

УДК 539.291.1

**В.О. Воронін, С.К. Губа, М.О. Литвін\*, В.Г. Рибачук\***Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки.

\* Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України

## **ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ ШАРІВ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ У ХЛОРИДНІЙ ГАЗОТРАНСПОРТНІЙ СИСТЕМІ**

© Воронін В.О., Губа С.К., Литвін М.О., Рибачук В.Г., 2001

**Описуються математичні моделі росту шарів арсеніду галію у хлоридній газотранспортній системі в режимах, при яких швидкість росту визначається швидкістю масодоставки реагентів шару, що вирощується на підкладці, досліджуються газодинамічні процеси в реакторах і ріст шарів.**

**Mathematical models of gallium arsenide crystal growth in VPE reactors are considered when the crystal growth rate is controlled by the mass-transfer of the reagents to the substrate. Gas flows in reactors and thin films growth are investigated.**

### **Вступ**

Газофазна епітаксія, яка здійснюється в рамках хлоридної газотранспортної системи, широко застосовується при вирощуванні чистих шарів GaAs, а також при одержанні багатошарових структур, в тому числі і надграток [1, 2].

Перспективним шляхом, що дозволяє досліджувати процеси росту шарів і оптимізацію технології, є числове моделювання фізико-хімічних процесів в газоепітаксійному реакторі.

Числове моделювання дозволяє максимально наблизити теоретичний розрахунок до умов експерименту, оскільки враховуються реальні особливості конструкції реактора, способи подачі реагентів. Моделюючи газодинаміку руху і процеси масопереносу в об'ємі реактора, можна апробацією результатів розрахунку на експериментальних даних побудувати адекватні моделі фізико-хімічних процесів в газовій фазі і на поверхні нарощуваного шару, і врешті-решт, розширити і поглибити розуміння механізмів епітаксійного росту із газової фази. В теоретичному плані опис фізико-хімічних процесів, які проходять в газоепітаксійному реакторі будь-якого типу, є складною математичною задачею, розв'язати яку до кінця можна тільки числовими методами. Розглядувана газотранспортна система є системою відкритого типу, в якій відсутня термодинамічна рівновага, тому газодинамічні властивості течії відіграють важливу роль. Сьогодні числове моделювання фізико-хімічних процесів в газоепітаксійних реакторах успішно застосовується для дослідження росту шарів арсеніду галію в хлоргідридній системі [3, 4, 5].

У даній роботі пропонуються математична модель і числові алгоритми, які дозволяють досліджувати газодинамічні процеси в хлоридному газотранспортному реакторі, а також модель процесів росту шарів арсеніду галію в дифузійному режимі.

### **1. Опис газоепітаксійного реактора і режимів росту в ХГТС**

Типова схема установки ХГТС наведена на рис. 1. Її найважливішою частиною є газотранспортний реактор, призначений для епітаксійного вирощування монокристалічних

плівок  $A^3B^5$ . Цей реактор являє собою кварцову трубу, через яку продувається газова суміш при атмосферному (чи більш низькому) тиску. Швидкість протікання мала порівняно зі швидкістю звуку. В ньому можна виділити дві зони: зону джерела і зону росту. Як джерело використовується, наприклад, полікристалічний арсенід галію. В зоні росту розміщується підкладка, наприклад, з монокристалічного арсеніду галію.

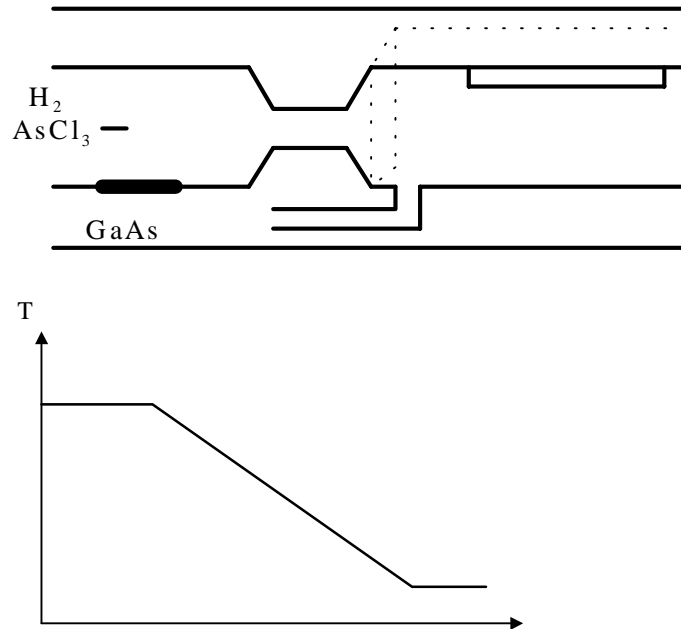


Рис .1. Схема установки ХТГС

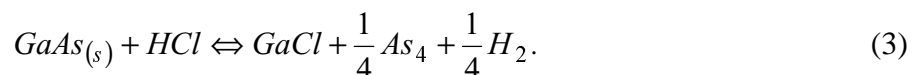
В реакторі створюється атмосфера водню. На вхід до реактора подається газова суміш, що складається з водню  $H_2$  (тиск водню, як правило, дорівнює одній атмосфері) і трихлориду миш'яку, який має концентрацію  $10^{-4} \div 10^{-2}$  відносно концентрації водню. В зоні джерела підтримується температура  $T = 1050 - 1120$  К, при якій трихлорид миш'яку повністю розкладається за схемою:



після чого хлор взаємодіє з воднем з утворенням хлористого водню:



У джерелі на поверхні арсеніду галію відбувається гетерогенна хімічна реакція:



Отже, в газовій фазі крім водню міститься ще хлорид галію, миш'як і хлористий водень в концентраціях, які набагато менші за концентрацію водню. На підкладці також проходить гетерогенна хімічна реакція (3), але при нижчій, ніж у джерелі, температурі ( $T \sim 1000 \div 1030$  К). При цьому рівновага в реакції (3) зсувається в бік утворення арсеніду галію, тобто завдяки охолодженню газу в зоні виникає перенасичення хлоридом галію і миш'яком.

З опису хлоридних газотранспортних систем (ХТГС) випливає, що швидкість росту плівки арсеніду галію залежить від геометрії реактора, вхідних концентрацій, середньої

швидкості потоку і швидкості протікання процесів на поверхні зростаючої плівки. Остання сильно залежить від температури і кристалографічної орієнтації поверхні підкладки [6]. У зв'язку з великою кількістю параметрів, які характеризують ріст, розглядають різні граничні випадки. Розглянемо випадок, коли швидкість подачі активних реагентів до зростаючої плівки набагато менша за швидкість поверхневих процесів (гетерогенної хімічної реакції (3), поверхневої дифузії і вбудовування атомів в кристалічну ґратку), тому всі компоненти, транспортовані до поверхні підкладки, осаджуються на неї. У такому випадку говорять про дифузійний режим росту. Ознаками цього режиму росту є помітна залежність швидкості росту від швидкості газового потоку (або від витрат суміші  $Q = V_0 S$ , де  $S$  – площа поперечного перерізу), відсутність анізотропії швидкості росту при зміні кристалографічної орієнтації.

## 2. Динаміка течії в ХГТС

Течія суміші в реакторі ХГТС є гіпозвуковою, крім того, концентрація активних реагентів мала порівняно з концентрацією водню, тому в [7] така течія описується системою рівнянь:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \left( \vec{V} \nabla \right) \vec{V} = \frac{\vec{\nabla} P}{\rho} + \vec{\rho} g + V \Delta \vec{V}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \left( \vec{V} \nabla \right) T = \chi \Delta T, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{V} \nabla C_i = D_i \Delta C_i. \quad (6)$$

При виконанні умови  $\rho'_T \gg \rho'_C$  справедливе наближення Буссінеска. Розглянемо в цьому наближенні вплив конвекції на течію газу в реакторі ХГТС. Перейдемо до безрозмірних одиниць  $V \rightarrow V / V_0$ ,  $t \rightarrow V_0 / L_0$ ,  $p' \rightarrow p' / \rho_0 V_0^2$ . Тоді реакції (4), (5) запишемо у вигляді:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = \nabla p' + \frac{1}{Re} \Delta \vec{V} - \frac{T'}{T_0 F_2} \vec{j}, \quad (7)$$

$$\Delta \vec{V} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \nabla T = \frac{1}{Pe} \Delta T, \quad (8)$$

$$Re = \frac{V_0 L_0}{V} \quad F_2 = \frac{V_0^2}{gL_0} \quad Pe = \frac{V_0 L_0}{\chi}.$$

Тут числа Рейнольдса, Фруда, Пелле;  $V_0$  – середня швидкість;  $j$  – одиничний вектор в напрямку дії сили тяжіння;  $L_0$  – висота каналу.

Розглянемо реактор як трубу прямокутного перерізу, розміщену горизонтально, з шириною набагато більшою за висоту  $L_0$ . Для такого реактора розрахунок можна вести у двовимірному наближенні. На верхній і нижній стінках задамо лінійний закон зміни температури:

$$T_w = T|_{y=0} \Big|_{y=1} = T_1 - AX.$$

Координата  $x$  напрямлена вздовж каналу,  $y$  – поперек каналу.

Оскільки течія двовимірна, замість (7) вигідно розглядати рівняння для функції лінії струму, яке з урахуванням конвективного члена запишемо у вигляді:

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} - \frac{1}{Re} \Delta \Delta \psi + \frac{1}{F_2} \frac{\partial(T/T_0)}{\partial x} = 0. \quad (9)$$

Для того, щоби знайти поправку, зв'язану з градієнтом температури, подамо  $\psi(x,y)$  у вигляді  $\psi = \psi_0 + \psi'$ .

Тут  $\psi_0$  – незбурене рішення. Підставивши  $\psi$  в (8), одержимо:  $\psi_0 = 6 \left( \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3} \right)$ , звідки незбурена швидкість  $V_0(y) = V_{X0}(y) = 6y(1-y)$  – так називається профіль Пуазейля.

Температуру в реакторі, відповідну незбуреній швидкості, знайдемо з (7):

$$T = T_1 - AX - \frac{APe}{2} y(1-y)(y^2 - y - 1). \quad (10)$$

З урахуванням (12) рівняння для  $\psi'$  набуде вигляду:

$$12 \frac{\partial \psi'}{\partial x} - V_0(y) \frac{\partial \Delta \psi'}{\partial x} - \frac{\Delta \Delta \psi'}{Re} + \frac{A/T_0}{F_2} = 0. \quad (11)$$

Розв'язок рівняння (11) повинен задовольняти граничні умови :

$$V'_X = \left. \frac{\partial \psi'}{\partial y} \right|_{y=0, y=1} = 0, \quad V'_y = - \left. \frac{\partial \psi'}{\partial x} \right|_{y=0, y=1} = 0.$$

Розв'язок, який задовольняє граничну умову і обмежений на нескінченності, має вигляд:

$$\psi' = V \int_0^y dt(t-1)t(1-2t),$$

звідки

$$V^* = V_x^* y(1-y)(6-\gamma)(1-2y). \quad (12)$$

Тут

$$\gamma = \frac{A/T_0}{12} \frac{Re}{F_2} = \frac{1}{12} \frac{\Delta T}{T_0} \frac{Re}{\Delta L/L_0} \frac{Re}{F_2}, \quad (13)$$

$\Delta L$  – довжина, на якій температура змінюється на  $\Delta T$ .

Умовою застосування виразу (12) є малість  $\gamma$  доти, доки  $\gamma \ll 1$ , у вихрових конвективних структурах немає. У ХГТС характерним значенням параметрів є:  $Re \sim 1$ ,  $\Delta L/L_0 \geq 10$ ,  $\Delta L/L_0 \geq 10$ ,  $\Delta T/T_0 \leq 0,1$ , тому умова малості виконується  $\gamma$  від різних фізичних параметрів. Підставимо в (13) числа Рейнольдса і Фруда, знайдемо

$$\gamma \approx \frac{V - V_0}{V_0} \approx \frac{\Delta T/T_0 L_0^3 g}{\Delta L V_0 \gamma} = \frac{\Delta T/T_0}{\Delta L/L_0} \frac{V_0^2/L_0}{\gamma W_0/L_0^2} \frac{gL_0}{V_0^2}. \quad (14)$$

З виразу (14) випливає, що роль конвекції швидко зростає із збільшенням величини каналу  $\gamma \sim L_0^3$ . Права частина виразу (14) показує, що степінь  $L_0$  відповідає одній з трьох фізичних причин, які впливають на конвекцію: зміні температури, внутрішньому тертю і силі тяжіння. Правий співмножник  $\frac{\Delta T / T_0}{\Delta L / L_1}$  – це безрозмірний градієнт температури, отже однаковий відносний перепад температур викликає однакові зміни швидкості в геометрично подібних реакторах при певному підборі швидкостей ( $V_0 \sim L_0^2$ ). Ріст  $L_0$  рівнозначний зменшенню довжини, на якій відбувається заданий перепад температури, тому він веде до підсилення конвекції. Другий множник  $\frac{V_0^2 / L_0}{\gamma \omega_0 / L_0^2}$  – відношення динамічної сили, яка викликає зміну швидкості елемента газу в просторі, до сили внутрішнього тертя, тобто в'язкі сили, які перешкоджають виникненню вихорів. В'язкі сили найбільш суттєві в приграничній області, тому з ростом  $L_0$  їх роль зменшується. Третій множник  $\frac{gL_0}{V_0^2}$  – відношення кінетичної енергії, яка набирається на  $L_0$  під дією сили тяжіння, до середньої кінетичної енергії елемента газу. Тобто збільшення розгонної ділянки  $L_0$  викликає ріст конвекції.

Отже, в більшості задач про потік газових сумішей в ХГТС можна використовувати просту газодинамічну модель в'язкої нестискальної рідини:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \left( \vec{V} \nabla \right) \vec{V} = -\nabla p' + \frac{1}{Re} \Delta \vec{V} \quad (15)$$

$$\nabla \vec{V} = 0 .$$

### 3. Ріст шарів арсеніду галію в ХГТС в дифузійному режимі

При дослідженні росту шарів GaAs необхідно враховувати гетерогенну хімічну реакцію (3). Зміна концентрації водню в реакторі ХГТС незначна, тому потрібно розглянути перенос трьох компонент: GaCl, As<sub>4</sub> та HCl. Оскільки в розглянутому нами випадку швидкість протікання процесів на поверхні арсеніду галію суттєво перевищує швидкість переносу реагентів в газі, на поверхні зростаючого шару встигає встановитися рівновага в реакції (3).

Система рівнянь збереження компонент в безрозмірному вигляді записується так:

$$\frac{\partial C_i}{\partial n} + v \nabla C_i = \frac{1}{P_e d_i} \Delta C_i . \quad (16)$$

Тут  $C_i$  – концентрації GaCl, As<sub>4</sub>, HCl у водні;  $P_e d_i = v_0 L_0 / D_{0i}$  – дифузійні числа Пекле,  $D_{0i}$  – коефіцієнт дифузії і-го реагенту при температурі  $T_0$ ,  $v_0$  – середня швидкість,  $L_0$  – висота каналу реактора. Цю систему рівнянь необхідно доповнити системою граничних умов. На стінках реактора припускається відсутність осадження за умови:

$$\vec{J}_{ni} = -D_{0i} \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0, \quad (17)$$

де  $\vec{n}$  – координата в напрямку нормалі до стінки. На поверхні арсеніду галію потрібно дотримуватися умов:

$$\vec{J}_{GaCl} = -\vec{J}_{HCl}, \quad (18)$$

$$\vec{J}_{GaCl} = 4\vec{J}_{As_4}, \quad (19)$$

$$\text{де } \vec{J}_i = -D_{0i} \frac{\partial C_i}{\partial n}.$$

Крім того, ставиться умова локальної рівноваги:

$$\frac{C_{WGaCl} C_{WAs_4}^{1/4}}{C_{WHCl}} = K(T_W). \quad (20)$$

Тут  $C_{Wi}$  – концентрація компонент в газовій фазі на поверхні арсеніду галію;  $K(T_W)$  – константа рівноваги реакції (3), взята при температурі  $T_W$  в даній точці підкладки. Крім того, на виході з реактора мають виконуватись умови:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \vec{r}} = 0, \quad (21)$$

де  $\vec{r}$  – координата вздовж реактора. Концентрації на вході в реактор визначаються з припущення, що в зоні джерела склад газової суміші встигає наблизитися до рівноважного.

Сукупність співвідношень (16) – (21) є замкнутою системою і дозволяє чисельно визначити поля концентрацій і потоки на поверхні активних реагентів.

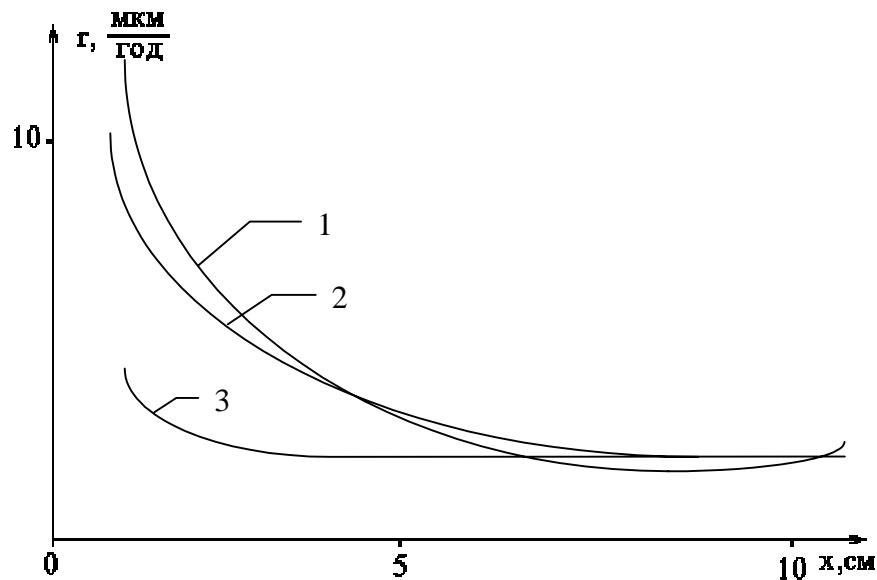


Рис. 2. Залежність швидкості росту арсеніду галію від координати вздовж реактора прямокутного перерізу:  
1 – експеримент [8]; 2 – розрахунок в межах двомірного наближення;  
3 – оцінка в межах моделі приповерхневого шару [10]

Модель перевірялась співставленням з експериментальними даними [8]. Розглядався реактор прямокутного перерізу з шириною, що значно перевищує висоту  $L_0$ . В такому реакторі, як вже відзначалося, розрахунок можна вести в двомірному наближенні. На рис. 2. наведено розрахункову залежність швидкості росту від координати вздовж реактора і відповідну експериментальну криву. Видно, що експериментальні залежності загалом адекватно описуються в даному наближенні.

Спроба використати для опису експериментальних залежностей більш прості наближення приводить до суттєвих похибок. Так, запропонована в [9] одномірна модель дає величину швидкості росту, що не залежить від координати. В роботі [10] використовувалась ідея виділення в течії нерухомого приграничного шару товщиною  $\delta$  і розглядалося масо-перенесення через цей шар. Оцінка рівнянь (15) і (16) дає такі значення для швидкісного та концентраційного шару відповідно:

$$\frac{\delta_v}{L_0} \approx \frac{1}{\sqrt{R_e}}; \quad \frac{\delta_c}{L_0} \approx \frac{1}{\sqrt{P_e d}}$$

При  $R_e \sim 1$ ,  $P_e d \sim 1$ , а саме ці значення характерні для досліджуваної системи, у розбитті течії на ядро та приграничний шар немає сенсу.

### Висновок

Встановлено, що рівняння газодинаміки і дифузії в поєднанні з умовами локальної рівноваги на поверхні плівки адекватно описують ріст арсеніду галію в дифузійному режимі в ХГТС. Вони можуть оптимізувати конструкцію реактора та допомогти вибрати такі режими росту, які б забезпечували отримання однорідних за товщиною і рівнем легування шарів на підкладках великої площі, а також розробити технологічні умови високої продуктивності.

1. Алферов Ж.И., Жилев Ю.В., Шмарцев Ю.В. Расщепление зоны проводимости в сверхрешетке на основе  $GaP_xAs_{1-x}$  // ФТП. Т. 5. Вып. 1. 1977. С. 196-198. 2. Ihara M., Dasai K. Vapor-phase epitaxial growth of GaAs in a nitrogen atmosphere // J. Appl. Phys. V. 45. № 2. 1974. P. 528-531. 3. Антонов И.В., Губа С.К. Жилев Ю.В., Куликов А.Ю. Кинетика формирования изотермической пересыщенной газовой фазы в системе  $GaAs-GaP-AsCl_3-H_2$  // Неорганические материалы. Т. 29. С. 74-78. 4. Dostov V.L., Ipatova I.P., Kulikov A.Yu. Zhylyayev Theoretical treatment of  $A^3B^5$  chloride vapour phase epitaxy: growth, doping, optimization // Semicond. Sci. Technol. 8. 1993. P. 1935-1943. 5. Voronin V.A., Guba S.K., Litvin M.A. Precipitation mechanism of the  $GaAs_{1-x}/GaAs$  in the isothermal CVD-method // Proceedings of SPIE. Vol. 3890. 1999. P. 491-496. 6. Лаврентьева Л.Г. Анизотропия скорости роста арсенида галлия в газотранспортной системе // Кристаллография. Т. 25. № 6. 1980. С. 1935-1943. 7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М., 1986. С. 732. 8. Mizuno D, Watanabe H. Vapor growth kinetics of III-V compounds in a hydrogen – inert gas mixed carrier system // J. Cryst. Growth. V. 30. № 2. 1975. P. 240-248. 9. Shepherd W.P. Vapour phase deposition and etching of silicon. // J. Electrochem. Soc. V. 112. № 2. 1965. P. 988-994. 10. Hohg J., Lee H.H. Epitaxial growth rate of GaAs chloride transport process. // J. Electrochem. Soc. V. 132. 1985. P. 427-432.