
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ A^3B^5

И.А. Сысоев, В.Ф. Катаев, Н.В. Ермолаева

Разработана структура проводящего эпитаксиального слоя для термоэлемента на основе арсенида и антимонида индия. Приводятся результаты расчета основных параметров эпитаксиальных слоев многослойной структуры (период решетки, толщина слоя, концентрация примесей). В качестве метода кристаллизации предлагается использовать метод зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ). Рассчитаны оптимальные технологические параметры процесса эпитаксии.

Ключевые слова: термоэлемент, технология создания, рабочие эпитаксиальные слои, метод зонной перекристаллизации градиентом температуры.

Key words: thermo element, making technology, working epitaxial layers, method of temperature gradient zone recrystallization.

В настоящее время широкое распространение получило производство полупроводниковых термоэлектрических охлаждающих устройств (ТОУ), которые находят свое применение во многих областях производства, где необходимо использовать системы охлаждения. В частности, ТОУ применяются для охлаждения и термостатирования термочувствительных элементов радиоэлектронной и оптической аппаратуры, а также в бытовых и транспортных холодильниках, термостатах, медико-биологических приборах и др. Эти устройства имеют ряд принципиальных преимуществ перед обычными системами принудительного охлаждения: компактность, легкость и точность регулировки температуры, малая инерционность, простота управления, бесшумность, хорошие массогабаритные показатели, высокая надежность работы и практически неограниченный срок службы [2, с. 25].

Актуальной задачей является повышение надежности и производительности ТОУ за счет совершенствования их конструкции и использования новых технологий. В настоящей работе разрабатывается технология получения полупроводниковой структуры на основе соединений A^3B^5 для термоэлектрического элемента с улучшенными рабочими характеристиками.

Согласно [4, с. 54] для эффективного преобразования тепла в электрический ток активная рабочая структура термоэлемента должна представлять собой многослойную структуру на базе полупроводникового материала с высокой подвижностью электронов, находящегося между проводящим и диэлектрическим слоями. Поверх диэлектрического слоя необходимо присутствие проводящей пленки, в этом случае диэлектрическая пленка играет роль накопителя электрической энергии. В качестве проводящих пленок следует использовать металлы с высокой проводимостью, а диэлектрическая пленка должна обладать способностью хорошо накапливать электроны.

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

Выбор полупроводниковых материалов с высокой подвижностью довольно ограничен – это соединения типа $A^{II}B^{VI}$ (HgSe, HgTe), соединения типа $A^{III}B^V$ (например, InAs, InSb). Подвижность электронов μ при 77 °К в селениде ртути (HgSe) равна $\mu = (1,4-8) \cdot 10^4$ см²/в·сек, в теллуриде ртути (HgTe) $\mu = (1,2-1,6) \cdot 10^5$ см²/в·сек. Подвижность электронов в арсениде мышьяка (InAs) $\mu = 2,7 \cdot 10^4$ см²/в·сек при 300 °К, в антимониде индия (InSb) подвижность составляет $\mu = 7,7 \cdot 10^4$ (см²/в·сек) при 300 °К и $\mu = 6,2 \cdot 10^5$ см²/в·сек при 78 °К [3, с. 15]. Как видно, у антимонида индия подвижность электронов наиболее высокая, поэтому целесообразно в качестве слоя с высокой подвижностью электронов использовать данное соединение.

Наиболее привлекательным, на наш взгляд, является использование в качестве проводящего слоя высоколегированного до вырожденного состояния антимонида индия. В этом случае можно получить монокристаллическую структуру слоя InSb с высокой подвижностью электронов. Собственная концентрация носителей тока в антимониде индия при 300 °К имеет порядка 10^{16} см⁻³ и увеличивается до 10^{18} см⁻³ при температуре около 500 °С.

Для получения высоколегированного слоя антимонида индия необходимо использовать легирующий элемент, создающий n-тип проводимости с максимальной его растворимостью в полупроводниковом материале на достаточно высоком уровне (порядка 10^{20} см⁻³). Среди элементов VI группы таблицы Менделеева наиболее подходящими являются сера, селен, и теллур, которые являются донорами во всех соединениях $A^{III}B^V$ [1, с. 26].

Методика получения многослойной структуры на основе соединений A^3B^5 . Наиболее простым и в тоже время надежным методом кристаллизации качественных полупроводниковых пленок является метод жидкофазной эпитаксии. В качестве разновидности этого технологического метода лучше всего использовать зонную перекристаллизацию градиентом температуры (ЗПГТ), схема которой показана на рис. 1.

Достоинствами метода ЗПГТ являются высокая степень изотермичности и практическое отсутствие концентрационного переохлаждения.

Данный метод основан в последовательной перекристаллизации частей твердого тела (кристалла) жидкой зоной, движущейся под действием градиента температуры. Кристалл-источник имеет температуру несколько большую, чем кристалл-подложка ($T_1 > T_2$), вследствие чего в жидкой зоне у источника концентрация растворенного вещества больше, чем у подложки. В результате возникает диффузия растворенного вещества от области жидкой зоны, прилегающего к источнику в области жидкой зоны, находящегося у подложки. Из-за возникшего градиента концентрации растворенного веществ и пересыщения у подложки возникают условия роста [3, с. 37].

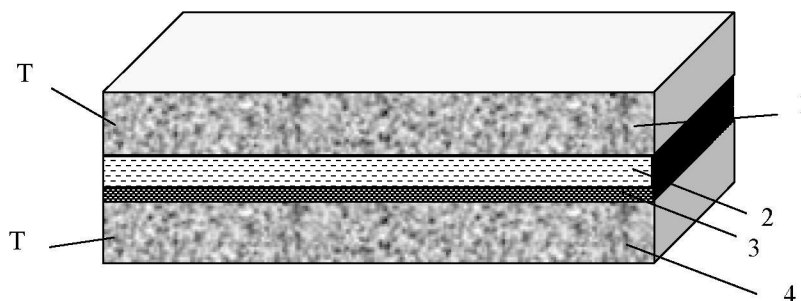


Рис. 1. Схема зонной перекристаллизации градиентом температуры: 1 – подложка-источник, 2 – раствор-расплав (жидкая зона), 3 – эпитаксиальный слой, 4 – подложка-затравка

Известно, что использование в качестве подложечного материала антимонида индия достаточно затруднительно из-за его термодинамической неустойчивости и деградации по-

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 2 (10) 2010

верхности при высоких температурах эпитаксии [3, с. 102]. Более подходящим подложечным полупроводниковым материалом для получения как высоколегированных, так и низколегированных слоев антимонида индия, на наш взгляд, является арсенид индия.

Верхним пределом температуры кристаллизации из-за термической неустойчивости антимонида индия является температура более 500 °С, а нижним – растворимость источника в процессе ЗПГТ. Поэтому наиболее оптимальная температура процесса зонной перекристаллизации – 500 °С. Коэффициент распределения мышьяка при данной температуре $k_{As} = 50 \pm 5$.

У арсенида индия и антимонида индия достаточно близкие параметры решеток, поэтому использование промежуточных варизонных слоев позволит получить достаточно качественные эпитаксиальные пленки.

Нами был проведен расчет составов жидкой и твердой фаз для получения многослойной эпитаксиальной структуры. Расчет концентрации компонентов в жидкой фазе проводился на основании данных по предельной растворимости легирующих компонентов и их коэффициентам распределения. В общем случае коэффициент распределения легирующего компонента можно определить из следующей формулы:

$$k_i = C_i^{ТВ} / C_i^{ЖИД} \quad (1)$$

где $C_i^{ТВ}$, $C_i^{ЖИД}$ – концентрация легирующего компонента в твердой и жидкой фазах.

Состав твердой фазы эпитаксиального слоя, выращенного из жидкой фазы определялся по формуле [4]:

$$X_{si} = X_{li} * k_i \quad (2)$$

где X_{li} – концентрация i -го компонента в жидкой фазе; k_i – коэффициент распределения i -го компонента.

При кристаллизации в ЗПГТ концентрация компонент в жидкой фазе меняется в зависимости от условий кристаллизации и состава источника. С учетом этого концентрацию i -го компонента в жидкой фазе без учета испарения определяли из следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{dx_{li}}{dh} = -\frac{1}{L} \cdot (k_i \cdot x_{li} - x_{si}^0) \quad (3)$$

где X_{li} – концентрация i -го компонента в жидкой фазе; k_i – коэффициент распределения i -го компонента; X_{si}^0 – концентрация i -го компонента в источнике; L – толщина жидкой зоны; h – толщина выросшего слоя.

Величину dh определяли из выражения:

$$dh = dt \cdot V_{кр} \quad (4)$$

Во время роста кристаллического слоя меняются параметры полупроводникового материала в зависимости от состава, который меняется по толщине пленки (рис. 2).

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

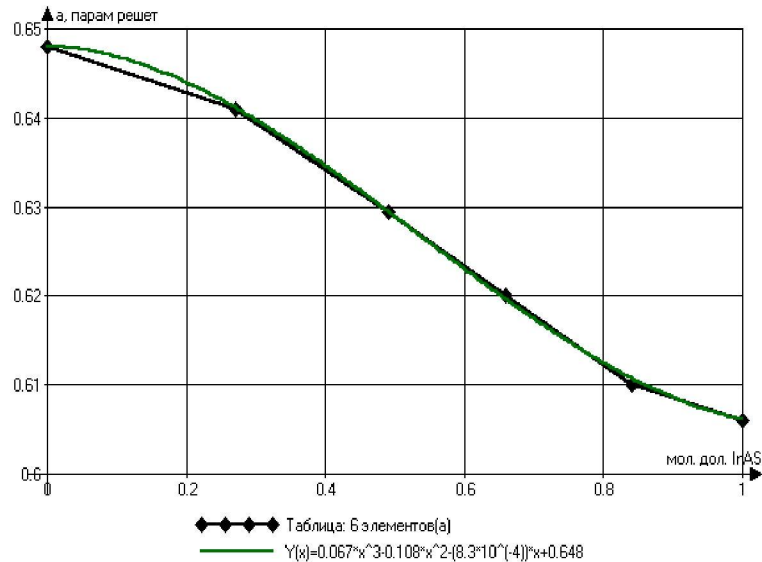


Рис. 2. Зависимость параметра решетки твердого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$

Нами было получено следующее эмпирическое выражение для расчета параметра решетки, которое учитывает нелинейность зависимости параметра решетки от состава:

$$a = 0,067 \cdot X_{\text{InAs}}^3 - 0,108 \cdot X_{\text{InAs}}^2 - 0,00083 \cdot X_{\text{InAs}} + a(\text{InSb}) \quad (5)$$

где $a(\text{InSb})$ – параметр решетки InSb, X_{InAs} – концентрация арсенида индия в твердом растворе $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Для более точного анализа принято использовать рассогласование параметров решеток эпитаксиального слоя (a) и параметра решетки подложки. Рассогласование находится с помощью следующей формулы:

$$E = \frac{a_0 - a}{a_0} \quad (6)$$

где a – параметр решетки эпитаксиального слоя, a_0 – параметр решетки подложечного материала.

Исходя из приведенных выражений, была составлена программа расчета распределения компонент по толщине эпитаксиального слоя (рис. 3).

Для того, чтобы упругие напряжения между эпитаксиальным слоем и подложкой были минимальны, состав слоя на границе с подложкой должен быть близок к составу подложки. Это учитывалось при подборе состава жидкой фазы.

Определяющую роль в распределении компонент в ЗПГТ играет толщина жидкой зоны L. На рис. 4 приведена зависимость рассогласования параметров решетки и эпитаксиального слоя от толщины жидкой зоны.

С увеличением толщины жидкой зоны упругие напряжения между эпитаксиальным слоем и подложкой уменьшаются, что приводит к уменьшению рассогласования параметра решетки слоя и подложки по толщине эпитаксиальной пленки твердого раствора InAsSb .

При толщине жидкой зоны более 400 мкм варизонный слой становится слишком большой и время его получения значительно увеличивается. Поэтому наиболее оптимальным значением толщины жидкой зоны является 200 микрон при температуре процесса ЗПГТ 500 °С.

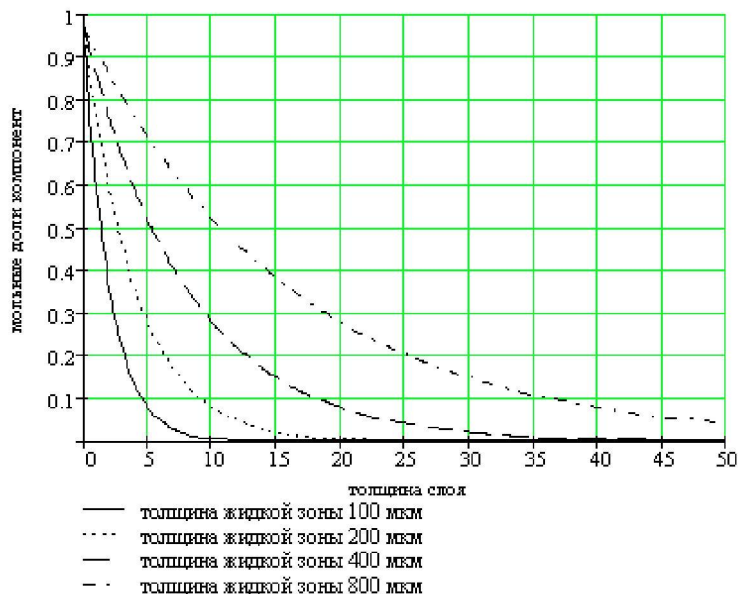


Рис. 3. Распределение мышьяка по толщине эпитаксиального твердого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ при разной толщине жидкой зоны

Технология изготовления и аппаратура, используемая для получения структуры $n^+\text{InSb}/\text{InSb}/n^+\text{InSb}/\text{InSb}/\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{InAs}$. Отличительной особенностью ЗПГТ является наличие температурного градиента, величина которого и направление предьявляет к оборудованию более жесткие условия по формированию однородного температурного градиента. Оборудование состоит из герметичной рабочей камеры, вакуумной части, газовой системы, нагревательного устройства, систему электропитания, регулирования и контроля температуры и температурного градиента. Для предотвращения окисления и разложения используется водород, очищенный через палладиевый фильтр, под давлением чуть более 100000 Па. На данной аппаратуре имеются механизмы, которые обеспечивают возможность перемещения и вращения приспособлений внутри рабочей камеры. В результате можно получать как многослойные, так и варизонные структуры.

Радиальный градиент уменьшается с помощью графитовых экранов, которые, прогреваясь, понижают радиальный градиент. На одинаковом расстоянии между верхним и нижним нагревательными элементами расположена рабочая кассета, где происходит выращивание полупроводниковых твердых растворов соединений A^3B^5 . Эта кассета устанавливается на опорные кольца (рис. 5).

Технологический процесс получения твердых растворов $\text{InAs}_x\text{Sb}_{(1-x)}$ включает в себя следующие общие этапы. Исходная шихта загружается в кассету для приготовления расплава. После нагрева печи в атмосфере чистого водорода проводится гомогенизация раствора-расплава. Далее расплав продавливается между подложкой и источником с помощью поршня, устанавливается температурный градиент необходимой величины и проводится процесс ЗПГТ.

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

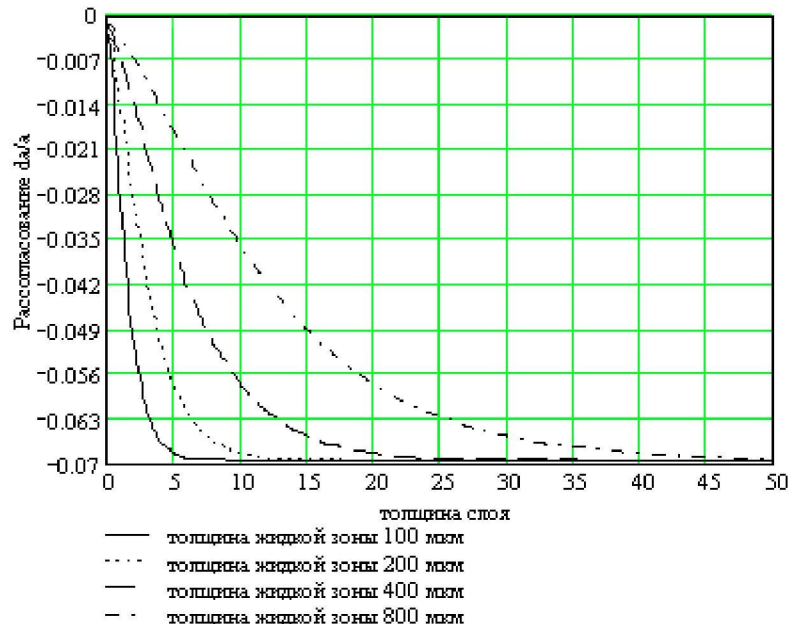


Рис. 4. Рассогласование параметра решетки и эпитаксиального слоя по толщине твердого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ при разной толщине жидкой зоны

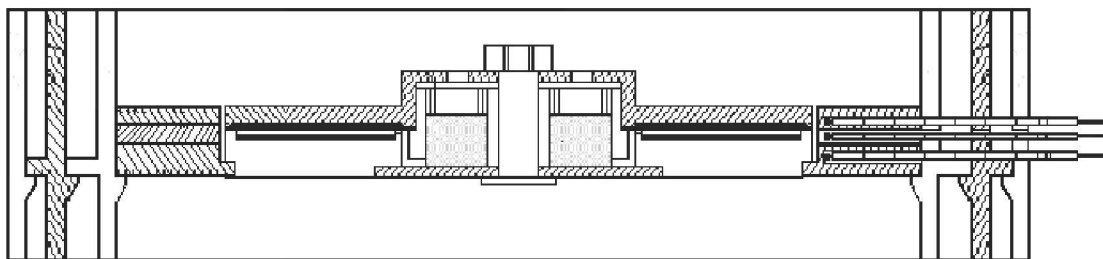
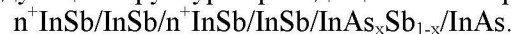


Рис. 5. Схематическое изображение теплового узла и технологической кассеты

Нами предлагается следующая структура проводящего слоя термоэлемента:



Последовательность выращивания структуры для термоэлектрического элемента следующая.

1. Кристаллизация варизонного слоя твердого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{(1-x)}$ на подложке из арсенида индия (x меняется от 0,96 до 0,02). Процесс проводится при температуре 500 °C и толщине жидкой зоны 200 мкм. В результате получается эпитаксиальный слой толщиной 20 мкм. Уровень концентрации примеси в слое порядка 10^{16} см^{-3} .

2. Получение промежуточного буферного слоя нелегированного слоя InSb толщиной 3 мкм.

3. Выращивание n^+ - InSb слоя толщиной 2 мкм при температуре 450 °C. На данном этапе проводится замена предыдущего раствора-расплава новым (In-Sb-Se) с помощью дополнительной ячейки в технологической кассете. Толщина жидкой зоны остается прежней ($L = 200$ мкм). Концентрация носителей заряда в этом случае достигает значения порядка $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, которое близко к вырожденному состоянию.

4. Выращивание n - InSb -слоя с примесной концентрацией, близкой к собственному, на уровне порядка $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Температура получения этого слоя не изменяется, что является

особенностью процесса ЗПГТ и выгодным образом отличается от процесса жидкофазной эпитаксии, где затруднено выращивание многослойных сложных структур.

5. Выращивание n^+ -InSb слоя. Это этап полностью совпадает с третьим этапом, только по окончании процесса выращивания производится сдвиг верхней подложки со структурой и удаление раствора-расплава от выращенных эпитаксиальных слоев.

В итоге получается многослойная структура (рис. 6).

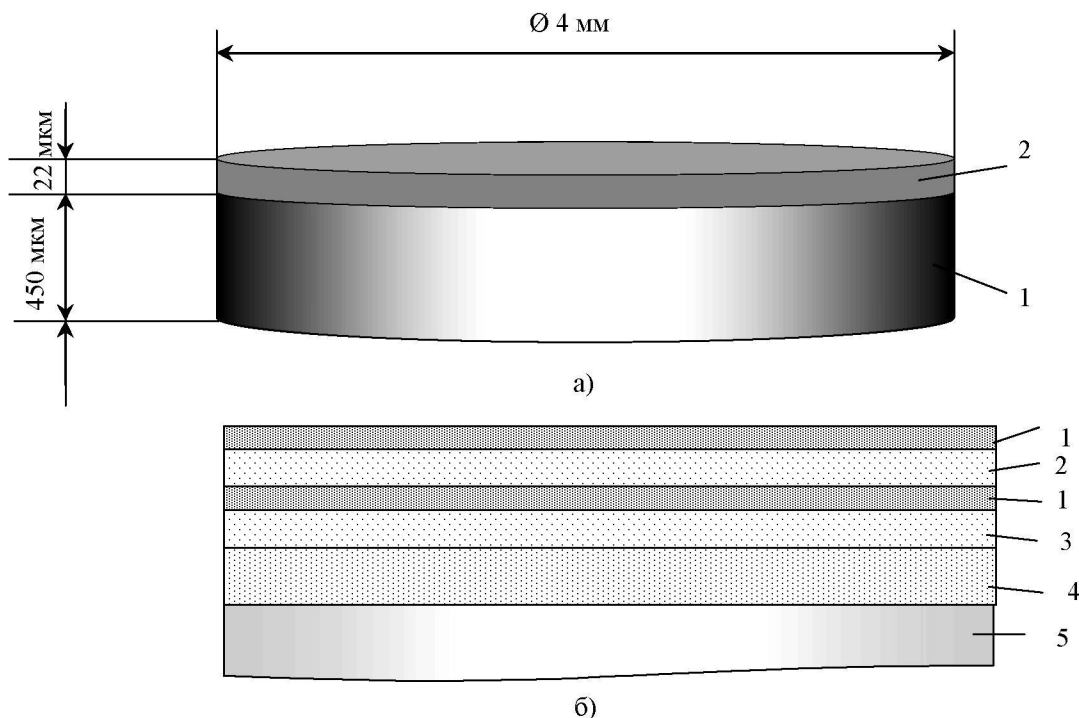


Рис. 6. Схематический вид многослойной структуры ТЭГ: а) общий вид образца:

- 1 – подложка InAs; 2 – структура n^+ InSb/InSb/ n^+ InSb/InSb/InAs_xSb_{1-x}/InAs;
б) параметры слоев структуры: 1 – сильнолегированный слой n^+ InSb;
2 – нелегированный слой InSb; 3 – буферный нелегированный слой InSb;
4 – варизонный нелегированный слой InAs_xSb_{1-x}; 5 – подложка InAs

Перспективными материалами с высокой подвижностью электронов для изготовления проводящего слоя термоэлемента являются соединения арсенида и антимонида индия. Разработанная нами многослойная эпитаксиальная композиция на основе данных соединений характеризуется высокой степенью согласования периодов решеток слоев. Перспективным методом кристаллизации данной структуры является метод зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ). Оптимальная температура процесса 500 °С, толщина жидкой зоны 200 мкм.

Библиографический список

1. Баранский, П. И. Полупроводниковая электроника : справочник / П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкевич. – Киев : Наукова думка, 1975.
2. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М. : Наука, 1990.
3. Лозовский, В. Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов / В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, В. П. Попов. – М. : Металлургия, 1987.
4. Цидильковский, И. М. Терромагнитные явления в полупроводниках / И. М. Цидильковский. – М. : Наука, 1960.