

06; 12

© 1990 г.

АНАЛИЗ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ЗОНЕ ИСТОЧНИКА МЕТОДОМ УФ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ GaAs В ХЛОРИДНОЙ ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЕ

Ю. В. Жиляев, И. П. Ипатова, А. Ю. Куликов,
Ю. Н. Макаров, О. П. Чикалова-Лузина

Методом *in situ* спектроскопии в области 220—360 нм определены концентрации компонент в зоне источника для системы GaAs—AsCl₃—HCl—H₂—He при изменении температуры источника от 20 до 900 °С для чисел Рейнольдса 0,1—1,5. Установлен неравновесный характер протекания гомогенных и гетерогенных реакций в зоне источника в низкотемпературных режимах ($T \leq 800$ °С). Впервые получен спектр поглощения AsCl₃. Выполнен двумерный расчет массопереноса компонент газовой смеси в зоне источника и путем сопоставления полученных в расчете концентраций компонент на выходе из зоны источника с экспериментальными значениями определены константы скоростей реакций.

Перспективы создания технологии для выращивания субмикронных слоистых структур на основе твердых растворов InGaAsP методом газофазной эпитаксии связаны с низкотемпературным режимом роста — 300—650 °С [1]. При таких температурах предположение о равновесном протекании химических реакций в зоне твердофазного или жидкофазного источника элементов III и V групп, справедливое, как правило, для классических высокотемпературных режимов, неприемлемо. Состав газовой фазы на выходе из зоны источника определяется в указанном температурном диапазоне кинетикой реакций и зависит не только от температуры и исходного состава, но и от поля скоростей газового потока в реакторе, его геометрии, площади источника (схема реактора приведена на рис. 1). Для прецизионного управления составом газовой фазы над поверхностью растущей пленки необходимо наряду с учетом перечисленных макропараметров знание констант скоростей реакций. Однако кинетические параметры и механизмы гомогенных и гетерогенных реакций в зоне формирования газовой фазы в достаточной мере не изучены. Решению этого вопроса посвящены работы [2–5], в которых методом масс-спектроскопии изучались разложение трихлорида мышьяка в водороде при различных скоростях потоков газовой смеси и гетерогенное взаимодействие HCl с жидкофазным и твердофазным источниками Ga и In. В работе [6] был развит метод исследования состава газовой фазы на основе данных о спектрах поглощения в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Этим методом в хлоридной системе были обнаружены молекулы As₄, P₂, GaCl, GaCl₃, AsCl₃, PH₃. Был сделан вывод о возможности применения этого метода для управления технологическими режимами в системе Ga—In—HCl—PH₃—AsH₃—H₂.

В настоящей работе спектры УФ поглощения применены для определения состава газовой фазы системы GaAs—AsCl₃—HCl—He—H₂ и степени превращения исходных реагентов в зависимости от температуры и скорости потока. Построена математическая модель процесса массопереноса при течении газовой смеси в зоне источника и на основании экспериментальных данных о степенях разложения компонентов вычислены константы скоростей для гомогенной и одной из гетерогенных реакций.

Термодинамический анализ равновесного состава газовой фазы в системе GaAs—AsCl₃—H₂ показывает, что основными компонентами являются GaCl, GaCl₃, As₄ и HCl. GaCl₂, Ga₂Cl₆, As₂ содержатся в значительно меньших концентрациях. Соответственно определяющие реакции в рассматриваемой системе следующие:

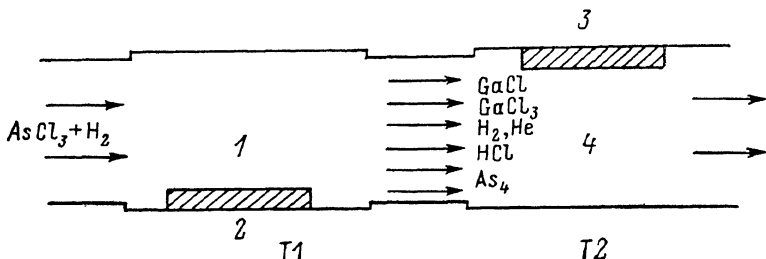
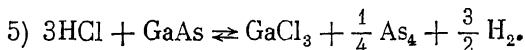
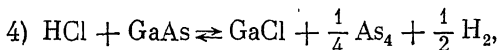
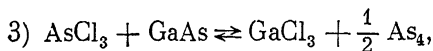
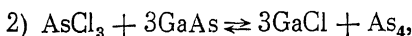
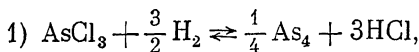


Рис. 1. Схема роста GaAs в ХГТС.

1 — зона источника, 2 — поликристалл, 3 — монокристалл (пленка), 4 — зона роста.



Реакция 1 происходит в объеме газа (гомогенная реакция), а реакции 2—5 — на поверхности GaAs (гетерогенные реакции). Для того чтобы реакции 1—5 ис-

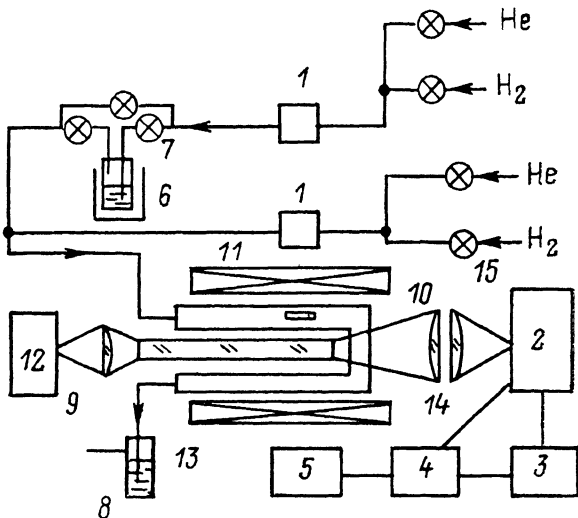


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

1 — регулятор расхода газа, 2 — монохроматор МДР-12, 3 — система регистрации, 4 — ЭВМ Д8-28, 5 — принтер, 6 — термостат, 7 — барботер с AsCl₃, 8 — барботер с этиленгликолем, 9 — объектив, 10 — источник GaAs, 11 — печь резистивного нагрева, 12 — лампа ДЦС-30, 13 — световод, 14 — кювета, 15 — конденсор.

следовать независимо, из системы GaAs—AsCl₃—HCl—He—H₂ выделялись подсистемы и использовались для них температурные диапазоны, в которых доминировала только одна из указанных реакций. Гомогенная реакция 1 проводилась в отсутствие источника GaAs (первичный состав AsCl₃—H₂), гетеро-

генные реакции 2, 3 исследовались в атмосфере гелия, а реакции 4, 5 были изучены при взаимодействии смеси $\text{HCl} + \text{H}_2$ с источником GaAs.

Формирование первичной газовой фазы подсистем осуществлялось традиционным для газовой эпитаксии способом, понятным из рис. 2, где представлена установка для непосредственного исследования состава газовой фазы в процессе химических реакций. Установка включает кварцевую кювету, в которой независимо могут подаваться смеси газов $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2$, $\text{AsCl}_3 + \text{He}$, $\text{HCl} + \text{H}_2$, $\text{HCl} + \text{He}$. Кроме того, в канале ввода газов может быть помещена лодочка с GaAs при температуре кюветы. В работе в качестве источника использовалась пластина GaAs с ориентацией (100). Длина пластины 6 см. Диаметр кюветы 20 мм, на ее выходе установлены оптические окна. Кювета помещалась

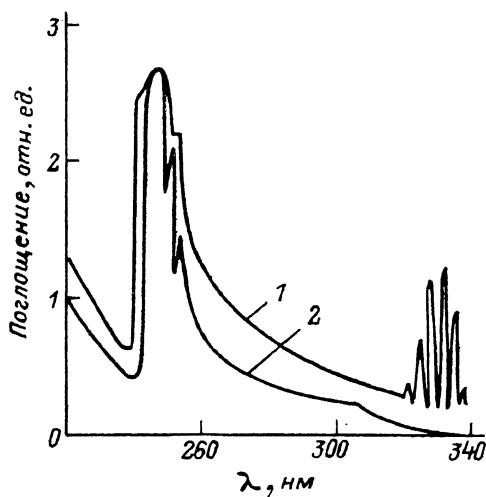


Рис. 3. Спектры поглощения GaCl_3 (1), GaCl (2).

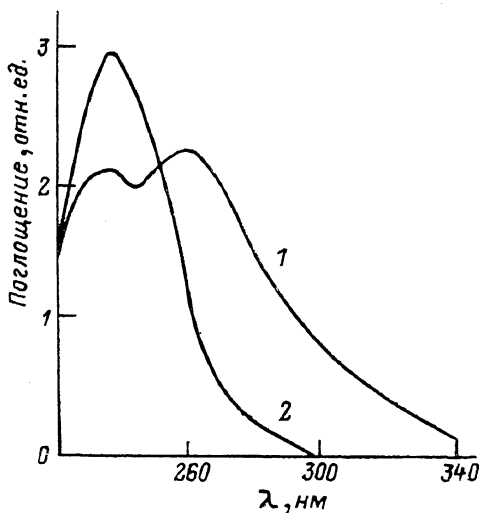


Рис. 4. Спектры поглощения As_4 (1), AsCl_3 (2).

в печь резистивного нагрева с безградиентным распределением температуры. Температура варьировалась в пределах 20—920 °С, а объемный расход газа — 20—300 см³/мм. Измерительная часть установки выполнена на базе автоматизированного комплекса КСВУ-12. При различных технологических режимах измерялись спектры пропускания всей системы с последующей математической обработкой. Использовалось стандартное программное обеспечение комплекса Спектр-КСВУ-1А. Величина поглощения газовой смеси вычислялась по формуле

$$\alpha(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)},$$

где $I_0(\lambda)$ — собственное пропускание оптической системы, $I(\lambda)$ — пропускание оптической системы и смеси.

В качестве источника УФ излучения применялась дейтериевая лампа ДДС-30. Оптические элементы установки выполнены из кварца типа КУ-1.

Метод исследования молекулярных спектров поглощения в диапазоне $\lambda = 220$ —360 нм дает возможность надежно идентифицировать и определять концентрацию таких молекулярных форм как AsCl_3 , As_4 , GaCl , GaCl_3 [7, 8]. Прочие компоненты не имеют линий поглощений в этой области и их концентрация может быть определена из общего баланса масс соответствующих элементов и стехиометрии соединений. На рис. 3 представлены полученные нами спектры поглощения GaCl и GaCl_3 , аналогичные полученным в работе [8]. На рис. 4 приведены спектры молекул AsCl_3 , As_4 . Спектр AsCl_3 получен впервые. Из рисунков видно, что спектры имеют значительную ширину, что затрудняет их анализ. Концентрации вычислялись по значению поглощения на фиксированных λ , характерных для каждой исследованной подсистемы.

Для гомогенной реакции 1 концентрация молекул определялась по поглощению при $\lambda=300$ нм. Показано, что в области температур 500—700 °C AsCl_3 и HCl сосуществуют в сравнимых количествах. Медленная кинетика реакции 1 приводит к существенной зависимости степени разложения AsCl_3 от скорости газа. На рис. 5 представлены зависимости спектров поглощения подсистемы и степени разложения AsCl_3 от температуры при различных значениях скорости. В атмосфере He в диапазоне температур 20—900 °C не наблюдается разложения молекул AsCl_3 .

При исследовании реакций 2 и 3 концентрации As_4 и GaCl определялись из поглощения при $\lambda=300$ и 333 нм соответственно. На рис. 6 представлены зависимость спектров поглощения этой подсистемы и кривые степени протекания реакций 3 (330—600 °C) и 2 (600—800 °C). Зависимость спектров поглощения для компонентов реакций 4 и 5 и степени протекания реакций 4 от

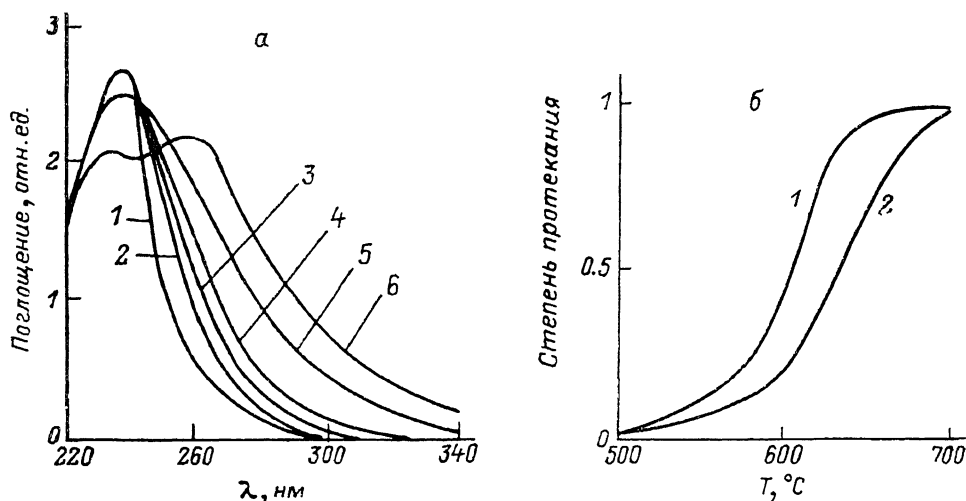


Рис. 5.

а — спектры поглощения газа с исходным составом $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2$, поток $J=50$ см²/мин; T, °C: 1 — 20, 2 — 330, 3 — 450, 5 — 630, 6 — 680; б — зависимость степени протекания реакции 1 от температуры. $J=20$ (1), 70 см²/мин (2).

температуры и скорости газового потока показаны на рис. 7. Для вычисления концентраций As_4 и GaCl использовано поглощение при тех же длинах волн, что в предыдущем случае.

Для определения констант скоростей химических реакций 1—5 был выполнен двумерный расчет массопереноса компонент газовой смеси в зоне источника.

Как известно, состояние потока газа в эпитаксиальном реакторе описывается полной системой гидродинамических уравнений для газовых смесей [9]. Этими уравнениями являются уравнение непрерывности, уравнение движения Навье—Стокса, уравнение непрерывности для одной из компонент (уравнение массопереноса) и уравнение, определяющее распределение температуры.

При малых относительных концентрациях активных компонентов в несущем газе можно пренебречь зависимостью плотности, коэффициентов вязкости и теплопроводности смеси от концентраций. Тогда задача определения состояния газового потока расщепляется на две: 1) нахождение поля скоростей и 2) рассмотрение массопереноса реагентов при найденном поле скоростей.

В эксперименте использовались режимы роста с медленным слабонеизотермическим течением газа. В этом случае для плоского реактора, длина которого много больше высоты ($l \gg 2h$) (что выполняется в эксперименте), уравнение движения может быть решено аналитически и стационарное поле скоростей соответствует профилю Пуазейля [10]

$$V_z = \frac{3}{2} \frac{V_0}{h} \left[1 - \left(\frac{y}{h} \right)^2 \right], \quad 0 \leq z \leq l,$$

$$V_y = 0, \quad -h \leq y \leq h,$$

$$V_x = 0. \quad (1)$$

Здесь $V_0 = \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} V_x(y) dy$ — среднерасходная скорость. Уравнение массопереноса для i -й компоненты газовой смеси имеет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (V \cdot \nabla C_i) = D_{0i} \Delta C_i + R_i, \quad (2)$$

где C_i — концентрация i -й компоненты, D_{0i} — коэффициент диффузии i -й компоненты в газе-носителе.

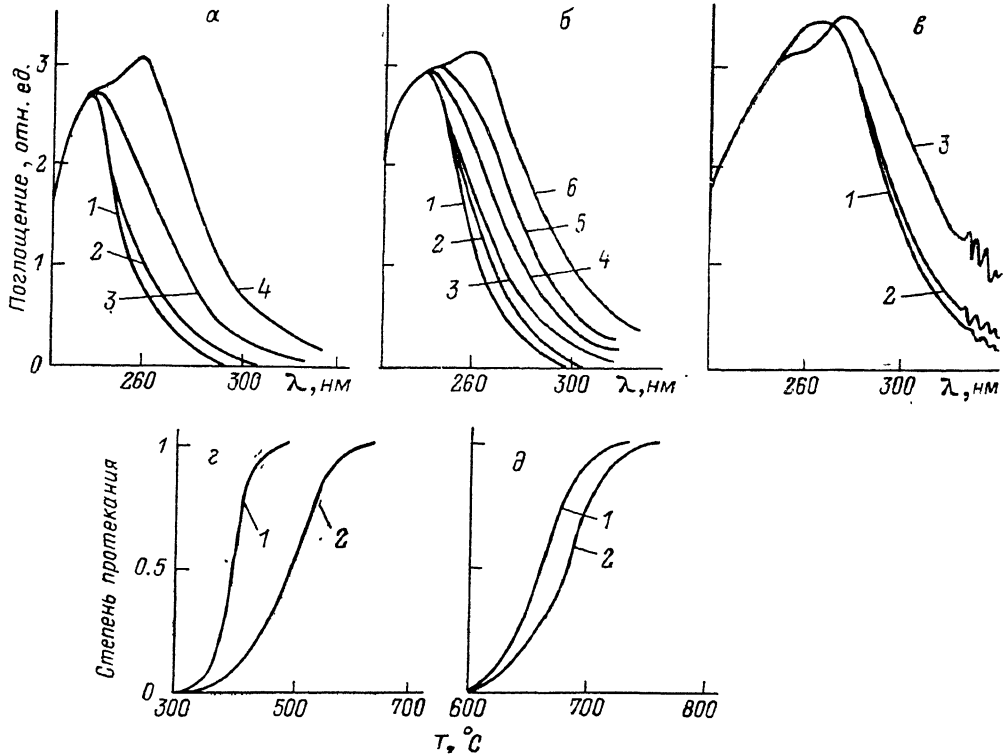


Рис. 6. Спектры поглощения газа в исходной системе GaAs+AsCl₃+He.

J , см³/мин: а — 200, б — 100, в — 20; T , °C: а — 20 (1), 330 (2), 380 (3), 440 (4); б — 310 (1), 385 (2), 400 (3), 460 (4), 545 (5), 600 (6); в — 640 (1), 720 (2), 780 (3); г, д — зависимости степеней протекания реакций 3 и 2 соответственно от температуры ($J=20$ (1), 100 см³/мин (2)).

По отношению к стандартным уравнениям массопереноса уравнение (2) содержит дополнительный член R_i — скорость генерации (или разложения) i -й компоненты в соответствующей химической реакции. Граничные условия для гомогенной реакции на входе

$$C_i = C_i^{\text{вх}}, \quad (3)$$

на выходе

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial t^2} = 0,$$

где $C_i^{\text{вх}}$ — входная концентрация реагента.

Для гетерогенных реакций имеется еще условие на поверхности GaAs

$$\frac{dC_{wi}}{dt} = R_{wi} - D \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=w}, \quad (4)$$

где R_{wi} — скорость генерации i -й компоненты в гетерогенной реакции.

Для исследованных модельных систем, в которых в выбранном температурном интервале одна реакция является доминирующей, скорость генерации R_i (R_{wi}) определяется через разность скоростей прямой и обратной реакций. Следовательно, R_i (R_{wi}) зависит от концентраций реагентов (исходных веществ и продуктов реакции) и констант скорости прямой и обратной реакций (k_1 и k_2 соответственно). Полагалось, что в выражениях для скоростей реакций показатели степени при концентрациях равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам (эквивалентно тому, что механизм химических процессов соответствует уравнениям реакций, записанным в брутто-форме, т. е. без выделения промежуточных реакций). Тогда для гомогенной реакции 1 скорость разложения

$$R_1 = -k_1 C_1^4 + k_2 C_2 C_3^{1/2},$$

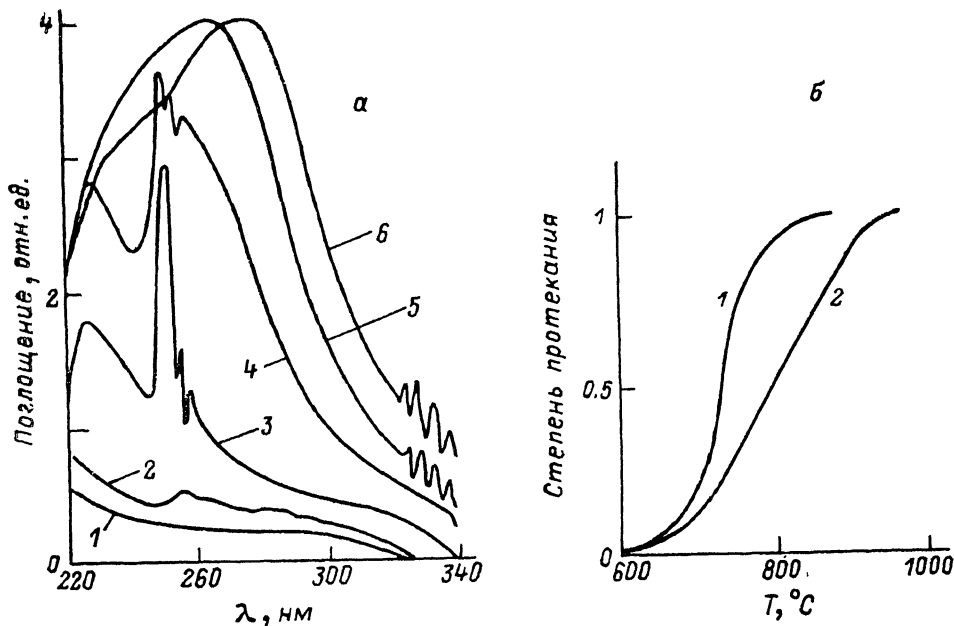


Рис. 7.

а — спектры поглощения смеси исходного состава $\text{HCl} + \text{GaAs} + \text{H}_2$, $J=20$ $\text{см}^3/\text{мин}$; $T=480$ (1), 565 (2), 615 (3), 660 (4), 700 (5), 760 $^\circ\text{C}$ (6); б — степень протекания реакции 4 в зависимости от температуры, $J=20$ (1), 100 $\text{см}^3/\text{мин}$ (2).

где $i=1, 2, 3$ относится к AsCl_3 , As_4 , HCl соответственно, или

$$R_1 = k_2 (-k C_1^4 + C_2 C_3^{1/2}),$$

$K = k_1/k_2$ — константа равновесия реакции.

Константы равновесия для реакций 1—5 рассчитывались по формуле $\ln K(T) = -\Delta G/(RT)$, где ΔG — изменение термодинамического потенциала, сопровождающее реакцию, а R — универсальная газовая постоянная. Для вычисления ΔG использовались значения стандартных энтропии и энтальпий реагентов из работ [11, 12]. Полученные зависимости $K(T)$ приведены в таблице.

№ реакции	$\lg K(T)$
1	$59.34 - 15.1 \cdot 10^3/T - 5.01 \ln T$
2	$39.26 - 23.98 \cdot 10^3/T - 1.96 \ln T - 1.05 \cdot 10^{-3} T$
3	$9.01 - 1.26 \cdot 10^3/T - 0.57 \ln T - 0.35 \cdot 10^{-3} T$
4	$8.13 - 7.04 \cdot 10^3/T - 0.23 \ln T - 0.35 \cdot 10^{-3} T$
5	$5.82 + 2.52 \cdot 10^3/T + 0.68 \ln T - 0.35 \cdot 10^{-3} T$

Коэффициенты диффузии компонент As_4 , HCl , $GaCl_3$, $GaCl$ в газах-носителях H_2 и He рассчитаны из соотношения $D(T) = D(T_0)(T/T_0)^{1.75}$ [13], где значения $D(T_0)$ при $T=300$ либо 1000 К взяты из работ [13, 14]. Коэффициент диффузии $AsCl_3$ полагался равным коэффициенту диффузии $GaCl_3$ в соответствии с эмпирической формулой

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P [v_A^{1/2} + v_B^{1/2}]}$$

(индексы A и B относятся к рассматриваемой компоненте и газу-носителю) [15], поскольку молекулярные веса M и объемы v $AsCl_3$ и $GaCl_3$ близки [16].

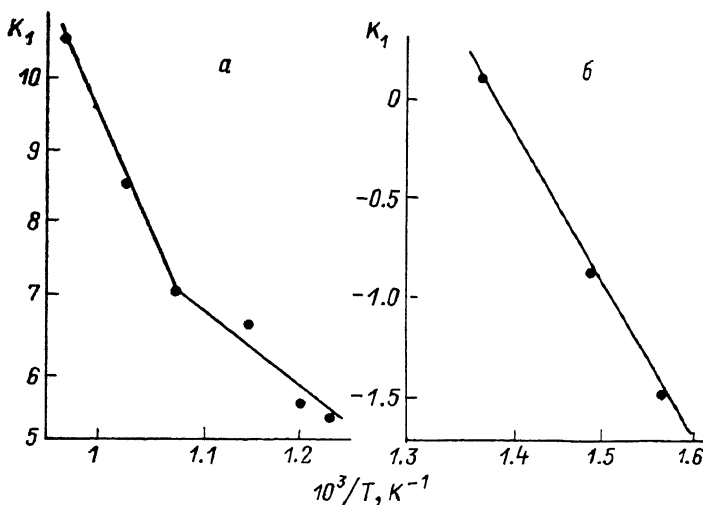


Рис. 8. Температурные зависимости констант скоростей гомогенной (а) реакции 1 и гетерогенной реакции 3 (б).

Для численного решения уравнений массопереноса (2) использовалась разностная аппроксимация, основанная на неявном методе переменных направлений [17]. Средняя концентрация на выходе из зоны источника одного из исходных реагентов, вычисленная при заданном начальном значении константы скорости прямой реакции, сравнивалась с определенной экспериментальной величиной. По результату этого сравнения корректировалось значение константы скорости и вновь рассчитывалась средняя концентрация. Так, методом последовательных приближений находилось значение константы скорости прямой реакции, при котором расчетная средняя концентрация отличалась от экспериментальной не более чем на 1%. Соответствующая константа скорости обратной реакции вычислялась из соотношения $k_2 = k_1/k$.

Полученные в расчете зависимости констант скоростей гомогенной 1 и гетерогенных 3 реакций приведены на рис. 8. В случае гомогенной реакции зависимость имеет излом в области $660^\circ C$. Наличие двух участков с разными энергиями активации свидетельствует о сложном механизме реакции 1.

Список литературы

- [1] Nogami M., Komeno J., Shibetomi A., Ohkawa S. // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 51. N 3. P. 637—639.
- [2] Seki H., Kookitu A., Ohta K. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 15. N 1. P. 11—17.
- [3] Ban V. S. // Electrochem. Soc. 1971. Vol. 118. N 9. P. 1473—1478.
- [4] Donnelly V. M., Karlicek R. F. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 9. P. 6399—6404.
- [5] Hsieh J. J., Anderson T. J. // J. Cryst. Growth. 1987. Vol. 83. N 2. P. 268—278.
- [6] Karlicek R. F., Bloemke A. // J. Cryst. Growth. 1985. Vol. 73. N 3. P. 364—368.
- [7] Kuniya Y., Hosaka M. // J. Cryst. Growth. 1975. Vol. 28. N 3. P. 385—391.
- [8] Karlicek R. F., Hammerlund B., Ginoechio J. // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. N 2. P. 792—799.
- [9] Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 733 с.

- [10] Лойцанский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978. 736 с.
[11] Fergusson R. R., Gabor T. // J. Electrochem. Soc. 1964. Vol. 111. N 5. P. 586—592.
[12] Chotillon C., Bernard C. // J. Cryst. Growth. 1985. Vol. 71. P. 433—449.
[13] Hang J. C., Lee H. H. // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. N 2. P. 427—432.
[14] Gentner J. L. // Philips J. Res. 1983. Vol. 38. N 1/2. P. 37—76.
[15] Reid R. C., Prausnitz A., Sherwood T. K. The Properties of Gases and Liquids. New York, 1977.
[16] Gilliland E. R. // Ind. End. Chem. 1934. Vol. 26. P. 681—685.
[17] Поттер Д. Вычислительные методы в физике. М.: Мир. 1975. 392 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 июня 1989 г.

