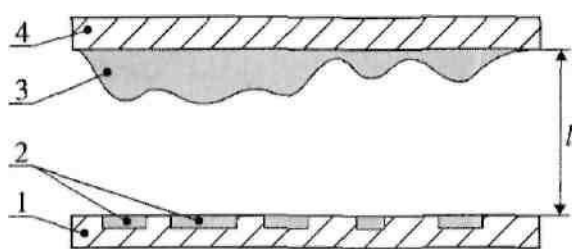
Методика ЗСП для выращивания однородных слоев при использовании дискретных источников практически была использована нами для Se, Ag и Er. Слои Se и Ag осаждались с целью исследовать кинетику переноса вещества из локальных источников. Слои Er использовались для формирования слоевых источников паров эрбия в технологии легирования Si совместным использованием методов ЗСП и ЗПГТ (п. 5.4) по заказу Нижегородского исследовательского физико-технического института при Нижегородском государственном университете.

5.3.3 Нанесение слоев с модулированной толщиной

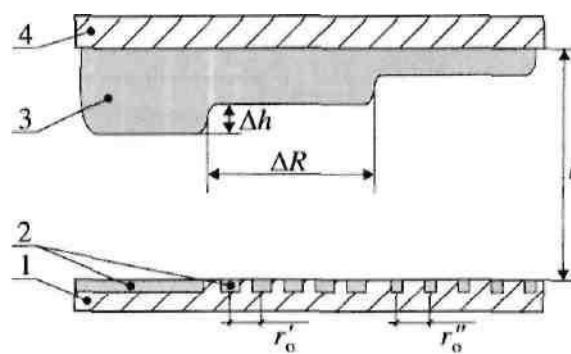
Существует два возможных подхода к созданию дискретных источников, опробованные нами на практике, для формирования слоев с заданным изменением толщины.

Первый вариант предполагает применение источников, дискретная структура которых повторяет рельефную картину будущего слоя (рисунок 5.2, а), т.е. каждому возвышению в слое соответствует отдельный фрагмент сублимирующегося вещества определенного размера d и формы, а глубина «провала» между вершинами слоя зависит от расстояния r_0 между локальными фрагментами вещества на источнике. При этом толщина вакуумной зоны l должна быть меньше расстояния между фрагментами вещества r_0 ($l < r_0$). Величина l определяет четкость воспроизведения структуры источника в растущем слое. В случае $l \rightarrow 0$ рост слоя будет происходить только на тех участках подложки, которые непосредственно расположены напротив источников паров, и рисунок слоя будет полностью соответствовать структуре источника.

Второй способ основан на локальном управлении скоростью испарения с единицы площади источника (п. 4.3.2). Например, на рисунке 5.2, б представлена ситуация, когда осаждаемый слой имеет ступенчатый профиль толщины. Высоту ступеньки обозначим Δh , а линейный размер ступеньки ΔR . Дискретный источник для формирования такого конкретного слоя должен иметь три области с различной плотностью расположения фрагментов сублимирующегося вещества, т.е. различной величиной геометрического параметра источника d/r_0 . Это достигается как изменением размера d фрагмента испаряемого материала, так и расстояния между ними r_0 . Таким образом, в каждой области обеспечивается свой коэффициент испарения с единицы площади k_{II} , которому пропорциональна скорость осаждения слоя на подложке. Такой подход целесообразно использовать в случаях, когда осаждаемый слой должен иметь ступенчатый вид, причем планарный размер ступеньки ΔR более чем на порядок превышает высоту ступеньки Δh .



а)



б)

Рисунок 5.2 - Возможные варианты нанесения слоев с модулированной толщиной:

1 - основание источника; 2 - фрагменты сублимирующегося материала; 3 - осажденный слой; 4 - подложка

($\Delta R > 10 \Delta h$). При этом также необходимо соблюдение следующих экспериментально установленных условий:

- $\Delta R > 5r_0$, т.е. размер ступеньки ΔR должен превышать в пять раз расстояние r_0 между испаряющимися фрагментами вещества на соответствующем участке источника. В противном случае будет происходить перекрытие атомарных потоков от различных областей источника и размывание рельефа растущего слоя;

- $l > \max(r', r_0'')$, где r' и r_0'' - расстояние между локальными источниками на разных участках дискретного источника (рисунок 5.2, б). Это условие определяет минимальную толщину вакуумной зоны, при которой не происходит репродуцирование в растущем слое отдельных дискретных фрагментов источника.

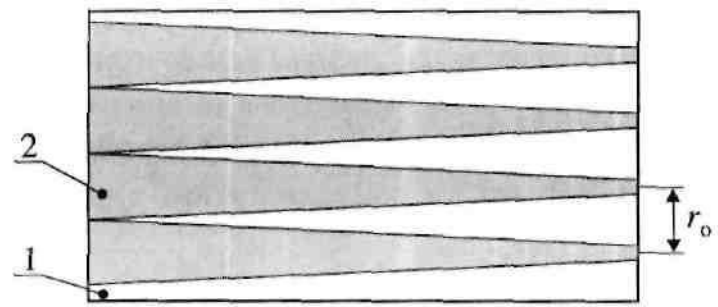
Управлять четкостью границ между отдельными ступеньками слоя можно с помощью подбора расстояния между источником и подложкой l . Чем ближе расположены поверхности пластин друг к другу, тем отчетливее воспроизводятся границы.

Формирование слоев с плавным клиновидным профилем толщины возможно при использовании дискретного источника с линейным изменением вдоль поверхности параметра d/r_0 . Вариант такого источника представлен на рисунке 5.3.

Рисунок 5.3 - Дискретный источник для осаждения слоя с плавным изменением толщины (вид сверху):

1 - основание источника; 2 - фрагменты сублимирующегося материала

Вопрос о целесообразности использования метода ЗСП с применением дискретных источников для осаждения профилированных слоев должен решаться индивидуально для каждого конкретного случая с учетом требований к топологии слоя, коэффициента конденсации ростового вещества на подложке, размера подложки. Решение этого вопроса может быть принято после предварительных вычислительных экспериментов с помощью атомно-кинетической модели, которые заменят пробные натурные эксперименты и помогут в выборе схемы расположения локальных источников для обеспечения требуемого рисунка слоя.



5.3.4 Осаждение многокомпонентных слоев

В технологии молекулярно-лучевого осаждение многокомпонентных слоев требуется применения нескольких самостоятельных источников паров или многокомпонентных сплавных источников. В первом случае усложняется конструкция вакуумной установки, появляются трудности контроля скорости испарения из каждого источника, что влияет на распределение компонент по толщине осаждаемых слоев [16, 23]. Во втором случае не всегда возможно получение сплавных источников заданного состава [16].

Одним из вариантов решения указанных проблем является использование в процессе ЗСП, так называемых, мультиисточников, представляющих собой многокомпонентные дискретные источники, т.е. между фрагментами одного вещества расположены фрагменты другого [124]. В простейшем случае это может быть двухкомпонентный источник такого типа, как изображен на рисунке 3.9. Одно вещество занимает каждую вторую ячейку, таким образом, образуется «шахматная доска». При этом параметр d/r_0 описывает расстояние между ближайшими локальными источниками одинакового состава. Такой источник представляет собой два однотипных однокомпонентных независимых дискретных источника, вложенных друг в друга, испарение из которых происходит при одинаковой температуре T .

Другой вариант реализации мультиисточников заключается в применении источников, созданных средствами порошковой металлургии. Порошки двух или более компонент смешиваются в необходимых пропорциях с учетом требуемой концентрации в слое и скоростей испарения каждой компоненты при температуре T , а затем из смеси прессованием изготавливается источник требуемой формы. Достоинствами такого подхода являются простота подготовки; возможность изготовления источников, повторяющих форму поверхности подложки; возможность осаждения сплавных пленок с градиентом состава по толщине или вдоль поверхности при соответствующем распределении компонент в источнике. Для порошковых источников каждая частичка порошка может считаться самостоятельным локальным источником паров. Поэтому параметр дискретного источника d/r_0 , используемый в расчетах и атомно-кинетической модели, является отношением максимального расстояния между частицами к среднему размеру частиц одного вещества.

Детальная разработка технологии получения многокомпонентных слоев

методом ЗСП нами не проводилась, т.к. эта задача выходит за рамки настоящей работы.

5.4 Сочетание методов ЗСП и ЗПГТ при легировании полупроводников

Современные технологии, используемые в твердотельной электронике, являются многостадийными. Это означает, что каждый отдельный метод (стадия) в эффективной технологии должен быть совместим с другими методами. Такая совместимость подразумевает отсутствие отрицательного влияния последующих стадий на результаты предыдущих и отсутствие взаимных усложнений отдельных стадий в едином многостадийном технологическом процессе. При этом наибольший эффект достигается в том случае, когда для разных этапов техпроцесса применяется однотипное или лучше единое технологическое оборудование. Если такие этапы являются смежными, то появляется возможность их совмещения в одном технологическом цикле.

Часто вновь возникающие задачи формирования слоев полупроводников с заданными свойствами не могут быть решены на основе единого метода. Например, существующие методы создания слоев кремния (диффузная, газофазная, жидкофазная и молекулярно-лучевая эпитаксии) не в полной мере обеспечивают получение материала с требуемыми для инфракрасной оптоэлектроники свойствами. Каждый из этих методов обладает своими недостатками [102], которые не позволяют эффективно применять его в рамках данного примера. С общетехнической точки зрения подобные проблемы решаются как путем разработки принципиально новых методов, позволяющих реализовать заданные требования, так и путем оригинального совмещения нескольких уже отработанных и реализованных методов.

В настоящем параграфе на основе специальных экспериментальных исследований [132, 140, 141] показана возможность выращивания сильнолегированных слоев кремния на основе совмещения двух процессов: зонной сублимационной перекристаллизации (ЗСП) и зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) [21] (также смотри п. 1.2.2). Причем, такая совместимость находит отражение как во взаимном использовании результатов методов друг другом, так и в едином

применяемом технологическом оборудовании. Существенной является возможность объединения методов в единый технологический процесс.

В качестве модельной системы выбрана Si-Er. Такой выбор объясняется тем, что в последнее время много внимания уделяется исследованиям, направленным на получение светоизлучающих структур на кремнии, легированном редкоземельными элементами (РЗЭ) [103-106], в частности эрбием [83-85, 107]. Проблемы использования указанных материалов для создания элементной базы ИК-оптоэлектроники решались главным образом на пути применения объемных монокристаллов. Основные трудности здесь связаны с получением совершенных кристаллов достаточно большого диаметра, а также с получением определенного примесного состава и высокого

уровня концентрации вводимых легирующих элементов. В то же время литературные источники [83, 108] свидетельствуют о перспективности использования в оптоэлектронике примесного кремния в виде сильнолегированных монокристаллических слоев большой площади и малой толщины (до 10 мкм).

Задача получения эпитаксиальных слоев Si легированного Er не может быть успешно решена в отдельности методами ЗСП или ЗПГТ. Положительный эффект достигается на основе сочетания этих методов.

Из предварительного анализа диаграммы состояния системы Si-Er [109-111] и термодинамических свойств Er [100] следует проблематичность осуществления ЗПГТ в данной системе. Действительно, в ходе предварительных экспериментальных исследований не удалось осуществить процесс формирования зоны расплава методом капиллярного вытягивания, который наиболее хорошо изучен и технологически отработан для системы Si-Al [112]. Этому препятствовала высокая реакционная способность расплава, локально разрушающая кристалл прежде, чем успевает произойти заполнение плоского капилляра (рисунок 5.4). Для решения проблемы зонообразования был разработан ряд технологических схем, основанных на использовании слоевых структур, предварительно получаемых методом ЗСП.

Одна из возможных схем технологии получения толстых сильнолегированных слоев кремния представлена на рисунке 5.5, а-е, опробована нами на практике [132, 140, 141] и описана ниже. Эта схема наглядно отражает родственность и совместимость методов ЗСП и ЗПГТ.

На первом этапе методом ЗСП в условиях тонкой вакуумной зоны производится сублимационная очистка исходного материала (Er) и его

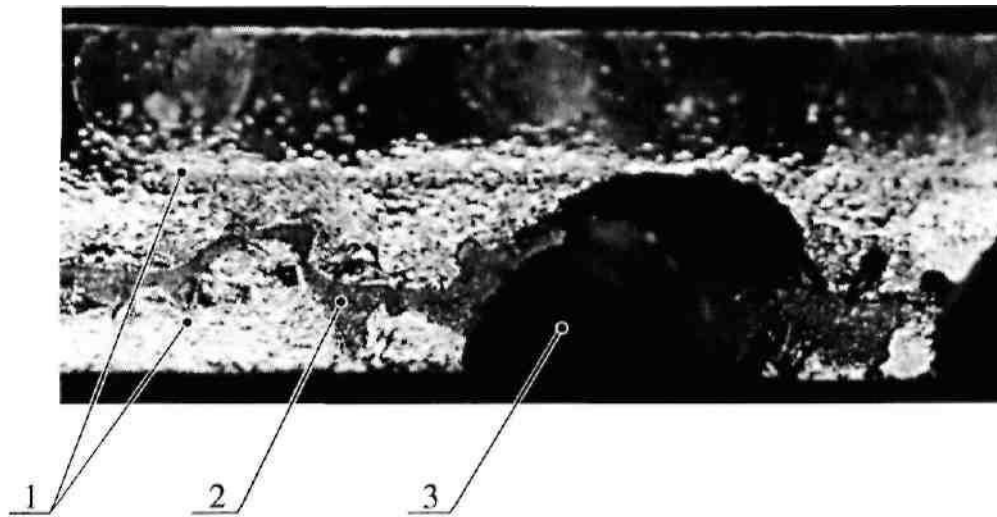


Рисунок 5.4 - Микрофотография поперечного шлифа структуры кремний-эрбий-кремний; $\times 64$:
1 - кристаллы кремния; 2 - эрбиевая зона; 3 - полость, образованная в результате активного взаимодействия эрбия с кремнием

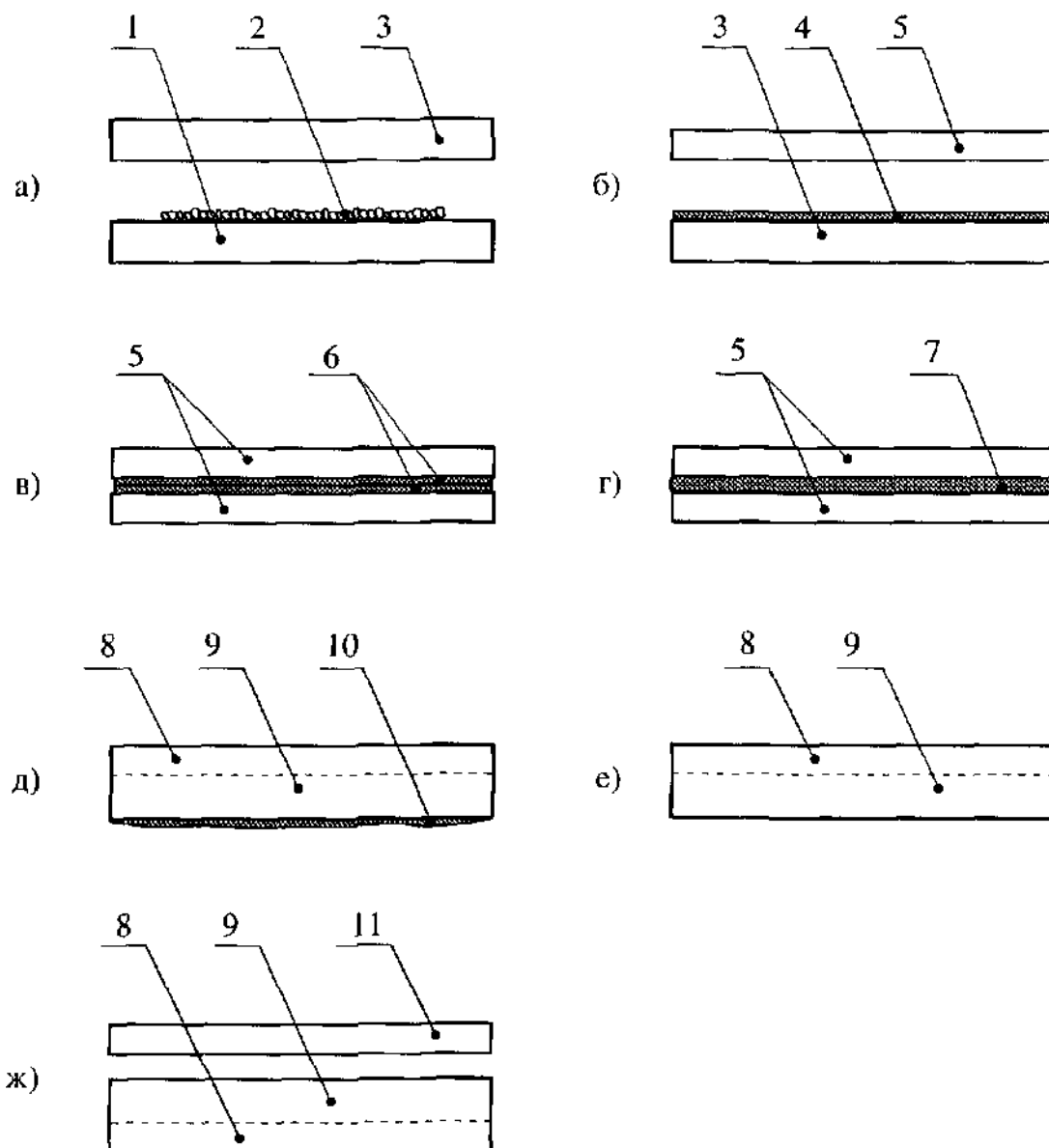


Рисунок 5.5 - Этапы получения эпитаксиального слоя кремния, легированного металлом, на основе методов ЗСП и ЗПГТ; 1 - пластина-основание; 2 - легирующая примесь (порошок); 3 - подложка слоевого источника; 4 - слоевой источник примеси; 5 - пластины кремния; 6 - слой легирующей примеси; 7 - плоская жидкая зона; 8 - неперекристаллизованная часть кристалла; 9 - перекристаллизованная часть; 10 - зона, вышедшая на поверхность кристалла; 11 - подложка кремния

перекристаллизация на плоскую подложку для получения слоевого источника (рисунок 5.5, а), который в дальнейшем используется как планарный источник паров чистого эрбия. Первоначально эрбий представлял собой гранулы, полученные электролитическим осаждением, со средним размером 500 мкм. В качестве основания слоевого источника применяются молибденовые пластины, которые не взаимодействуют с осаждаемым материалом и достаточно хорошо сохраняют планарность при термоциклировании.

На следующем этапе (рисунок 5.5, б) методом ЗСП из слоевого источника проводится осаждение слоя эрбия толщиной 30 мкм на кремниевую пластину (рисунок 5.6). Полученные структуры Si-Er укладываются слоями друг к другу без искусственного зазора между ними (рисунок 5.5, в). После чего в едином технологическом цикле при температуре 1570 К проводится формирование жидкой зоны (рисунок 5.5, г) и дальнейшая ее термомиграция через кристалл кремния методом ЗПГТ при температуре процесса 1540 К в течение 40 мин (рисунок 5.5, д). На микрофотографии поперечного шлифа (рисунок 5.7) показано промежуточное положение эрбиевой зоны, замороженной внутри кристалла кремния через 30 мин после начала движения. Отчетливо видно место старта зоны (2), положение которого показывают систематически расположенные дефекты в кристалле. В процессе перекристаллизации эрбиевыми зонами получены слои кремния толщиной 300 мкм. Разрывов зоны или локальных неоднородностей ее движения на поперечных шлифах не обнаружено. В описанных условиях скорость процесса перекристаллизации составляет 500 мкм/мин, а толщина зоны, измеренная на поперечном шлифе - 60 мкм.

Выращенные кристаллы подвергаются процедуре шлифовки приповерхностной области, в которой финиширует зона, для удаления остатков эрбия (рисунок 5.5, е).

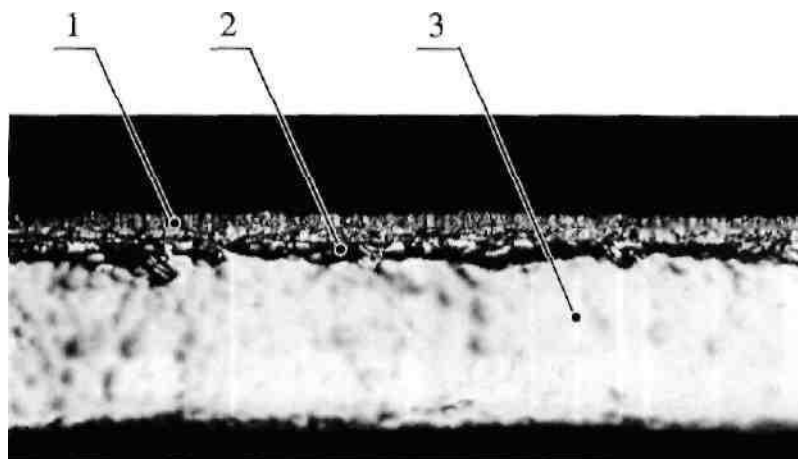


Рисунок 5.6 - Микрофотография поперечного шлифа пластины кремния со слоем эрбия; х80:

1 - слой эрбия; 2 - переходная область, раствор эрбий-кремний; 3 - кремний

Непосредственное практическое использование эпитаксиальных слоев, получаемых методом ЗПГТ, для целей оптоэлектроники ограничивается следующими факторами:

- невозможность управлять в широком диапазоне концентрацией примеси в слоях; концентрация располагается вблизи максимума растворимости примеси;
- слишком большие толщины (более 100 мкм) получаемых эпитаксиальных слоев (легированные эрбием эпитаксиальные слои в технологии оптоэлектроники не превышают 10 мкм [109, 113]).

Для выращивания кремниевых слоев в широком диапазоне толщин и концентраций легирующей примеси используется дополнительный этап. Кремниевые структуры, полученные методом ЗПГТ, с эпитаксиальным слоем большой толщины (сотни микрометров) и предельным содержанием легирующей примеси многократно используются в качестве источника в процессах ЗСП (рисунок 5.5, ж). При таком подходе, как показано в главе 4, появляется возможность точно контролировать и управлять скоростью роста слоев, коэффициентом переноса примеси из источника в растущий слой (как следствие, возможность управления концентрацией примеси в слое на подложке), толщиной эпитаксиального слоя.

Описанную схему получения эпитаксиальных слоев на основе совмещения двух родственных процессов ЗСП и ЗПГТ целесообразно применять при выполнении следующих условий:

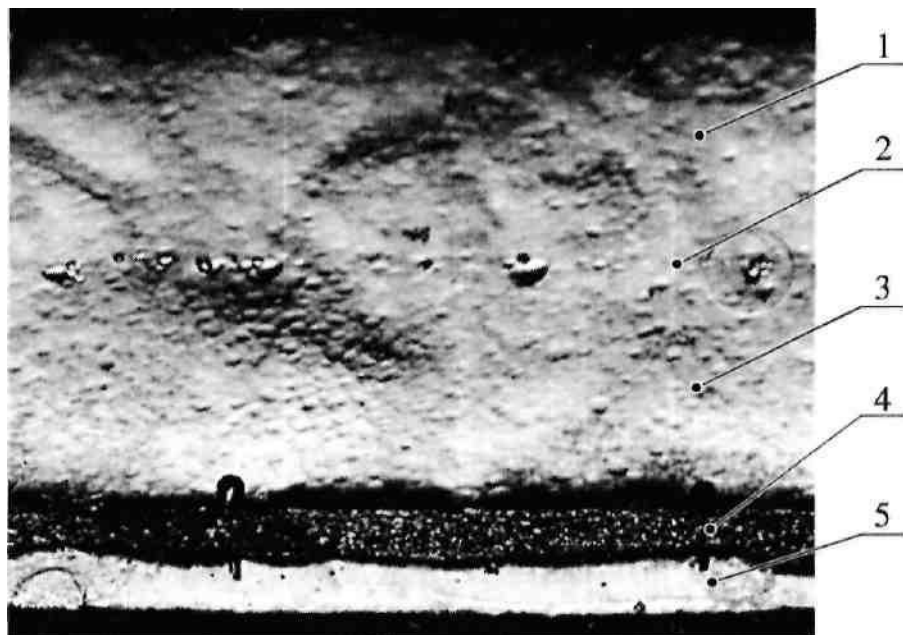


Рисунок 5.7 - Микрофотография поперечного шлифа эрбиевой зоны в кристалле кремния; $\times 102$:

1 - заправка; 2 - место старта зоны; 3 - перекристаллизованная эрбием область; 4 - закристаллизовавшаяся зона; 5 - неперекристаллизованная часть источника

- возможность проведения процесса ЗПГТ в системе кремний-зонооб-разующий элемент (в качестве зонообразующего элемента используется легирующая примесь), т.е. вещество примеси должно удовлетворять ряду требований метода ЗПГТ, перечисленных в п. 1.2.2;
- зонообразующий элемент (примесь) обладает достаточной скоростью сублимации в диапазоне температур до 1600 К для осаждения слоев толщиной десятки микрон методом ЗСП в целях формирования слоевой структуры кремний-примесь; ограничение температурного диапазона связано с точкой плавления материала подложки, в данном случае кремния.

Таким образом, описанный пример получения эпитаксиальных слоев кремния, легированного редкоземельными элементами, наглядно показывает высокую эффективность совмещения двух кристаллизационных методов: ЗСП и ЗПГТ. Причем метод ЗСП в такой технологической цепочке используется дважды. Во-первых, он применяется как простой, экономичный и высоко производительный способ формирования слоя металла-примеси на пластине кремния. Во-вторых, с помощью ЗСП проводится осаждение эпитаксиальных слоев в широком диапазоне толщин и концентраций легирующей примеси.

5,5 ЗСП как метод физико-технических исследований

Как отмечалось в главе 1 и показано в настоящей работе экспериментами на Si (глава 4), в вакуумной зоне при ЗСП создаются условия, позволяющие поддерживать поверхности источника и подложки в атомарно-чистом состоянии. Причем, такое состояние достигается при неглубоком вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па). Это позволяет исследовать с помощью ЗСП некоторые поверхностные процессы [121, 128, 135], связанные с массопереносом в зоне, и одновременно упрощает методику исследования, поскольку можно снизить требования к вакууму. В настоящей работе установлена простая связь между условиями проведения процесса ЗСП и величинами, которые могут быть предметом исследования: скоростью роста слоя, коэффициентом конденсации атомов на подложке.

5.5.1 Измерение скорости сублимации и давления насыщающих паров

Измерение давления паров при повышенных температурах наталкивается на серьезные экспериментальные трудности, в частности, из-за присутствия остаточных газов в камере и реакции между испаряемым веществом и материалами высокотемпературной оснастки камеры. Эти обстоятельства снижают точность получаемых данных. По этой причине температурные зависимости давления паров, получаемых разными авторами,

существенно различаются [16, 71, 114-116]. Процесс ЗСП свободен от указанных выше недостатков и может быть использован для определения температурной зависимости скорости сублимации веществ $v(T)$ и давления их насыщающих паров $p(T)$ [135].

Давление насыщающих паров и скорость испарения вещества с поверхности определяются выражениями [16], соответственно:

$$p = Ae^{-E/kT}, \quad (5.1)$$

$$v = \frac{A}{\rho} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (5.2)$$

где A - предэкспоненциальный множитель; E - энергия активации процесса испарения; ρ - плотность вещества; m - масса молекулы вещества; k - постоянная Больцмана; T - температура.

По экспериментальной зависимости скорости ЗСП от температуры $v(T)$ (рисунок 4.8) могут быть в первом приближении определены значения величин энергии активации сублимации E и предэкспоненциального множителя A в выражениях (5.1), (5.2) (здесь и далее в этом параграфе индекс около величин A , E , Δv соответствуют номеру шага процедуры последовательных приближений).

Переход от функции $v(T)$ к выражению $v_0(T)$ совершается введением поправки Δv , (рисунок 5.8), учитывающей наличие обратного потока от

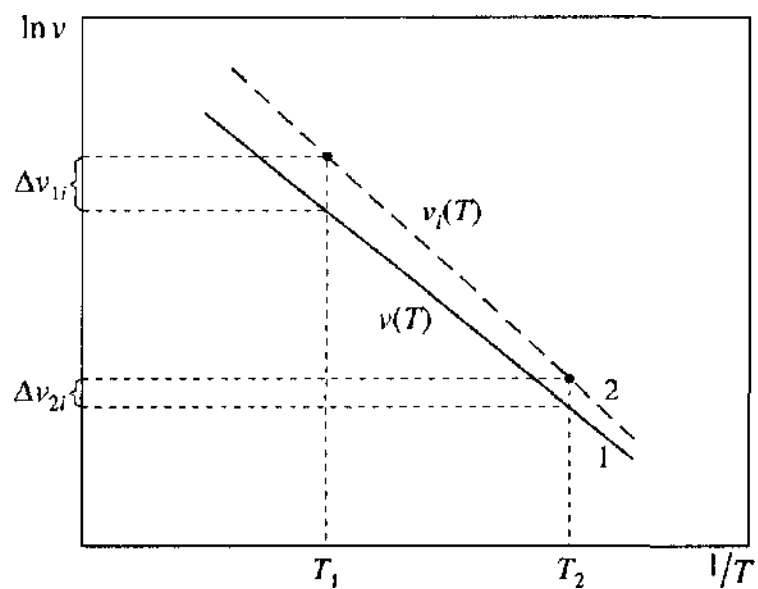


Рисунок 5.8 - Определение скорости испарения методом последовательных приближений: 1 - экспериментальная зависимость;
 2 - зависимость $v_o(T)$ на l -том шаге приближений

подложки, обусловленного перепадом температур δT^1 между источником и подложкой. Поправка рассчитывается по кинематической формуле с использованием приближенных значений E_i и A_i :

$$\Delta v = \frac{A_i}{\rho} \sqrt{\frac{m}{2\pi k(T - \delta T)}} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Путем последовательных уточнений поправки определяются значения E_i и A_i , все менее расходящиеся с истинными значениями этих величин. Процедура уточнения продолжается до получения поправок, ограничиваемых погрешностью эксперимента по определению зависимости $v(T)$.

По сути описанная методика является разновидностью метода Ленгмюра [71], лишенная некоторых существенных недостатков последнего. В приведенной методике измерение величины производится локально, что исключает трудно выполнимое требование $T(r) = \text{const}$. Достаточно, чтобы условие выполнялось в ограниченной центральной области, т.е. имеем «дифференциальный» вариант метода Ленгмюра. Описанная методика может быть полезна, в первую очередь, для уточнения скорости испарения и давления насыщающих паров химически активных материалов при высокой температуре (например, редкоземельных элементов). Иллюстрацией служит определенная в данной работе энергия активации сублимации эрбия.

В настоящей работе составлен и использован алгоритм, реализующий процедуру последовательных приближений (рисунок 5.9). Описанная методика и разработанная компьютерная программа апробированы на примере уточнения величины E для кремния, серебра и эрбия. Вычисленные нами энергии активации сублимации $E_{Si} = 4,32$ эВ, $E_{Er} = 3,30$ эВ, $E_{Ag} = 2,92$ эВ практически совпадают с данными работ [100, 117].

5.5.2 Определение коэффициентов конденсации

Непосредственное определение коэффициентов конденсации связано со сложностью измерения атомарных потоков, а при малых α затруднено необходимостью определения малых концентраций исследуемого элемента. Напротив, при ЗСП по измеренному коэффициенту переноса вещества $k(0)$

из источника в растущий слой коэффициент конденсации α легко определить на основании атомно-кинетической модели. Предварительную оценку величины α можно провести по зависимостям на рисунке 4.9. Более точно коэффициент конденсации атомов может быть найден на основе численного моделирования массопереноса. Варьируя в вычислительных экспериментах значение α при неизменной геометрии вакуумной зоны l/R , добиваются

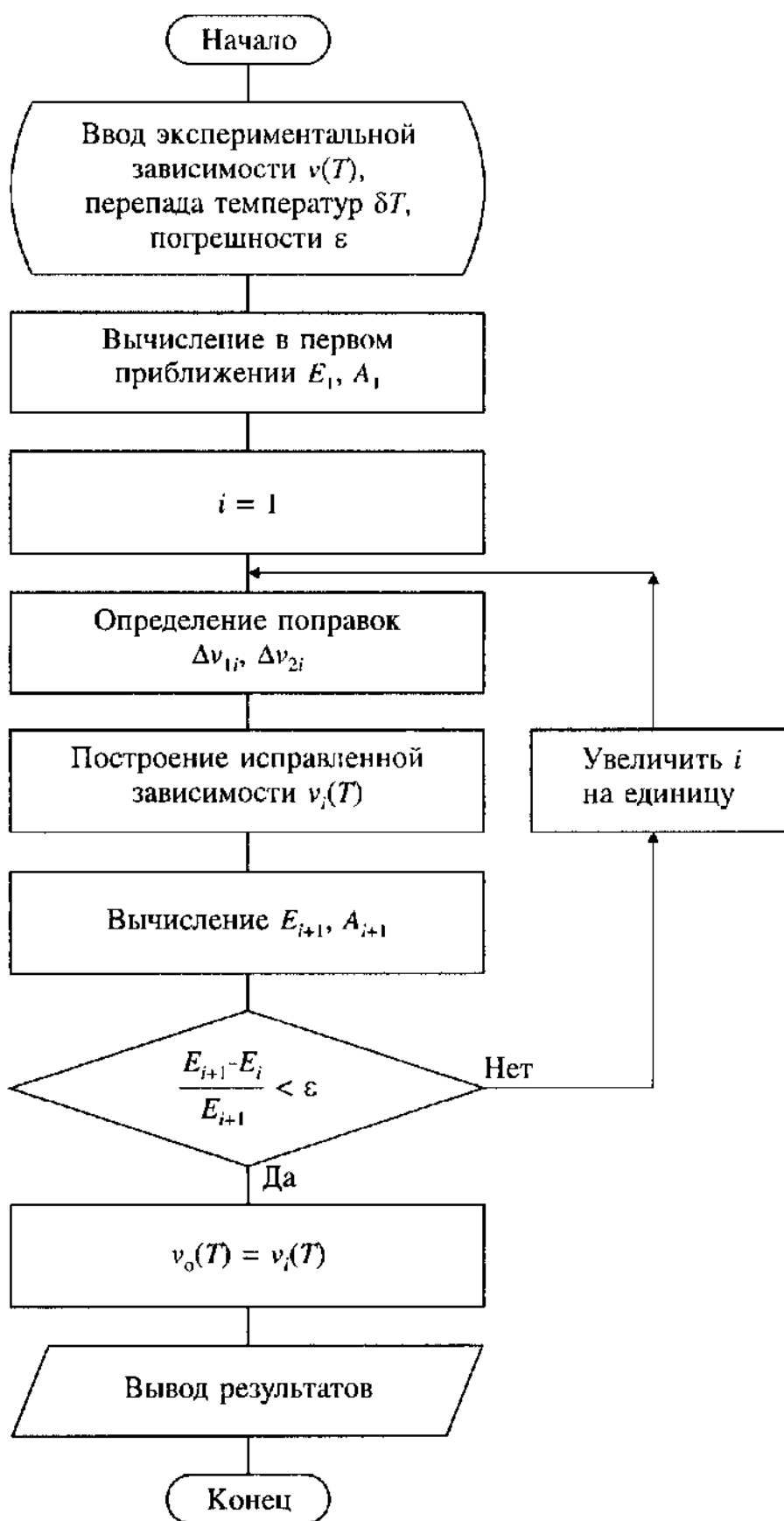


Рисунок 5.9 - Блок-схема алгоритма "дифференциального" метода Ленгмюра

соответствия теоретического значения коэффициента переноса $k(0)$ экспериментальному. Вычисленное нами таким образом значение коэффициента конденсации легирующей примеси As при перекристаллизации Si ($\alpha = 10^{-3}$) хорошо согласуется с рядом работ [9, 118].

Выводы

1. На основе атомно-кинетической модели разработан пакет программ и методика их использования для проведения компьютерного эксперимента, который позволяет эффективно заменять натурные эксперименты при отработке реальных технологических процессов осаждения методом ЗСП слоев с заданными геометрическими свойствами и для прогнозирования распределения вещества на поверхности подложки.

2. Метод ЗСП эффективен для выращивания однородных по толщине поли- и монокристаллических слоев металлов и полупроводников. Он предпочтителен для получения слоев веществ, потери которых при распылении необходимо максимально уменьшить (Au, Ag, Pd, Y, Dy, Ho, Er и др.). Этот метод позволяет минимизировать загрязнение рабочей камеры парами ростового вещества и проникновение остаточных газов в ростовую ячейку, что позволяет использовать в камере относительно высокое давление.

3. Показано, что в качестве источника может использоваться как сплошная однородная пластина, так и дискретный источник. При этом прикладные возможности метода существенно расширяются. Разработаны несколько конфигураций дискретных источников, которые обеспечивают простую методику осаждения слоев с модулированной толщиной.

4. ЗСП легко сочетается с другими методами получения слоев, например, с жидкофазной эпитаксией в варианте ЗПГТ. Это продемонстрировано на примере выращивания эпитаксиальных слоев кремния, легированного редкоземельными материалами (РЗМ). При этом преодолеваются существенные технические трудности формирования эпислоев, не устранимые каждым из использованных методов в отдельности, что связано с высокой химической активностью и скоростью испарения РЗМ.

5. В работе показано, что метод ЗСП может эффективно использоваться для ряда физико-технических исследований. На его основе разработан метод определения скорости сублимации веществ и равновесных давлений паров над твердой поверхностью, не требующий использования конструкционных деталей из других материалов (тиглей, камер), контактирующих с испаряемым веществом, и не предъявляющий высоких требований к вакууму. Этим методом уточнены температурные зависимости скорости сублимации и энергии активации сублимации для Ag, Er, Si. На примере As показана возможность определения с помощью метода ЗСП малых коэффициентов конденсации атомов легколетучих элементов.

Общие выводы

1. Разработаны три взаимодополняющие теоретические модели массопереноса при ЗСП: зеркальная, диффузионная и атомно-кинетическая.

Зеркальная модель основана на анализе баланса интегральных массопотоков в вакуумной зоне (ростовой ячейке) с учетом многократного взаимодействия атомов с образующими зону поверхностями. На основе этой модели получены выражения для средней скорости ЗСП и среднего коэффициента переноса вещества.

Диффузионная модель рассматривает хаотическое движение атомов в зоне как двумерную диффузию, происходящую под действием радиального градиента объемной концентрации атомов. Модель позволяет изучать массоперенос ростового вещества при перекристаллизации в квазиравновесных условиях.

Атомно-кинетическая модель имитирует движение атомов в вакуумной зоне, определяет место их захвата растущим слоем, что позволяет установить распределение вещества по поверхности подложки при испарении из сплошных и дискретных источников или при осаждении на рельефные подложки.

Расчеты на основе трех моделей в сопоставимых условиях дают одинаковые результаты.

2. Предложена экспериментальная методика проведения ЗСП, включающая температурно-временные режимы процесса, способы контроля основных параметров, подготовку источников и подложек. Показана возможность применения как сплошных, так и дискретных источников для получения однородных по толщине слоев металлов и полупроводников и слоев с заданной модулированностью толщины.

3. Теоретически показано, что скорость ЗСП линейно зависит от параметра зоны l/R . Эта зависимость столь слаба, что экспериментально не обнаружима. Таким образом, в широком диапазоне изменения l/R скорость роста слоев остается практически постоянной. Кроме того, в условиях ЗСП ($l/R \ll 1$) реализуется радиально однородный рост слоев.

4. Зависимость скорости ЗСП от температуры близка к экспоненциальной. С увеличением перепада температуры между источником и подложкой скорость асимптотически приближается к максимальному значению (для Si при $\delta T > 150$ К, для Ag при $\delta T > 90$ К, для Se при $\delta T > 20$ К), а при малых перепадах температур

(для Si при $\delta T < 30$ K, для Ag при $\delta T < 25$ K, для Se при $87 < 10$ K) скорость линейно зависит от этой величины. Вблизи изотермических условий (при некотором значении $\delta T < 8T_{кр}$) скорость ЗСП становится отрицательной, что отражает экспериментально наблюдаемый эффект сублимационного травления

поверхностей источника и подложки. Выводы теории подтверждены экспериментально.

5. Коэффициенты переноса атомов легколетучих элементов k пропорциональны коэффициенту их конденсации α на подложке и геометрическому параметру R/l . При любом малом α коэффициент переноса k в условиях ЗСП может быть близок к единице. Радиальная однородность распределения вещества повышается с увеличением коэффициента переноса в центре зоны $\kappa(0)$ (рисунок 4.5); при $\kappa(0) < 0,1$ эта зависимость представляется универсальной кривой (рисунок 4.6).

Установлено, что при перекристаллизации веществ в условиях близких

к равновесным существует критическая граница толщины l вакуумной зоны, выше которой рост слоя на подложке не происходит. Ниже этой границы в центральной части подложки растет слой радиусом ρ . Величина l зависит от относительного перепада с равновесных концентраций атомов при температурах источника T и подложки T_s . Радиус растущего слоя ρ линейно зависит от геометрического параметра l/R и величины ε .

6. Степень неоднородности растущего слоя δ при перекристаллизации вещества из дискретного источника зависит от расстояния между сублимирующимися фрагментами составного источника r_0 , коэффициента конденсации атомов на подложке α и толщины вакуумной зоны l . В области $0,2 < \delta < 0,8$ эти зависимости носят линейный характер. Однородность слоев возрастает ($\delta \rightarrow 0$) при увеличении l и уменьшении величин r_0 и α . Полученные зависимости универсальны и применимы для различных химических элементов. Выводы теории подтверждены экспериментально.

7. Впервые проведен сравнительный анализ распределения ростового вещества на поверхности подложки с элементами глубинного и

надповерхностного рельефа для двух предельных вариантов взаимного расположения источника и подложки: молекулярно-лучевой эпитаксии ($l/R \gg 1$) и зонной сублимационной перекристаллизации ($l/R \ll 1$). Установлено, что метод ЗСП обеспечивает рост более равномерных по толщине слоев на рельефных подложках. Расчеты по атомно-кинетической модели показывают, что толщина слоя на элементе рельефа определяется соотношением размеров элемента (b/d) и практически линейно уменьшается при увеличении b/d (рисунок 4.21). Экспериментальные исследования подтверждают выводы теории.

8. В настоящей работе разработан пакет программ и методика его применения и для реализации компьютерного прогнозирования технологических процессов на основе атомно-кинетической модели массопереноса веществ. Показана универсальность и эффективность такого подхода при отработке технологий осаждения слоев. Вычислительный эксперимент позволяет резко сократить материальные затраты на проведение натурных экспериментов и ускорить процесс внедрения технологии в производство.

9. Процесс ЗСП может быть использован для получения моно- и поликристаллических слоев полупроводников и металлов. При этом коэффициент использования материала источника находится в диапазоне от 70 % до 95 % (в зависимости от конструкции испарителя, величин параметра l/R и коэффициента конденсации α). Совместное применение процессов ЗСП и жидкофазной эпитаксии (ЗПГТ) позволяет выращивать эпитаксиальные слои Si, легированные до высоких концентраций химически активными примесями, обладающими высокими скоростями испарения (например, редкоземельными элементами).

10. ЗСП может использоваться как метод физико-технических исследований. На основе ЗСП разработан способ определения температурной зависимости скорости сублимации и энергий активации процесса сублимации веществ. Этим методом определены энергии активации для Si, Er, Ag:

$E_{Si} = 4,32 \text{ эВ}$. $E_{Er} = 3,30 \text{ эВ}$, $E_{Ag} = 2,92 \text{ эВ}$, соответственно.

Литература

1. Ржанов А.В., Стенин СИ. Молекулярно-лучевая эпитаксия: состояние вопроса, проблемы и перспективы развития // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. - Новосибирск, 1984. - 4.1. - С. 5-34.
2. Handelman E.T., Povilonis E.J. Epitaxial Growth of Silicon by Vacuum Sublimation // J.Electrochem. Soc. - 1964. - V.III, N2. - P. 201-206.
3. Фоновые и легирующие примеси в полупроводниковых пленок и переходной области пленка-подложка при эпитаксии из молекулярных пучков / Л.Н. Александров, Р.Н. Ловягин, А.И. Сапрынин, В. Новик // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. - 1980. - Т.16, вып. 8. - С. 1149-1153.
4. Юрьев В.А. Кинетика наращивания эпитаксиальных слоев кремния из близко расположенного источника // Физика конденсированных сред: Тр. / Новочерк. политехи, ин-т. - Новочеркасск, 1974. - Т.287. - С. 51-53.
5. Толomasов В.А., Абросимова Л.Н., Сергиевская Т.Н. Получение эпитаксиальных пленок кремния на дисках сублимацией в вакууме // Процессы роста кристаллов и пленок полупроводников. - Новосибирск, 1970. -С. 219-225.
6. Дорфман В.Ф. Некоторые вопросы кристаллизации при малых расстояниях между источником и подложкой // Кристаллография. - 1968. -Т.13, вып. 1. -С. 140-146.
7. Александров Л.Н., Лозовский СВ., Князев СЮ. Массоперенос примесей при зонной сублимационной перекристаллизации кремния // 2-я Всесоюз. конф. по моделированию роста кристаллов: Тез. докл., 2-5 ноября 1987 г. - Рига, 1987. - Т.1. - С 193-195.
8. Александров Л.Н., Лозовский СВ., Князев СЮ. Управление массопереносом легирующей примеси при зонной сублимационной перекристаллизации // Письма в жури. техн. физики. - 1987. - Т.13, вып. 17. -С 1080-1084.
9. Aleksandrov L.N., Lozovskii S.V., Knyazev S.Y. Silicon Zone

Sublimation Regrowth // Phys. Stat. Sol. (a), 1988. - V.107. - P. 213-223

10. Лозовский СВ. Массоперенос кремния при перекристаллизации через тонкий вакуумный промежуток / Новочерк. политехи, ин-т. - Новочеркасск, 1986. - 18 с. - Деп. в ВИНТИ 16.10.86, № 7313-В.

11. Лозовский СВ., Князев СЮ. Массоперенос примеси при перекристаллизации через тонкий вакуумный промежуток / Новочер. политехи, ин-т. - Новочеркасск, 1986. - 12 с. -Деп. в ВИНТИ 16.10.86, №7313-В.

12. Александров Л.Н., Князев СЮ., Лозовский СВ. Диффузионная модель переноса примеси при перекристаллизации через тонкий вакуумный промежуток // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. -Новочеркасск: НПИ, 1987. - С 35-40.

13. Зонная сублимационная перекристаллизация как метод получения слоев чистых материалов (на примере кремния) / СВ. Лозовский, СР. Октябрьский, Р.А. Рубцова, В.В. Макаров // Высокочистые вещества. -1988. - №6.-С. 113-115.

14. Королев А.Н., Сеченов Д.А., Петров В.В. Кинетическое описание гетерогенного зародышеобразования в условиях вакуумного микрозазора // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. 2-ой Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч., Дивноморское, 26-29 июня 1995 г. - Таганрог, 1995. - С 24.

15. Вакуумный микрозазор - новый инструмент микроэлектронной технологии / Д.А. Сеченов, В.В. Петров, А.Н. Королев, В.Н. Котов // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. 2-ой Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч., Дивноморское, 26-29 июня 1995 г. - Таганрог, 1995. - С 32.

16. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсееля, Р. Глэнга. -М.: Сов. радио, 1977. - Т.1. - 622 с.

17. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Плога. - М.: Мир, 1989. - 584 с.

18. Маслов В.Н. Репродукционная эпитаксия. - М.: Металлургия, 1981. - 187 с.

19. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старое, Г.А. Филаретов - М.: Сов.радио, 1975. -160 с.

20. Epitaxial growth of SiC layers by sublimation «sandwich-method (I)» / Ju.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov // Krist und Techn. -1979. - V.14, N6. - P. 729-740.

21. Лозовский В.Н., Лунин Л.С, Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1987.-232 с.

22. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. - М.: Металлургия, 1972. - 344 с.

23. Курносков А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. - М.: Высш. шк., 1979. - 367 с.

24. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. - М.: Металлургия, 1979. - 408 с.

25. Эпитаксия германия из молекулярного пучка на вицинальной поверхности кремния вблизи (111) / А.И. Торопов, Л.В. Соколов, О.П. Пчеляков, СИ. Степин // Кристаллография. - 1982. - Т.27, №4. - С 751-756.

26. Шенгуров Д.В., Павлов Д.А., Шабанов В.Н. Немонотонный характер зависимости сопротивления пленок поликристаллического кремния от

температуры роста // Физика и технология полупроводников. - 1998. - Т.32, вып.5. - С. 627.

27. Zolkin A.S. Metal vapor sources for scientific research and thin film technology: Review // J.Vac.Sci.Technol. A. - 1997. -V. 15, N3. -P. 1026-1031.

28. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. - М.: Высш. шк, 1990. - 423 с.

29. Константинов А.О., Мохов Е.Н. // Письма в журн. техн. физики. -1981. - вып.7. -С. 247.

30. Аникин М.М., Сыркин А.Л., Челноков В.Е. Перспективы развития сублимированной эпитаксии карбида кремния // Физика и техника полупроводников. - 1994. - Т.28, вып.7. - С. 127-1230.

31. Эпитаксиальные слои и р-п-переходы, полученные методом сублимации в системе с электронным нагревом / М.М. Аникин, А.А. Лебедев, М.Г. Растегаева и др. // Физика и техника полупроводников. - 1994. - Т.28, вып.7. -С. 1231-1234.

32. Дорфман В.Ф. Синтез твердотельных структур. - М.: Металлургия, 1986.-416 с.

33. Anthony Th.C, Fahzenbrus A.L., Bube R.H. Growth of CdTe films by close-spaced vapor transport // J.Vac. Sci. and Technol. - 1984. - V.2, N3. -P. 1296-1302.

34. Юрьев В.А., Лозовский СВ. Исследование кинетики роста эпитаксиальных слоев кремния при перекристаллизации через тонкий вакуумный промежуток // Физика конденсированных сред: Тр. / Новочерк. политехи, ин-т. - Новочеркасск, 1975. - Т.328. - С. 3-6.

35. Толomasов В.А., Абросимова Л.Н., Горшенин Г.Н. Получение эпитаксиальных пленок кремния n-типа сублимацией в вакууме // Кристаллография. - 1970. - Т.15, вып.6. - С. 1233-1238.

36. Слои кремния, полученные сублимацией в вакууме при температурах 600-1000 °С из источников, легированных Р, As, Sb / В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова, Т.Н. Сергиевская, В.В. Постников // Кристаллография. - 1971. - Т.16, вып.2. -С. 432-436.

37. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К.Пауэлла, Дж.Оксли, Дж.Блочера. - М., 1970.

38. Физика тонких пленок / Под ред. Г.Часса, Р.Э.Туна. - М., 1966. -Т.3.

39. Левданский В.В., Лейцина В.Г., Хоанг Ван Вьет. Осаждение на

плоскую подложку молекул газа, выходящих из цилиндрического канала с испаряющейся внутренней поверхностью // Инж.-физ. журн. - 1993. - Т.64, №2. -С. 160-167.

40. Левданский В.В. // Тепло- и массообмен в технологии и эксплуатации электронных и микроэлектронных систем: Материалы междунар. школы-семинара. - Минск, 1989. - 4.2. - С. 40-47.

41. Левданский В.В., Лейцина В.Г. // Журн. техн. физики. - 1991. -Т.61, вып.5. -С. 573-577.
42. Левданский В.В., Лейцина В.Г. Угловое распределение частиц, выходящих из цилиндрического канала с испаряющейся поверхностью // Журн. техн. физики. - 1991. - Т.61, вып.5. - С. 134-136.
43. Гельд П.В., Сачков И.Н. Термическая перекристаллизация материалов // Неорганические материалы. - 1994. - Т.30, №3. - С. 306-313.
44. Nanbu K. Angular distributions of molecular fluxis // Vacuum. -1986. - V.36, №6. - P. 349-354.
45. Степанов С. // Тепло- и массообмен в технологии электронных и микроэлектронных систем: Материалы междунар. школы-семинара. - Минск, 1989. -4.2.-С. 61-67.
46. Физическая кинетика и процессы переноса при фазовых превращениях / Н.В. Павлюкевич, Г.Е. Горелик, В.В. Левданский и др.; Под ред. СИ. Анисимова. - Минск: Наука и техн, 1980. - 208 с.
47. Горелик Г.Е., Зеленский С.К., Павлюкевич Н.В. Влияние пористой перегородки на формирование молекулярного пучка // Инж.-физ. журн. -1991. - Т.61, №4. - С. 621-625.
48. Sysoev B.I., Bezryadin N.N., Sunorov Yu.V. Investigation of Gallium Selenide Films, Growth by the Hot Wall Method on Silicon Substrates // Phys. Status Solidi A. - 1986. - V.94, N2. - P. K129-K132.
49. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. - М.: Мир, 1975. -936 с.
50. Ключников А.Д., Иванцов Т.П. Теплопередача излучением в огнетехнических установках. - М.: Энергия, 1970. - 400 с.
51. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением: Справочник. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 431 с.
52. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло. - М.: Наука, 1973. -312 с.
53. Бахвалов Н.С. Численные методы. - М.: Наука, 1975. - 632 с.
54. Иващенко В.М., Митин В.В. Моделирование кинетических явлений в полупроводниках. Метод Монте-Карло. - Киев: Наук, думка, 1990. - 192 с.

55. Моделирование роста и легирования полупроводниковых пленок методом Монте-Карло. / Л.Н. Александров, Р.В. Бочкова, А.Н. Коган, Н.П. Тихонова - Новосибирск: Наука, 1991. - 168 с.

56. Бингер К. Введение. Общие вопросы теории и техники статистического моделирования методом Монте-Карло // Методы Монте-Карло в статистической физике. - М., 1982. - С.7-57.

57. Машинное моделирование при исследовании материалов. - М.: Мир, 1974. -414 с.

58. Binder K. Monte-Carlo computer experiments on critical phenomena and metastable states // Adv. Phys. - 1974. - V.23, N6.

59. Binder K. Monte-Carlo calculation of the surface tension for two- and three-dimensional lattice-gas model // Phys. Rev. A. - 1982. - V.25, N3. -P. 1699-1710.
60. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. - М.: Мир, 1981. - 320 с.
61. Liu D., Dew S.K., Brett M.J. Experimental study and computer simulation of collimated sputtering of titanium thin films over topographical features // J.Appl.Phys. - 1993. - V.74(2). - P. 1339-1344.
62. Schneider M., Schuller I., Rahman A. Epitaxial growth of silicon: A molecular-dynamics simulation // Phys. Rev. B. - 1987. - V.36, N2. -P. 1340-1343.
63. Dodson Brian W. Atomistic simulation of silicon beam deposition // Ibid. - V.36, N2. - P. 1068-1074.
64. Adams CD., Srolovitz D.J. Monte Carlo simulation of phase separation during thin-film codeposition //J.Appl.Phys. - 1993. - V.73(3). - P. 1707-1715.
65. Палатник Л.С., Папилов Н.И. Эпитаксиальные пленки. - М.: Наука, 1971.-480 с.
66. А.с. 1321116 СССР, МКИ⁴ С 23 С 14/26. Способ нанесения покрытий в вакууме / СВ. Лозовский, А.И. Колесниченко, А.В. Балюк (СССР). - № 3981071/21; Заявл. 21.10.85; Зарег. 1987.
67. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. - М.: Metallurgy, 1966. - 195 с.
68. Ивановский М.Н., Сорокин В.А., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. - М.: Атомиздат, 1976. - 212 с.
69. Лозовский СВ., Буддо В.И. Юрьев В.А. Выращивание поликристаллических слоев кремния на окисленных кремниевых подложках / Новочерк. политехи, ин-т. - Новочеркасск, 1978. - 16 с. - Деп. в ВИНТИ 15.09.78, № 3039-78.
70. Попов В.П., Лозовский СВ., Ковалев Н.М. Осаждение полупроводниковых пленок на движущуюся подложку // Изв. АН СССР. -Неорганические материалы. - 1987. - Т.23, №11. - С. 1859-1863.
71. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. - М.: Изд-во АН СССР, 1961.-396 с.
72. Коган М.Н. Динамика разряженного газа. - М.: Наука, 1967. -440 с.
73. Шидловский В.П. Введение в динамику разряженного газа. - М.: Наука, 1965. -220 с.
74. Динамика разряженных газов / Под ред. В.П. Шидловского. - М.: Мир, 1976. -336 с.

75. Лозгачев В.И. Распределение потоков молекул на плоскости при испарении в вакууме // Журн. техн. физики. - 1962. - Т.32, вып.8. -С. 1012-1022.

76. Коренев Б.Г. Введение в теорию бесселевых функций. - М.: Наука, 1971. -287 с.
77. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. - Новосибирск: Наука, 1988. - 320 с.
78. Ночилла С. Закон отражения от поверхности в свободно-молекулярном потоке // Взаимодействие газов с поверхностями. - М., 1965. -С. 136-153.
79. Колобов Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. - М.: Металлургия, 1975. - 454 с.
80. Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. - М.: Мир, 1988. -366 с.
81. Тренделенбург Э. Сверхвысокий вакуум. - М.: Мир, 1966. - 286 с.
82. Температурные измерения: Справочник / О.А. Геращенко, А.Н. Гордов, А.К. Еремина и др. - Киев: Наук.думка, 1989. - 704 с.
83. Александров О.В., Николаев Ю.А., Соболев Н.А. Модель перераспределения эрбия в процессе твердофазной эпитаксиальной кристаллизации кремния // Физика и техника полупроводников. - 1998. -Т.32, вып. 12.-С. 1420-1423.
84. Примесные атомы эрбия в кремнии / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин и др. // Физика и техника полупроводников. - 1998. - Т.32, вып.6. -С. 708-711.
85. Примесные центры в кремнии, легированном редкоземельными примесями диспрозием, гольмием, эрбием и иттербием / В.В. Емцев, В.В. Емцев (мл.), Д.С. Полокский и др. // Физика и техника полупроводников. - 1999. - Т.33, вып.6. - С. 649-651.
86. Вредные химические вещества: Справ, изд. / Под ред. В.А. Фролова и др. - Л.: Химия, 1989. - 592 с.
87. Чижигов Д.М. Селен и селениды. - М.: Наука, 1964. - 320 с.
88. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. - М.: Металлургия, 1987. -320 с.
89. Пресс Ф.П. Фотолитография в производстве

полупроводниковых приборов. - М, 1968. - 198 с.

90. Моро У. МикрофотолитогRAFия. Принципы, методы, материалы. -4.1. -М.: Мир, 1990. -605 с.

91. Моро У. МикрофотолитогRAFия. Принципы, методы, материалы. -Ч.П. - М.: Мир, 1990. - 632 с.

92. Ковтонюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1970. - 429 с.

93. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В, Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. - М.: Радио и связь, 1985. -264 с.

94. Дефекты в кристаллах полупроводников. - М.: Мир, 1969. - 374 с.
95. Технология СБИС / Под ред. С.Зи. - М.: Мир, 1986. - Т.2. - 444 с.
96. Файнштейн СМ. Обработка поверхности полупроводниковых приборов. - М.; Л.: Энергия, 1966. - 256 с.
97. Влияние вакуумных условий получения на структуру и электрофизические свойства эпитаксиальных пленок кремния на сапфире / А.В. Стадник, В.Е. Косенко, В.И. Полудин, Н.М. Торчун // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. - Киев, 1972. - Вып. 10. - С. 74-80.
98. Установка для получения эпитаксиальных слоев кремния путем сублимации в вакууме/ В.А. Толомасов, Л.Н. Абросимова, М.Я. Широбоков, Г.Н. Горшенин, Б.А. Закалов // Электронная техника. - 1971. ~ Сер. 10., вып.45. -С. 11-18.
99. Перов А.С, Постников В.В. О закономерностях легирования кристалла кремния при росте из атомного пучка в вакууме // Изв. вузов. Физика. - 1982. - №1. - С. 24-28.
100. Свойства элементов / Под ред. Дрица М.Е. - М.: Металлургия, 1985.-672 с.
101. Nannichi Y. Sublimation rate of silicon in high vacuum // Japan. J. Appl. Phys. - 1963. - V.2. - P. 586-587.
102. Huffman J.E. // J.Cryst.Growth. - 1988. - V.87, N4. - P.425.
103. Sclar N. Development status of extrinsic IR detectors. // II Proc. of SPJE Infrared Detectors. - 1983. - V. 443. - P.1 1.
104. Мильдвицкий М.Г. и др. Легированные полупроводниковые материалы. - М.: Металлургия, 1985. - 97 с.
105. Мильдвицкий М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. - М.: Наука, 1986.
106. Sukergawa T. et al. // J.Cryst.Growth. - 1991. - V. 109. - P. 186.
107. Соболев Н.А. Светоизлучающие структуры Si:Er. Технология и физические свойства. Обзор // Физика и техника полупроводников. - 1995. -Т.29, вып.7. -С. 1153-1177.

108. Орлов Л.К., Ивин СВ., Шенгуров Д.В. Особенности фотолюминесценции монокристаллических и пористых слоев кремния, легированных

эрбием // Письма в журн. техн. физики. - 1999. - Т.25, вып. 10. - С. 31-34.

109. Лозовский В.Н., Колесниченко А.И. Элементы кривых ликвидуса бинарных систем на основе Si и редкоземельных металлов // Неорганические

материалы. - 1981. - Т.17, № 3. - С. 554-555.

ПО. Гшнейдер К.А. Сплавы редкоземельных металлов / Под ред Савицкого Е.М. - М.: Мир, 1965. - 427 с.

111. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и материаловедение. - М.: Наука, 1980. - 255 с.

112. Середин Б.М., Балюк А.В. Формирование зон плоской формы при жидкофазной эпитаксии в поле температурного градиента // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. - Новочеркасск: НПИ, 1989. -С. 119-126.
113. Оптически активные слои кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии / А.Ю. Андреев, Б.А. Андреев, М.Н. Дроздов и др. // Физика и техника полупроводников. -1999. - Т.33, вып.2. - С. 156-160.
114. Немец А.М., Николаев Г.И. Определение давления насыщающих паров меди, титана и ванадия методом атомной абсорбции // Журнал прикладной спектроскопии. - 1973. - Т. 17, вып.4. - С. 571-578.
115. Исследование испарения никеля / В.И. Северин, Ю.А. Сапожников, А.В. Цепляева и др. // Теплофизика высоких температур. ~ 1993. - Т.31, вып.5. - С. 722-726.
116. Бодров Н.В., Николаев Г.И., Немец А.М. Давление насыщающего пара жидкого кремния // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. - 1983. -Т. 19, №5. -С. 707-710.
117. Сарапин А.А. Определение энергии активации испарения кремния (111) // Процессы на поверхности полупроводниковых структур при вакуумном методе эпитаксии. - Владивосток, 1981. - С. 23-26.
118. Постников В.В., Кузнецов В.П. О переносе донорных и акцепторных примесей из сублимирующихся источников кремния в эпитаксиальные слои // Кристаллография. - 1975. - Т.20, вып.1. - С. 127-130.
119. Лозовский В.Н., Лозовский СВ., Плющев Д.Ю. Термическое напыление металлов сублимацией в ультратонком вакуумном промежутке // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Рос. науч.-техн. конф. - Москва, 1994. -С. 42.
120. Лозовский СВ., Плющев Д.Ю., Князев СЮ. О массопереносе в тонком вакуумном капилляре при зонной сублимационной перекристаллизации // Вакуумная наука и техника: Тез. докл. науч.-техн. конф. с междунар. уч. - Гурзуф, 1995. - С 47.
121. Применение зонной сублимационной перекристаллизации для исследования свойств материалов электронной техники / В.Н. Лозовский,

СВ. Лозовский, Д.Ю. Плющев, С.Ю. Князев // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. 2-ой Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч. - Таганрог, 1995. - С 4.

122. Lozovskii V.N., Lozovskii S.V., Plyushev D.Y. Zone sublimation recrystallization as a method of depositing the coatings in the open space // Advanced Materials and Processes: Third Russian-Chinese Symposium. - Kaluga (Russia), 1995. -P. 37.

123. Атомарно-кинетическая модель массопереноса при зонной сублимационной перекристаллизации / В.Н. Лозовский, СВ. Лозовский,

СЮ. Князев, Д.Ю. Плющев // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. 3-й Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч. - Таганрог, 1996. - С. 55.

124. Плющев Д.Ю., Лозовский СВ. Получение тонкопленочных сплавных металлических покрытий методом зонной сублимационной перекристаллизации // Исследование проблем совершенствования автомобильного транспорта: Сб. науч. тр. - Новочеркасск: НГТУ, 1996. - С 72-75.

125. Лозовский СВ., Плющев Д.Ю., Князев СЮ. Численное моделирование массопереноса при зонной сублимационной перекристаллизации // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. - Новочеркасск: НГТУ, 1996. - С 7-10.

126. Лозовский СВ., Князев СЮ., Плющев Д.Ю. Кинетика зонной сублимационной перекристаллизации легколетучих веществ // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. - Новочеркасск: НГТУ, 1996.-С 86-90.

127. Лозовский СВ., Плющев Д.Ю., Князев СЮ. О применении атомарно-кинетической и диффузионной моделей для исследования массопереноса при ЗСП // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. - Новочеркасск: НГТУ, 1996. - С. 90-93.

128. Зонная сублимационная перекристаллизация как средство определения параметров твердотельных материалов и исследования поверхностных явлений / В.Н. Лозовский, СВ. Лозовский, СЮ. Князев, Д.Ю. Плющев, В.Д. Хулла // Методы и средства измерения физических величин: Тез. докл. 2-ой Всерос. науч.-техн. конф. - Н.Новгород, 1996. - С. 29.

129. Князев СЮ., Плющев Д.Ю., Лозовский СВ. О характере распределения атомарных потоков при зонной сублимационной перекристаллизации // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. 4-ой Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч. - Таганрог, 1997. -С. 9.

130. Моделирование массопереноса при зонной сублимационной перекристаллизации из составного источника / В.Н. Лозовский, СВ.

Лозовский, Д.Ю. Плющев, С.Ю. Князев // НТ&СС97: Тез. докл. 2-го Рос. симпозиума. - Обнинск, 1997. - С 34.

131. Плющев Д.Ю., Лозовский СВ., Князев С.Ю. Моделирование процесса переноса легколетучей примеси из неоднородно легированного источника при зонной сублимационной перекристаллизации // Вопросы математики и математического моделирования перспективных технологий, материалов, процессов и систем: Сб. науч. тр. - Новочеркасск: НГТУ, 1997. -С. 64-67.

132. Получение сильнолегированных эпитаксиальных слоев кремния на основе процессов в микроразмерных кристаллизационных ячейках /

В.Н. Лозовский, СВ. Лозовский, Д.Ю. Плющев, СЮ. Князев // Изв вузов. Цветные металлы. - 1997. - №1. - С 68-72.

133. Плющев Д.Ю., Лозовский СВ. Осаждение слоев металлов и сплавов методом зонной сублимационной перекристаллизации // Техника, экономика, культура: Сб. науч. тр. - Новочеркасск: НГТУ, 1997. - С. 9-11.

134. Плющев Д.Ю., Лозовский СВ. Моделирование репродукционного осаждения слоев при ЗСП // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. 5-ой Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч. - Таганрог, 1998. - С 22.

135. Лозовский СВ., Плющев Д.Ю. "Дифференциальный" метод Ленгмюра на основе процесса зонной сублимационной перекристаллизации // Методы и средства измерения физических величин: Тез. докл. 3-й Всерос. науч.-техн. конф. - Н. Новгород, 1998. - С. 19.

136. Анализ массопереноса при нанесении и снятии слоев в едином технологическом цикле / В.Н. Лозовский, СВ. Лозовский, Д.Ю. Плющев, СЮ. Князев // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 1999. - №4. - С. 73-77.

137. Атомно-кинетическая модель массопереноса при зонной сублимационной перекристаллизации / В.Н. Лозовский, СВ. Лозовский, Д.Ю. Плющев, СЮ. Князев // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки.

-

1999 (принята к печати)

138. Плющев Д.Ю., Власюк В.В. Массоперенос из источников с дискретной испаряющейся поверхностью при зонной сублимационной перекристаллизации // Проблемы поверхностной обработки, упрочнения, нанесения покрытий и модификации материалов в машиностроении: Тр. 47-ой науч.-техн. конф., (Новочеркасск, 10-25 апреля 1998 г.). - Новочеркасск: Набла, 1999.-С 63-70.

139. Microtechnology of Layer-on-Layer Etching and Growing Layers / L.S. Lunin, V.N. Lozovsky, S.V. Lozovsky, S.Yu. Knyazev, D.Yu. Plyushev // 44th Scientific Colloquium. - Ilmenau, 1999. - P. 371-375.

140. Получение слоевых источников сублимирующихся металлов на основе процесса ЗСП / СВ. Лозовский, Д.Ю. Плющев, СЮ. Князев, Н.Ф.

Политова // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. - Новочеркасск: ЮРГТУ, 1999, - С 91-95.

141. Легирование кремния эрбием в процессе эпитаксии / СВ. Лозовский, Д.Ю. Плющев, СЮ. Князев, Н.Ф. Политова // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. - Новочеркасск: ЮРГТУ, 1999. - С. 88-91.