

06;12

О выращивании периодических структур $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ методом жидкофазной эпитаксии

© С.В. Клецкий

Институт физики полупроводников НАНУ,
252028 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 30 января 1996 г. В окончательной редакции 28 мая 1996 г.)

В рамках модели регулярных ассоциированных растворов описана методика расчета фазовых равновесий в теллуровом углу фазовой диаграммы тройной системы Mn-Hg-Te . Путем численного решения нелинейной обратной задачи Стефана определены начальные концентрации нестехиометрических растворов-расплавов и температурные режимы их охлаждения для управляемого выращивания методом жидкофазной эпитаксии неоднородных структур $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с заданной модуляцией состава по их толщине.

Ранее в [1] нами была рассмотрена задача определения температурно-концентрационных условий выращивания эпитаксиальных слоев $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с заданным профилем состава. Для расчета фазовых равновесий в тройной системе Cd-Hg-Te использовался квазибинарный разрез CdTe-HgTe диаграммы состояния этого вещества, что позволило описать кристаллизацию тройного сплава с помощью относительно простой диффузионной задачи типа Стефановского, состоящей из одного уравнения диффузии в жидкой фазе и соответствующих краевых условий на подвижной и неподвижной границах. Определение всех неизвестных величин, характеризующих подвижную межфазную границу, сводилось к численному решению одного трансцендентного уравнения, представляющего собой конечно-разностный аналог условия равенства диффузионных потоков Стефановского.

Описание фазовых равновесий в тройной системе Mn-Hg-Te значительно сложнее [2–4] и не позволяет формально перенести подход [1] на случай жидкофазной эпитаксии из нестехиометрического расплава $(\text{Hg}_{1-z}\text{Mn}_z)_{1-y}\text{Te}_y$. Невысокая точность некоторых экспериментальных методик (в первую очередь дифференциального термического анализа), существование метастабильных состояний расплава, интенсивная диффузия кадмия из подложек при температурах выращивания и некоторые другие факторы значительно затрудняют построение "точной" фазовой диаграммы этого вещества. Выращивание неоднородных пленок $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, пригодных для изготовления ИК фотоприемников, обычно осуществляется методом жидкофазной эпитаксии из раствора-расплава с низким содержанием марганца и высоким содержанием теллура. Ранее было показано [2], что для этой области составов может быть использована модель регулярных ассоциированных растворов. При этом твердая фаза рассматривалась как простой регулярный раствор псевдокомпонентов HgTe и MnTe , а жидкая фаза $(\text{Hg}_{1-z}\text{Mn}_z)_{1-y}\text{Te}_y$ — как полностью ассоциированный раствор. Тогда уравнения фазовых равновесий для теллурового угла диаграммы состояния Mn-Hg-Te удобно представить в следующем

виде:

$$x = \frac{z(1-y)}{y} \times \exp \left[-\frac{W(1-x^2) - \Delta S_1(T_1 - T) + \beta_0 - \beta_1 x}{RT} \right], \quad (1)$$

$$T = \frac{\Delta S_2 T_2 + \alpha_0 - W x^2}{\Delta S_2 - \alpha_1 + R \ln \left[\frac{y(1-x)}{(1-y)(1-z)} \right]}. \quad (2)$$

Здесь T — абсолютная температура; ΔS_i и T_i — энтропии и температуры плавления бинарных соединений ($i = \text{HgTe}, \text{MnTe}$); R — универсальная газовая постоянная; α_i, β_i, W — подгоночные параметры. Параметры α_0 и α_i использовались для перенормировки энтропии и температуры плавления бинарного сплава HgTe , β_0 и β_i — сплава MnTe , параметр взаимодействия компонентов в твердой фазе W подбирался таким образом, чтобы обеспечивалось соответствие расчетных и экспериментальных данных по кривым ликвидуса и солидуса ($0 < x < 0.1$) для квазибинарного разреза HgTe-MnTe . Численные значения всех величин, входящих в уравнение фазовых равновесий, приведены в таблице. Более подробно методика определения этих значений и вообще методика расчета фазовых равновесий в данной системе описаны в [2] и цитированной там литературе.

Система трансцендентных уравнений (1) и (2) допускает только численное решение, например методом Гаусса–Зайделя. Однако для расчетов нестационарных процессов жидкофазной эпитаксии неоднородных твердых растворов термодинамической теории фазовых равновесий недостаточно. Рост эпитаксиального слоя определяется диффузионным подводом компонентов к подвижной межфазной границе из объема ростового раствора-расплава и изменением температуры ростовой системы. Как правило, для случая жидкофазной эпитаксии распределением температуры по толщине растущего слоя ввиду ее малости можно пренебречь. Тогда определение управляющего изменения температуры во времени $T(t)$, обеспечивающего получение неоднородных

Термодинамические параметры для расчета фазовых равновесий в системе Hg–Mn–Te

Система	Соединение	ΔS_i , Дж/моль · К	T_i , К	W , Дж/моль	α_0 , Дж/моль	α_1 , Дж/моль · К	β_0 , Дж/моль	β_1 , Дж/моль
Hg–Te	HgTe	38.5	943	–	1633	3.3	–	–
Mn–Te	MnTe	41.9	1430	–	–	–	28890	51920
HgTe–MnTe		–	–	14236	–	–	–	–

структур с требуемым профилем по их толщине $x(r)$, можно провести путем численного решения двух уравнений параболического типа, описывающих диффузию марганца и ртути в жидкой фазе,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2}, \quad t > 0, \quad h(t) < r < H, \quad i = Mn, Hg \quad (3)$$

с начальными условиями

$$h(t) = 0, \quad T(t) = T_0, \quad c_i(r, t) = c_i^0, \quad t = 0, \quad (4)$$

условиями Стефановского типа на подвижной границе

$$D_i \frac{\partial c_i}{\partial r} = (c_i^s - c_i) \frac{\partial h}{\partial t}, \quad t > 0, \quad r = h(t) \quad (5)$$

и условием отсутствия диффузионного потока на второй, неподвижной, границе

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0, \quad t > 0, \quad r = H. \quad (6)$$

Здесь $c_1 = z(1 - y)$ и $c_2 = (1 - z)(1 - y)$ — концентрации марганца и ртути в жидкой фазе соответственно; $c_1^s = 0.5x$ и $c_2^s = 0.5(1 - x)$ — то же в твердой фазе; r — координата; t — время; $h(t)$ — текущая координата подвижной межфазной границы; D — коэффициент диффузии в жидкой фазе ($D_{Hg} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{Mn} = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$); H — начальная толщина жидкофазной прослойки ($H = 0.1 \text{ см}$). Равновесные значения c_i^s и c_i на фронте кристаллизации связаны с текущей температурой уравнениями фазовой диаграммы (1), (2).

В прямой задаче Стефана $T(t)$ задана, а неизвестными являются $x, y, z, h(t)$. В обратной задаче задан требуемый профиль состава растущей твердой фазы $x(r)$, а $y, z, h(t), T(t)$ неизвестны. Прямая и обратная задачи с одним и тем же набором остальных параметров связаны таким образом, что исходные данные для одной задачи являются результатами решения для другой.

Для численного решения задачи (1)–(6) была разработана специальная модификация широко распространенного метода прогонки, основной особенностью которой является способ определения всех неизвестных величин, относящихся к подвижной межфазной границе. Следуя [5], для решения уравнений типа (3) на неравномерной эйлеровой сетке $\omega = \{\tau = j \cdot \delta t, \quad r_f^{j+1} = h, \quad r_{f+1}^{j+1}, \quad r_{f+2}^{j+1}, \quad \dots, \quad r_n^{j+1} = H\}$ интегроинтерполяционным методом строятся "наилучшие" конечно-разностные схемы (невянные монотонные

консервативные схемы второго порядка точности по координате и первого по времени). Дискретные аналоги Стефановских условий на подвижной границе записываются в виде (верхний индекс $j + 1$ опускаем)

$$D_1 \frac{\alpha_f^1 z(1 - y) + \beta_f^1 - z(1 - y)}{\Delta r_f} = [0.5x - z(1 - y)]V,$$

$$D_2 \frac{\alpha_f^2(1 - z)(1 - y) + \beta_f^2 - (1 - z)(1 - y)}{\Delta r_f} = [0.5(1 - x) - (1 - z)(1 - y)]V,$$

где $\Delta r_f = r_{f+1} - r_f$; $V = (h_f^{j+1} - h_f^j)/\delta t$; α, β — прогнанные коэффициенты [5].

Эти уравнения можно переписать в виде

$$z(1 - y) = a_1 x + b_1, \quad (1 - z)(1 - y) = a_2 x + b_2, \quad (7), (8)$$

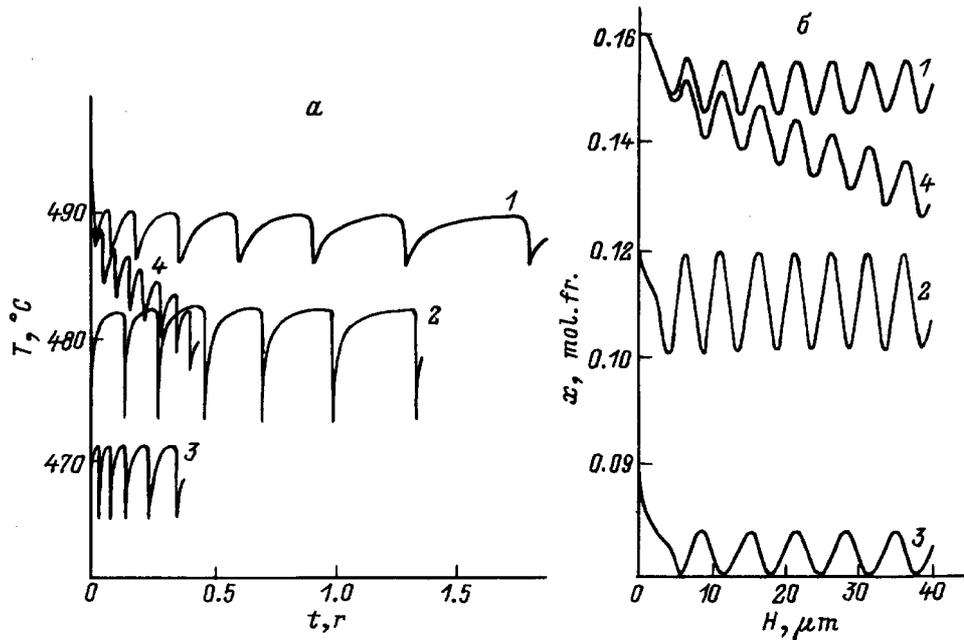
где

$$a_1 = \frac{0.5V \frac{\Delta r_f}{D_1}}{\alpha_f^1 - 1 + V \frac{\Delta r_f}{D_1}}, \quad b_1 = -\frac{\beta_f^1}{\alpha_f^1 - 1 + V \frac{\Delta r_f}{D_1}},$$

$$a_2 = -\frac{0.5V \frac{\Delta r_f}{D_2}}{\alpha_f^2 - 1 + V \frac{\Delta r_f}{D_2}}, \quad b_2 = \frac{0.5V \frac{\Delta r_f}{D_2} - \beta_f^2}{\alpha_f^2 - 1 + V \frac{\Delta r_f}{D_2}}.$$

Численное решение системы трансцендентных уравнений (1), (2), (7), (8) методом Гаусса–Зейделя позволяет определить на каждом временном шаге все неизвестные параметры, относящиеся к межфазной границе, причем при малых δt физически разумное начальное приближение известно с предыдущего шага по времени. При соответствующем подборе пространственных и временных интервалов указанная система является хорошо обусловленной и ее решение не требует применения каких-либо алгоритмов регуляризации. Расчет профилей концентрации в остальных узлах сетки проводится по обычным формулам "обратного хода" левой прогонки. Продвижение фронта фаз приводит к последовательному уменьшению общего числа узлов $N = n - f$ и изменению шага по координате $\Delta r_f = r_{f+1} - r_f$. Таким образом, на каждом временном шаге осуществляется поиск с заданной точностью необходимого набора параметров и в том числе состава растущей твердой фазы как функции координаты межфазной границы.

Тестирование метода проводилось на ряде контрольных примеров. Так, на малых временах $h(t) \sim \sqrt{t}$, и погрешность решения оценивалась путем сравнения



Изменение температуры во времени (*a*), обеспечивающее рост эпитаксиального слоя $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с заданной модуляцией состава (*b*). $x = 0.17$ (1, 4); 0.13 (2); 0.076 (3); $y = 0.8$; $z = 0.045$ (1, 4); 0.037 (2); 0.025 (3); $T = 497$ (1, 4), 488 (2), 478°C (3).

численных результатов с известным автомодельным решением для полупространства, на больших временах $h(t) \cong H$ — путем использования сеток с кратным числом узлов (принцип Рунге [5]). На каждом временном шаге контролировалось суммарное количество каждого компонента в жидкой и твердой фазах

$$M(t) = \int_0^{h(t)} c_s(r) dr + \int_{h(t)}^H c_l(r) dr = \text{const.} \quad (9)$$

После решения обратной задачи и определения искомой зависимости $T(t)$ решалась прямая задача, в которой эта зависимость использовалась в качестве известной величины при определении концентрации всех компонентов на межфазной границе. Во всех случаях рассчитанный в прямой задаче профиль состава $x(r)$ в пределах погрешности расчета совпадал с заданным профилем $x_*(r)$.

В [6] были определены температурно-концентрационные режимы эпитаксиального выращивания неоднородных слоев $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с линейными профилями состава. Ниже, на рисунке, *a* представлены температурные зависимости $T_i(t)$, обеспечивающие рост эпитаксиальных слоев с распределением состава по толщине, вида

$$x(r) = A \sin(\omega r) + Br + C, \quad (10)$$

где A , B , C , ω — заданные константы.

Эти профили состава с соответствующими номерами кривых приведены на рисунке, *b*. Небольшие начальные участки этих кривых связаны с необходимостью создания некоторого пересыщения ростового раствора,

исключающего растворение эпитаксиального слоя при периодическом повышении температуры. Легко видеть, что температурные кривые $T_i(t)$ на рисунке, *a* являются "деформированными" аналогами концентрационных профилей (рисунок, *b*). Рост участков эпитаксиального слоя с высокими значениями состава $x(r)$ сопровождается уменьшением переохлаждения, а с низкими значениями $x(r)$ — его увеличением. Это приводит к "сжатию" нижних участков кривых $T_i(t)$ и "растяжению" верхних участков. Постепенное обеднение жидкой фазы марганцем и ртутью приводит к монотонному нарастанию интервалов времени между последовательными максимумами температурных кривых. Это, впрочем, не наблюдается для кривых типа 4, поскольку обеднение расплава в этом случае компенсируется постепенным переходом в область низких температур. Этой же причиной объясняется уменьшение общего времени выращивания слоя 3 по сравнению со слоями 1 и 2. Приведенные результаты, конечно, не претендуют на исчерпывающее описание проблемы, а лишь демонстрируют возможности подхода.

Таким образом, математическое моделирование жидкофазной эпитаксии полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ позволяет определить начальные составы ростовых растворов, необходимую степень их пересыщения и закон изменения температуры ростовой ячейки во времени для выращивания неоднородных структур с заданной модуляцией состава. Данный подход легко обобщается на случаи роста монокристаллов, жидкофазной и электрожидкостной эпитаксии других многокомпонентных систем.

Список литературы

- [1] Жовнир Г.И., Клецкий С.В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2247–2250.
- [2] Жовнир Г.И., Клецкий С.В., Сочинский Н.В., Фрасуняк В.М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1989. Т. 25. № 7. С. 1216–1218.
- [3] Данилов М.А., Литвак А.М., Миронов К.Е. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1992. Т. 28. № 9. С. 1860–1869.
- [4] Конешова Т.И., Холина Е.Н. // Неорган. матер. 1994. Т. 30. Вып. 8. С. 1101–1102.
- [5] Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983. 616 с.
- [6] Zhovnir G.I., Kletsii S.V., Sochinskii N.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 115. N 1. P. K31–K34.