

ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Al_xGa_{1-x}As$ ИЗ ОГРАНИЧЕННОГО РАСПЛАВА

*С. Ю. Карпов, О. С. Мажорова, С. А. Никишин,
Ю. П. Попов, В. И. Похилко, Д. В. Сняевский*

Целью работы является дальнейшее развитие диффузионной модели применительно к случаю кристаллизации твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ из ограниченного объема расплава. В качестве граничных условий использовано точное нелинейное уравнение ликвидуса. Результаты, полученные по диффузионной модели, сравниваются с аналогичными результатами, полученными с помощью модели полного высаживания. Такое сравнение позволяет оценить область применимости последней модели и определить источники присущей ей погрешности.

При жидкофазной эпитаксии процесс кристаллизации эпитаксиальных слоев с толщинами более нескольких десятков микрона, как правило, протекает в условиях, близких к термодинамическому равновесию. В этом случае отсутствуют кинетические ограничения на скорость встраивания атомов в кристаллическую решетку, а скорость эпитаксиального слоя определяется процессами переноса вещества к гетерофазной границе. Если эпитаксия осуществляется из ограниченного объема раствора—расплава достаточно малой толщины, то процессы конвекции оказываются подавленными и перенос вещества в расплаве принимает чисто диффузионный характер.

В большинстве известных диффузионных моделей эпитаксиального роста (см., например, [1, 2]) для описания массопереноса в объеме расплава используется уравнение Фика, однако граничные условия часто являются достаточно произвольными и не связанными с фазовой диаграммой системы. Степень их некорректности трудно проверить экспериментально, поскольку при кристаллизации из неограниченного объема расплава (а именно этот случай и является предметом многочисленных исследований), как правило, существенными оказываются процессы конвекции и объемного зародышеобразования, которые в рамках диффузионных моделей не учитываются.

Строгая постановка граничных условий вытекает из квазиравновесного характера процесса эпитаксии из жидкой фазы. Фактически концентрации компонентов в расплаве на гетерофазной границе связаны уравнением ликвидуса. Для многокомпонентных расплавов это уравнение является нелинейным, что обуславливает сложность решения диффузионной задачи. Именно по этой причине авторами работ [3, 4] в качестве граничных условий использовалось линеаризованное уравнение ликвидуса. К сожалению, такая линеаризация возможна лишь для ограниченного диапазона изменения составов жидкой и твердой фаз, что существенно сужает область применимости развитой в [3, 4] теории.

Кроме эффекта подавления конвекции, эпитаксия из ограниченного объема расплава обладает еще одним достоинством: в случае кристаллизации многокомпонентных твердых растворов она позволяет управлять распределением состава по толщине эпитаксиального слоя [5, 6]. Для описания роста многокомпонентных растворов из ограниченного объема расплава успешно используется модель, основанная на предположении о полном перемещении компонентов в расплаве и мгновенном высаживании избыточного (сверхликвидус-

ного) материала на кристаллической подложке (так называемая модель полного высаживания) [5-8]. Эта модель достаточно хорошо согласуется с экспериментом [5], однако область ее применимости до конца не выяснена.

Цель данной работы — дальнейшее развитие диффузионной модели применительно к случаю кристаллизации твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ из ограниченного объема расплава. В качестве граничных условий нами использовано точное нелинейное уравнение ликвидуса. Результаты, полученные по диффузионной модели, сравниваются с аналогичными результатами, полученными с помощью модели полного высаживания. Такое сравнение позволяет оценить область применимости последней модели и определить источники присущей ей погрешности.

1. Модели эпитаксиального роста

В этом разделе мы кратко сформулируем математическую постановку задачи, используемую в двух моделях эпитаксиального роста: диффузионной модели и модели полного высаживания.

Д и ф ф у з и о н н а я м о д е л ь. Рассмотрим эпитаксиальную кристаллизацию твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ из ограниченного объема расплава (рис. 1). При температурах выращивания, обычно используемых на практике, расплав представляет собой разбавленный раствор алюминия и мышьяка в галлиевом растворителе. Если толщина расплава h мала, так что процессы конвекции не играют существенной роли, то перенос растворенного вещества в расплаве описывается обычными диффузионными уравнениями [9]

$$\frac{\partial x_{Al}^l}{\partial t} = D_{Al} \frac{\partial^2 x_{Al}^l}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial x_{As}^l}{\partial t} = D_{As} \frac{\partial^2 x_{As}^l}{\partial z^2}, \quad (1)$$

где x_{Al}^l , x_{As}^l — атомные концентрации алюминия и мышьяка в расплаве; D_{Al} , D_{As} — их коэффициенты диффузии в галлиевом растворителе.

Систему уравнений (1) необходимо дополнить граничными условиями: при $z = h$

$$D_{Al} \frac{\partial x_{Al}^l}{\partial x} = 0, \quad D_{As} \frac{\partial x_{As}^l}{\partial z} = 0, \quad (2)$$

при $z = 0$

$$x_{As}^l = x_{As}^0(T) \frac{k(T)}{k(T) + x_{Al}^l}, \quad (3)$$

$$D_{Al} [0.5x - \omega x_{Al}^l]^{-1} \frac{\partial x_{Al}^l}{\partial z} = D_{As} [0.5 - x_{As}^l]^{-1} \frac{\partial x_{As}^l}{\partial z}, \quad (4)$$

где

$$x = \frac{x_{Al}^l}{k(T) + x_{Al}^l}, \quad (5)$$

$\omega = \rho^l M^s / 2\rho^s M^l$; ρ^l , M^l , ρ^s , M^s — соответственно плотность и молекулярный вес жидкой и твердой фаз, в общем случае зависящие от их состава. Условия (2) означают отсутствие переноса растворенного вещества через непроницаемую границу $z = h$. Условие (3) представляет собой уравнение ликвидуса, связывающее концентрацию алюминия и мышьяка в расплаве на границе с кристаллизующимся слоем твердого раствора ($z = 0$). Входящие в (3) величины $k(T)$ и $x_{As}^0(T)$ являются соответственно отношением констант равновесия реакций образования арсенида алюминия и арсенида галлия и растворимости мышьяка в галлии. Эти величины являются функциями текущей температуры эпитаксиального процесса T . Условие (4) описывает стехиометрическое вхождение алюминия и мышьяка из расплава в твердую фазу, соответствующее мольной доле x арсенида алюминия в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$, равновесном жидкой фазе. Состав твердого раствора x связан с концентрацией алюминия на границе расплава ($z = 0$) уравнением солидуса (5).

Пусть эпитаксиальный рост твердого раствора обусловлен принудительным охлаждением расплава со скоростью $v_T = dT/dt$. Исходные концентрации алюминия и мышьяка в расплаве (в момент времени $t=0$) соответствуют заданному составу x_0 твердого раствора при начальной температуре эпитаксии T_0

$$x_{Al}^0 = \frac{k(T_0)x_0}{1-x_0}, \quad x_{As}^0 = x_{As}^u(T_0)(1-x_0). \quad (6)$$

Решая систему уравнений (1) с граничными условиями (2)–(5) и начальными условиями (6), можно определить в каждый момент времени $t > 0$ распределение концентраций алюминия и мышьяка по толщине расплава. Зная эти распределения, легко рассчитать скорость роста эпитаксиального слоя

$$v(t) = \frac{-\omega D_{As}}{x_{As}^s - \omega x_{As}^l} \frac{\partial x_{As}^l}{\partial t}(0), \quad (7)$$

где $x_{As}^s = 0.5$ — атомная концентрация мышьяка в твердом растворе. Толщина слоя твердого раствора d , выросшего к моменту времени t , определяется путем интегрирования скорости роста по времени в интервале $[0, t]$. Состав твердого раствора на границе с расплавом связан с граничной концентрацией алюминия $x_{Al}^l(0)$ соотношением (5).

Модель полного высаживания. В этой модели мы оперируем средними по объему расплава концентрациями алюминия и мышьяка (\bar{x}_{Al}^l и \bar{x}_{As}^l), считая, что вследствие квазиравновесного характера процесса эпитаксии эти концентрации связаны между собой уравнением ликвидуса

$$\bar{x}_{As}^l = \frac{x_{As}^0(T)k(T)}{k(T) + \bar{x}_{Al}^l}. \quad (8)$$

Поэтому в модели полного высаживания достаточно рассмотреть динамику изменения концентрации одного из компонентов в расплаве, например алюминия. Уравнение, описывающее изменение \bar{x}_{Al}^l в процессе эпитаксиального роста, может быть получено на основе баланса массы растворенного вещества в твердой и жидкой фазах и уравнения (8)

$$\frac{d\bar{x}_{Al}^l}{dt} = v_T \frac{\partial \bar{x}_{As}^l}{\partial T} \left(\frac{x_{As}^s - \bar{x}_{As}^l}{0.5x - \omega \bar{x}_{Al}^l} - \frac{\partial \bar{x}_{As}^l}{\partial \bar{x}_{Al}^l} \right)^{-1}. \quad (9)$$

Частные производные $\partial \bar{x}_{As}^l / \partial T$ и $\partial \bar{x}_{As}^l / \partial \bar{x}_{Al}^l$ в (9) вычисляются с помощью соотношения (8). Скорость роста эпитаксиального слоя также определяется на основе баланса масс

$$v(t) = - \frac{\omega h}{x_{As}^s - \omega \bar{x}_{As}^l} \frac{d\bar{x}_{As}^l}{dt}, \quad (10)$$

а состав кристаллизующегося твердого раствора в каждый момент времени связан со средней концентрацией алюминия в расплаве уравнением солидуса

$$x = \frac{\bar{x}_{Al}^l}{k(T) + \bar{x}_{Al}^l}. \quad (11)$$

Толщина выросшего слоя по-прежнему определяется интегралом по времени от скорости роста.

2. Результаты расчетов

Поставленная в разделе 1 диффузионная задача (1)–(6) решалась численно для различных начальных значений состава твердого раствора x_0 , равновесного с жидкой фазой. Температурные зависимости растворимости мышьяка $x_{As}^0(T)$

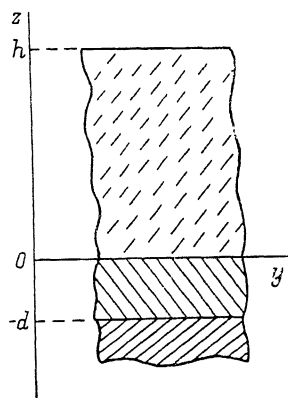


Рис. 1. Схема жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема расплава.

h — толщина расплава, d — толщина эпитаксиального слоя.

и отношения констант равновесия $k(T)$ аппроксимировались в соответствии с данными работы [5]

$$x_{As}^0(T) = 3600 \exp(-12930/T), \quad k(T) = 2.614 \exp(-6800/T). \quad (12)$$

Значение коэффициента диффузии мышьяка определялось на основе экспериментов работы [10]

$$D_{As}(T) = 7.72 \cdot 10^{-4} \exp(-4120/T). \quad (13)$$

При проведении расчетов коэффициент диффузии алюминия, согласно данным [6], принимался равным коэффициенту диффузии мышьяка. Скорость роста эпитаксиального слоя рассчитывалась при постоянном значении $\omega = 1.15$.

Для решения диффузионной задачи использовалась неявная разностная схема [11]. Разностная задача решалась методом матричной прогонки, обеспечивающим устойчивость разностной схемы при любых начальных данных.

С целью сравнения диффузионной модели и модели полного высаживания для тех же начальных значений состава x_0 решалось дифференциальное урав-

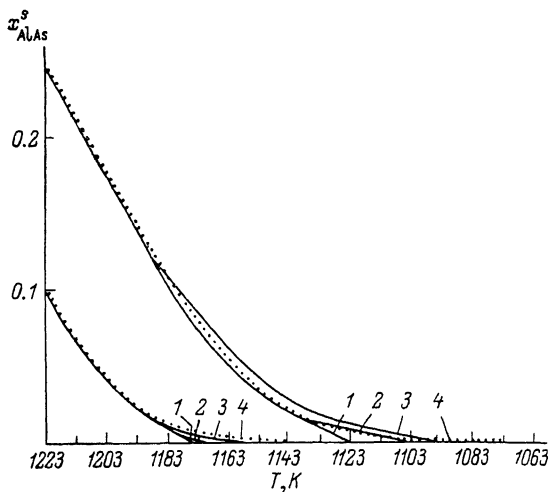


Рис. 2. Зависимости состава x кристаллизующегося твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ от текущей температуры эпитаксиального процесса T для начальных составов $x_0=0.1$ и 0.25 при скоростях охлаждения 0.1 (1), 0.5 (2) и 2 К/мин (3).

4 — по модели полного высаживания.

Рис. 3. Зависимости толщины выросшего эпитаксиального слоя от текущей температуры для начальных составов твердой фазы $x_0=0.25$ (а) и 0.1 (б).

1—3 рассчитаны по диффузионной модели при скоростях охлаждения 0.1 , 0.5 и 2 К/мин соответственно; 4 — по модели полного высаживания.

нение (10). Численное интегрирование (10) производилось методом Рунге—Кутты с шагом, обеспечивающим относительную точность расчетов $\sim 10^{-4}$. Результаты расчетов, полученные в той и другой модели, представлены на рис. 2—4.

Зависимости состава x кристаллизующегося твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ от текущей температуры эпитаксиального процесса T оказываются практически одинаковыми в диффузионной модели и модели полного высаживания.¹ Про-

¹ Здесь и в дальнейшем обе модели эпитаксиального роста сравниваются при временах выращивания, значительно превышающих время установления переходных процессов в расплаве, поскольку модель полного высаживания эти процессы не учитывает.

цессы диффузии компонентов, растворенных в расплаве, сказываются лишь при достаточно высоких скоростях охлаждения v_T и для малых исходных концентраций алюминия в жидкой фазе (рис. 2). Аналогичная ситуация наблюдается для зависимостей толщины выросшего эпитаксиального слоя от текущей температуры (рис. 3). Различие используемых моделей роста приводит к расхождению расчетных зависимостей $x(T)$ и $d(T)$ не более чем на 10 % в практически важном интервале изменения скорости охлаждения $v_T=0.1-2$ К/мин.

Величиной, гораздо более чувствительной к принятой модели роста и несущей большую информацию о физических процессах, протекающих в расплаве, является скорость роста эпитаксиального слоя. На рис. 4 представлены расчетные зависимости нормированной скорости роста от текущей температуры T для различных начальных составов твердого раствора. Отметим следующие

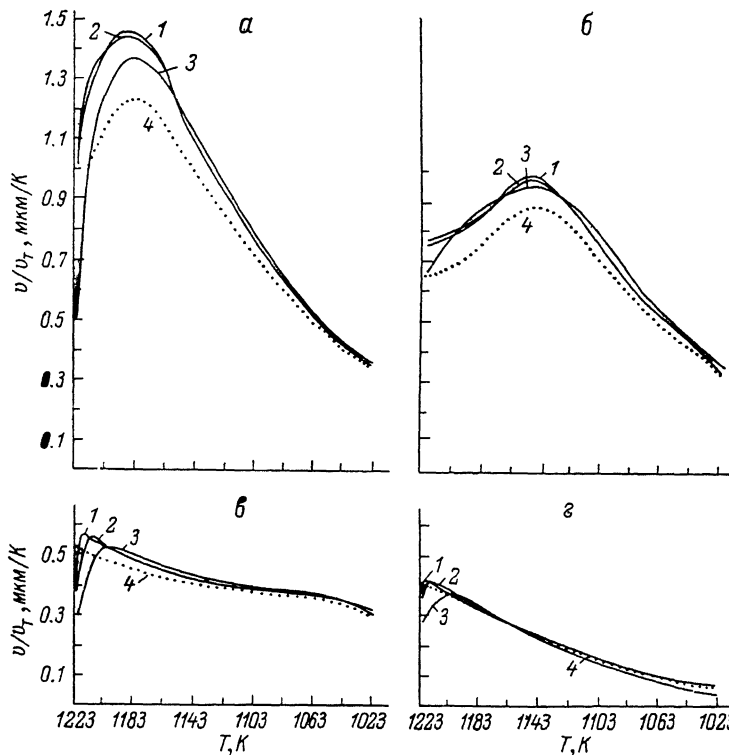


Рис. 4. Зависимости нормированной скорости роста $v(T)/v_T$ от текущей температуры T для начальных составов твердой фазы $x_0=0.1$ (а), 0.25 (б), 0.5 (в) и 0.8 (г).

1—3 рассчитаны по диффузионной модели при скоростях охлаждения 0.1, 0.5 и 2 К/мин соответственно; 4 — по модели полного высаживания.

особенности этих зависимостей. Во-первых, для малого содержания алюминия в исходной жидкой фазе ($x_0=0.1, 0.25$) зависимость v/v_T имеет вид кривой с максимумом, в то время как для больших составов ($x_0=0.5, 0.8$) величина v/v_T монотонно убывает с уменьшением температуры. Во-вторых, модель полного высаживания дает заниженные по сравнению с диффузионной моделью значения скорости роста, причем различие возрастает с уменьшением начального содержания алюминия в расплаве. В целом расхождение данных по скорости роста эпитаксиального слоя, полученное с помощью этих двух моделей, не превышает 20 %.

Отметим, что на начальных участках зависимостей $v(T)/v_T$, рассчитанных в диффузионной модели, ясно прослеживается наличие переходных процессов в расплаве. Время установления переходных процессов τ хорошо соответствует оценке $\tau \sim h^2/D_{As}$. При $t \geq \tau$ рост эпитаксиального слоя происходит в квазистационарном режиме.

Из рис. 2—4 видно, что расхождение данных, полученных с помощью диффузионной модели и модели полного высаживания, носит систематический характер и не связано с переходными диффузионными процессами, протекающими в жидкой фазе. Чтобы объяснить эти расхождения, рассмотрим распределения компонентов в расплаве в некоторый момент времени $t \geq \tau$ (τ — время установления переходных процессов). Качественно эти распределения изображены на рис. 5. Основной их особенностью является уменьшение концентрации алюминия вблизи подложки относительно ее среднего значения по толщине расплава: $x'_{Al}(0) < \bar{x}'_{Al}$. Это означает, что в соответствии с уравнением ликвидуса (4) величина $x'_{As}(0) > \bar{x}'_{As}$, где \bar{x}'_{As} — концентрация мышьяка в расплаве, определяемая в модели полного высаживания. Основное предположение модели полного высаживания состоит в том, что \bar{x}'_{As} совпадает со средней по толщине расплава концентрацией мышьяка \bar{x}'_{As} . На [самом деле, как показывают расчеты, зависимость $x'_{As}(z)$ имеет качественный вид такой же, как и $x'_{Al}(z)$.

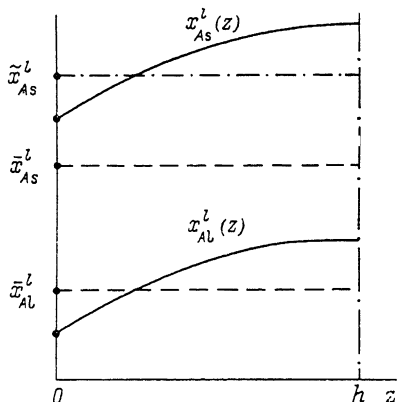


Рис. 5. Качественное распределение концентрации Al и As в ограниченном расплаве толщиной h .

Поэтому средняя по толщине концентрация мышьяка \bar{x}'_{As} оказывается больше, чем $x'_{As}(0)$ (рис. 5). Таким образом, для нашей системы величины \bar{x}'_{As} , \bar{x}'_{Al} и $x'_{As}(0)$ находятся в соотношении

$$\bar{x}'_{As} < x'_{As}(0) < \bar{x}'_{Al}. \quad (14)$$

При $v_T \rightarrow 0$ градиенты компонентов в расплаве выравниваются и $x'_{As} \rightarrow \bar{x}'_{As}$; одновременно расчетные кривые, полученные с помощью диффузионной модели и модели полного высаживания, приближаются друг к другу. Отметим, что величина $\delta = (\bar{x}'_{As} - x'_{As}) / (\bar{x}'_{As} + x'_{As})$ тем самым характеризует отличия результатов, полученных с помощью обеих моделей.

Обратимся теперь к зависимостям нормированной скорости роста $v(T)/v_T$ от текущей температуры эпитаксиального процесса. Из формулы (10) с учетом того, что $x'_As \gg x'_Al$, следует приближенное выражение для скорости роста эпитаксиального слоя

$$v(t) = -2\omega v_T h \frac{d\bar{x}'_{As}}{dT}. \quad (15)$$

Аналогичное выражение с заменой $d\bar{x}'_{Al}/dT$ на $d\bar{x}'_{As}/dT$ следует из (7), если принять во внимание очевидную связь величин $d\bar{x}'_{Al}/dT$ и $\frac{\partial x'_{As}}{\partial z}(0)$

$$\frac{d\bar{x}'_{Al}}{dT} = D_{As} h^{-1} \left[\frac{\partial x'_{Al}}{\partial z}(0) - \frac{\partial x'_{As}}{\partial z}(h) \right], \quad (16)$$

возникающую при интегрировании по объему расплава уравнения непрерывности. Оценим скорость роста эпитаксиального слоя, заменив полную производную $d\bar{x}'_{Al}/dT$ частной $\partial x'_{Al}/\partial T$ и вычислив последнюю с помощью уравнения (8)

$$v(t)/v_T \sim 2\omega h x'_Al \left\{ \frac{d}{dT} \ln x'_Al - \left(1 - \frac{x'_Al}{x'_As} \right) \frac{d}{dT} \ln k \right\}. \quad (17)$$

Из (17) видно, что нормированная скорость роста пропорциональна концентрации мышьяка x'_As . В диффузионной модели, как уже отмечалось выше, вместо x'_As в (17) фигурирует величина \bar{x}'_{As} . Таким образом, в квазиравновесных условиях скорость роста эпитаксиального слоя тем больше, чем больше средняя концентрация мышьяка в расплаве. Этот вывод физически достаточно очеви-

ден: при заданном темпе охлаждения скорость кристаллизации определяется количеством запасенного в расплаве элемента пятой группы.

Приведенные выше оценки позволяют понять особенности поведения нормированной скорости роста при уменьшении температуры. Из того факта, что $\bar{x}'_{As} < \bar{x}'_{As}$, непосредственно следует, что величина $v(T)/v_r$, рассчитанная в модели полного высаживания, оказывается заниженной по сравнению с ее значением, полученным с помощью диффузионной модели. Этот же вывод полностью переносится на толщину выросшего слоя, являющуюся интегралом от скорости роста. Кроме того, концентрация мышьяка в расплаве тем выше, чем меньше начальная концентрация алюминия. Следовательно, величина $v(T)/v_r$ должна расти с уменьшением x_0 , что действительно имеет место (рис. 4). Наконец, чем больше скорость роста эпитаксиального слоя, тем больше происходит обеднение расплава алюминием (преимущественно у границы с подложкой), тем больший устанавливается градиент концентрации алюминия и тем большей наблюдается расхождение величин \bar{x}'_{As} и \bar{x}'_{As} (рис. 5). Поэтому погрешность модели полного высаживания оказывается максимальной при малом начальном содержании алюминия в расплаве, что хорошо видно из рис. 2—4. Обеднение расплава алюминием в процессе роста сказывается также на виде зависимости $v(T)/v_r$. При сильном обеднении ($x_0 = 0.1, 0.25$) концентрация мышьяка в расплаве сначала растет в соответствии с условием ликвидуса, а затем падает из-за уменьшения растворимости $x'_{As}(T)$ при охлаждении (рис. 4, а, б). В том случае, когда обеднение алюминием сказывается слабо на скорости роста ($x_0 = 0.5, 0.8$), вид зависимости $v(T)/v_r$ целиком определяется температурной зависимостью растворимости мышьяка (рис. 4, в, г).

Заключение

Сформулируем кратко основные выводы работы.

1. Диффузионная модель и модель полного высаживания дают идентичную качественную картину процесса квазистационарного эпитаксиального роста из ограниченного объема раствора—расплава в условиях принудительного охлаждения.

2. Квазистационарный режим эпитаксиального роста реализуется при скоростях охлаждения v_r и толщинах расплава h , таких что $v_r h^2 \ll D_{As} \Delta T$, где ΔT — выбранный интервал охлаждения.

3. Модель полного высаживания дает систематическую погрешность (в сторону занижения скорости квазистационарного роста) тем большую, чем меньше исходное содержание в расплаве алюминия.

4. Вид зависимости скорости роста эпитаксиального слоя от текущей температуры процесса в значительной степени определяется динамикой обеднения расплава алюминием.

Сделанные выводы базируются на конкретных расчетах, выполненных для хорошо изученной системы твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$. В то же время отмеченные особенности являются общими для широкого класса систем, жидкая фаза которых представляет собой разбавленный раствор компонентов, а твердая — идеальный раствор бинарных соединений (в качестве примера назовем системы твердых растворов $Al_xGa_{1-x}P$ и $Al_xGa_{1-x}Sb$). Отметим также, что данная работа касалась прежде всего квазистационарного режима роста. В то же время особый интерес представляет эпитаксиальная кристаллизация в режиме переходных диффузионных процессов. В этом случае появляется возможность определения коэффициентов диффузии компонентов в расплаве в отсутствие конвекции. Кроме того, резкое уменьшение скорости эпитаксиального роста в режиме переходных диффузионных процессов может оказаться полезным при выращивании сверхтонких полупроводниковых слоев.

Литература

- [1] Crossley I., Small M. B. J. Cryst. Growth, 1972, v. 15, N 3, p. 268—274.
- [2] Ijuin H., Gonda S. J. Cryst. Growth, 1976, v. 33, N 2, p. 215—222.
- [3] De Cremoux B. Inst. Phys. Conf. Ser., 1979, N 45, p. 52—60.
- [4] Feng M., Cook L. W., Tashima M. M. J. Electron. Mat., 1980, v. 9, N 2, p. 241—249.

- [5] Елюзин В. А., Карпов С. Ю., Портной Е. Л. Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, № 11, с. 629—633.
- [6] Карпов С. Ю., Мильевидский М. Г., Никишин С. А. Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, № 14, с. 883—887.
- [7] Романенко В. Н. Управление составом полупроводниковых кристаллов. М.: Металлургия, 1976. 368 с.
- [8] Вигдорович В. Н., Селин А. А., Шутков С. Г. Теоретические основы химической технологии, 1981, т. 15, № 6, с. 926—931.
- [9] Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
- [10] Никишин С. А. ЖТФ, 1983, т. 53, № 3, с. 538—544.
- [11] Мажорова О. С., Попов Ю. П., Похилко В. И. Препринт № 46 Ин-та прикладной математики АН СССР. М., 1985. 28 с.

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

Поступило в Редакцию
26 сентября 1986 г.