

РАСЧЕТ СКОРОСТИ РОСТА И СОСТАВА НАНОСЛОЕВ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ НА ПОДЛОЖКЕ InP С ПОМОЩЬЮ 3D-МОДЕЛИ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО РЕАКТОРА МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

А.А. Горский, аспирант, Л.Б. Берлинер, ведущий научный сотрудник,

Е.В. Титова, магистр

кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники

МИТХТ им М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: andrey.gorskiy@list.ru

Построена расчетная модель процесса выращивания эпитаксиальных изопериодических нанослоев гетероструктуры $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ на подложках InP в горизонтальном реакторе МОС-гидридной эпитаксии прямоугольного сечения с вращающимся подложкодержателем и индукционным нагревом. Установлена зависимость однородности состава и толщины нанослоев от скорости вращения подложкодержателя и смещения индуктора в двух направлениях: над реактором и вдоль газового потока.

Ключевые слова: вращение подложкодержателя, горизонтальный реактор, МОС-гидридная эпитаксия, 3D-модель, моделирование, полупроводники, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке InP , нанослоу.

Введение

Развитие электроники, в целом, и оптоэлектроники, в частности, требует совершенствования методов получения гетероструктур, что обусловлено возрастающими требованиями по мощности, долговечности, устойчивости, однородности и стабильности излучения, ширине полосы передачи информационного сигнала, уменьшению размеров, технологичности конструкции и снижению себестоимости конечного продукта. Полупроводниковые гетероструктуры на основе твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке InP используются при создании приборов силовой электроники, СВЧ-электроники, при создании линий волоконно-оптической связи, газоанализаторов и лазерных радаров. По сравнению с германием, такие гетероструктуры обладают большей подвижностью носителей заряда, меньшим темновым током и меньшим лавинным шумом, и это позволяет повысить выходные характеристики транзисторов с высокой подвижностью электронов (ТВПЭ), лавинных фотодиодов (где используются в виде лавинного слоя) и оптоэлектронных приборов ближней ИК-области.

Существует несколько основных методов получения эпитаксиальных слоев твердых растворов: хлоридно-гидридная эпитаксия, МОС-гидридная эпитаксия, жидкофазная эпитаксия и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). МОС-гидридная эпитаксия является наиболее перспективным методом, так как имеет ряд выгодных отличий: скорость роста, позволяющая выращивать квантоворазмерные слои, возможность получения эпитаксиальных слоев на большой площади, высокая производительность и меньшая по сравнению с МЛЭ стоимость оборудования, малая стоимость исходных веществ и возможность роста широкого ряда многослойных структур.

Очевидно, что для промышленного производства полупроводниковых структур необходимо находить оптимальные режимы роста. Отсюда возникает необходимость изучения физических эффектов, возникающих в процессе роста, так как они могут влиять на параметры выращенного эпитаксиального слоя. Перспективным направлением исследований является моделирование процессов, происходящих в реакторах во время роста. Модель включает в себя уравнения, описывающие тепловой, энергетический и массовый балансы реактора. Для численного решения таких сложных моделей используются программные продукты на основе методов конечных элементов (МКЭ) [1] и метода конечных объемов. В настоящее время широкое распространение получил МКЭ и программная среда, использующая этот метод – COMSOL Multiphysics [2].

Моделирование горизонтальных реакторов МОС-гидридной эпитаксии является темой множества теоретических, экспериментальных и расчетных исследований. Из-за ограничений в вычислительных ресурсах многие расчеты упрощаются и сводятся к двумерным (2D) задачам, но для получения более детальной и точной картины необходим переход к 3D-моделям. Краткое описание предыдущих исследований представлено в статье Cheng и Hsiao [3], а также Mucciato и Lovergine [4]. Кроме горизонтальных реакторов, исследуются также вертикальные реакторы МОС-гидридной эпитаксии [5, 6]. В работах по исследованию горизонтальных реакторов с прямоугольным сечением смещение парогазовой смеси осуществляется за счет наклона пьедестала или стенки реактора [3, 4, 7–11], однако в некоторых отечественных реакторах смешение осуществляется за счет вращения подложкодержателя. Моделей, учитывающих вращение в горизонтальных реакторах, в литературных источниках не обнаружено.

Целью данной работы является построение расчетных моделей в программной среде COMSOL Multiphysics [2] процессов МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальных реакторах прямоугольного сечения с вращающимся подложкодержателем и индукционным нагревом, используемых в ФГУП НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха. В качестве моделируемой системы, иллюстрирующей возможности метода, выбрана система $In_xGa_{1-x}As$ на подложке InP. Заметим, что эта система слоев актуальна, и ее исследованию посвящено множество работ [12–15].

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовались триметилиндий (TMIn, ЕТ0.035.648 ТУ), триэтилгаллий (TEGa, ЗАО «ЭЛМА-ХИМ») и арсин (AsH_3 , ТУ ЯеО.036.003). В качестве газоносителя используется водород (H_2 техн. ГОСТ 3022-80). Так как процесс проводят при температурах более $600^\circ C$ и в стократном избытке реагента V группы, то лимитирующей стадией процесса является диффузия реагентов III группы [16]. При моделировании процессов использовали параметры реального реактора, находящегося на ФГУП НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха. Моделируемая установка представляет собой горизонтальный кварцевый реактор прямоугольного сечения (1) с вращающимся графитовым подложкодержателем (2), закрепленный в стальном защитном кожухе (3) (рис. 1). На пьедестале располагаются три подложки, радиус подложкодержателя $R_p = 61$ мм, радиус подложки $R_s = 25.5$ мм. Необходимо подчеркнуть, что пьедестал расположен горизонтально, а не под наклоном к направлению газового потока. По нашим данным, ранее в литературе не описывалась модель с такой геометрией реактора.

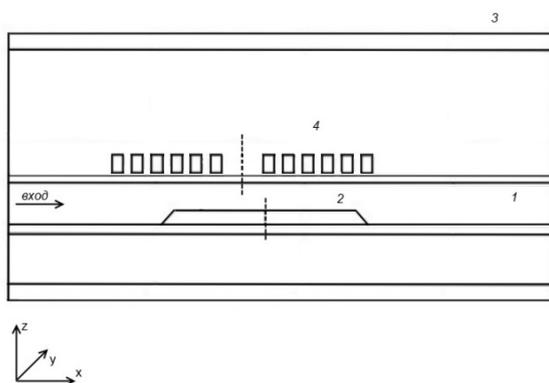


Рис. 1. Схематическое изображение сечения модели горизонтального реактора МОС-гидридной эпитаксии.

1 – реактор, 2 – подложкодержатель, 3 – защитный кожух, 4 – индуктор.

Нагрев осуществляется с помощью индуктора (4), имеющего вид колец с прямоугольным сечением. Для упрощения расчета положение оси индуктора $shift = -0.375 \cdot R_p$, зазор между

индуктором и кварцевой стенкой 2 мм. Состав выращенных слоев определяли в лаборатории ФГУП НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха методом фотолуминесцентного анализа, толщину слоя устанавливали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

3D-модель реактора разработана в программной среде COMSOL Multiphysics [9], с помощью которой можно моделировать физические процессы методом конечных элементов (МКЭ) [1]. Модель включает уравнения Навье-Стокса, уравнения конвекции, диффузии, теплопроводности и электромагнитного потенциала. В отличие от других исследований [3–11] модель учитывает теплообмен со стенками кварцевого реактора, с подложкодержателем и теплообмен со стенками защитного кожуха, причем стенки и пьедестал не считаются изотермическими. Теплофизические параметры газовой фазы (коэффициенты диффузии, вязкость, теплопроводности и теплоемкости) определяли с применением уравнений кинетической теории газов [17–19]. Необходимые для расчета потенциалы Леннарда-Джонса [18] взяты из отчета NASA [19]. Индукционный нагрев рассчитывали на основе уравнений электромагнитной теории Максвелла с помощью электромагнитного потенциала в комплексной форме. Результатом вычислительных экспериментов явилось распределение температур в газовом пространстве реактора, в кварцевом реакторе, подложкодержателе, в защитном металлическом кожухе и в неподвижном газовом объеме между кожухом и реактором. Результатом вычисления стало также распределение скоростей потоков газа-носителя (H_2), при этом связь давления, плотности и температуры газа осуществлялась на основе уравнения состояния идеального газа.

После расчета температурных и скоростных полей в установке осуществляли расчет скоростей роста и состава системы $In_xGa_{1-x}As$ на основе уравнений конвективного массопереноса TMIn, TEGa и продукта разложения в объеме газовой фазы GaH_3 . При этом концентрации реагентов на поверхности подложкодержателя полагали равными нулю, что соответствует диффузионному режиму при температурах более $600^\circ C$. В результате решения уравнений конвективного массопереноса рассчитывали потоки TMIn, TEGa, GaH_3 (моль·м⁻²) к поверхности подложкодержателя, из значений которых рассчитывали состав x (мол. доли) и скорость роста ($\text{Å} \cdot \text{мин}^{-1}$) $In_xGa_{1-x}As$. Расчеты проводили на всей поверхности подложкодержателя, имея при этом в виду, что эпитаксиальный слой как совершенная структура формируется только на подложках InP. Вращение учитывали в уравнении теплопереноса для подложкодержателя введением скорости вращения ω (рад·с⁻¹) и в уравнениях газового

потока – за счет введения условия прилипания газа к вращающейся поверхности.

Зная скорости и составы на вращающемся

подложкодержателе, рассчитывали скорости и составы на подложках по схеме, показанной на рис. 2.

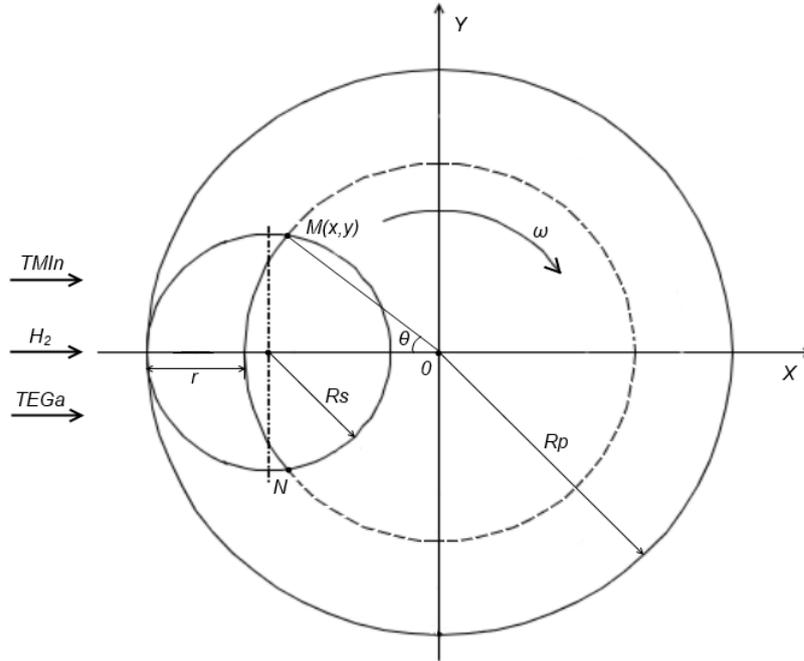


Рис. 2. Схема усреднения параметров процесса по подложке. R_s – радиус подложки, R_p – радиус пьедестала, θ – угол поворота, ω – скорость вращения пьедестала.

Формула для длины дуги MN , на которой скорости роста и составы одинаковы, выведена из геометрии:

$$L_{MN} = \frac{\pi(R_p - r) \arccos\left(\frac{x}{R_p - R_s}\right)}{180}, \quad (1)$$

где L_{MN} – длина дуги MN , r – координата продольного сечения подложки в направлении газового потока.

Рассчитывали также средние значения скорости и состава на подложке, для чего в каждой точке продольного сечения r считали скорость роста с учетом вращения:

$$A(r) = \int_0^{2\pi} A(r \cos \theta, r \sin \theta) d\theta / 2\pi. \quad (2)$$

Аналогично с учетом вращения считали состав продольного сечения.

Зная скорости и составы в сечении, вычисляли средние скорости на подложке:

$$\bar{A}(r) = \int_0^{R_s} A(r) L_{MN} dr / s, \quad (3)$$

где $s = \pi R_s^2$ – площадь подложки.

Аналогично определяли средний состав по подложке и по известным формулам – коэффициенты вариации как отношение среднеквадратичного отклонения к среднему значению в процентах.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3–5 показаны распределения скоростей роста, состава и температур на подложкодержателе в зависимости от скорости вращения и положения индуктора. При соосном положении индуктора температурная картина симметрична вне зависимости от скорости вращения; при смещенном положении индуктора температурное поле становится симметричным (рис. 3 со скоростью вращения более $0.1 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$). Скорость роста на рис. 4 со смещением редуктора (рис. 4б) равномернее по поверхности подложкодержателя, как и однородность по составу (рис. 5).

На рис. 6 показана зависимость скорости роста эпитаксиального слоя (ЭС) (рис. 6а) и состава (рис. 6б) по подложке от угла поворота θ при разных r , указанных на рисунке справа в мм, по которым вычисляли средние значения, используя формулу (3). Видно, что скорость роста, соответствующая поперечному сечению ($\theta = 90^\circ$), уменьшается.

На рис. 7–9 показано влияние скорости вращения подложкодержателя на изменение температур, составов и скоростей роста в зависимости от ω в продольном сечении подложкодержателя. Установлено (рис. 8, 9), что вращение газового потока, примыкающего к подложкодержателю, меняет диффузионные потоки реагентов и, следовательно, меняет скорости роста и составы.

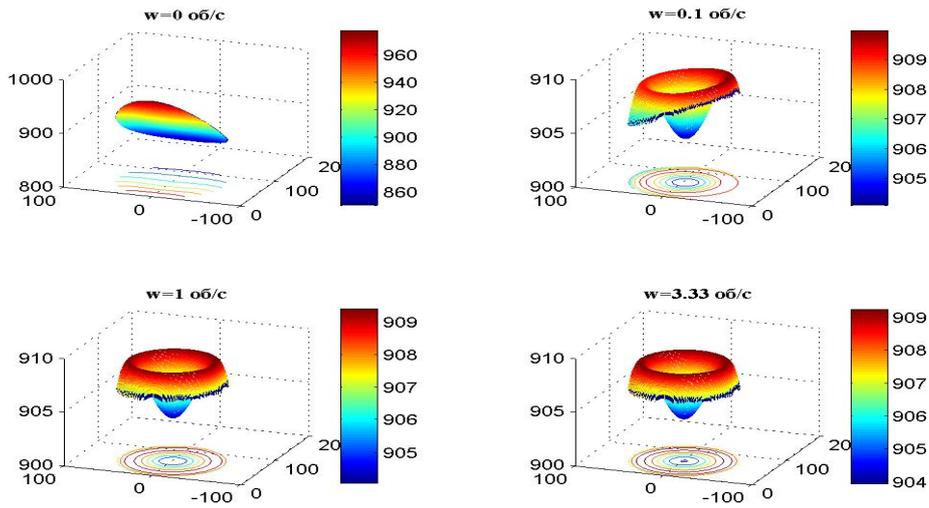


Рис. 3. Распределение температур по подложкодержателю при $\text{shift} = -0.375 \cdot R_p$ с разной скоростью.

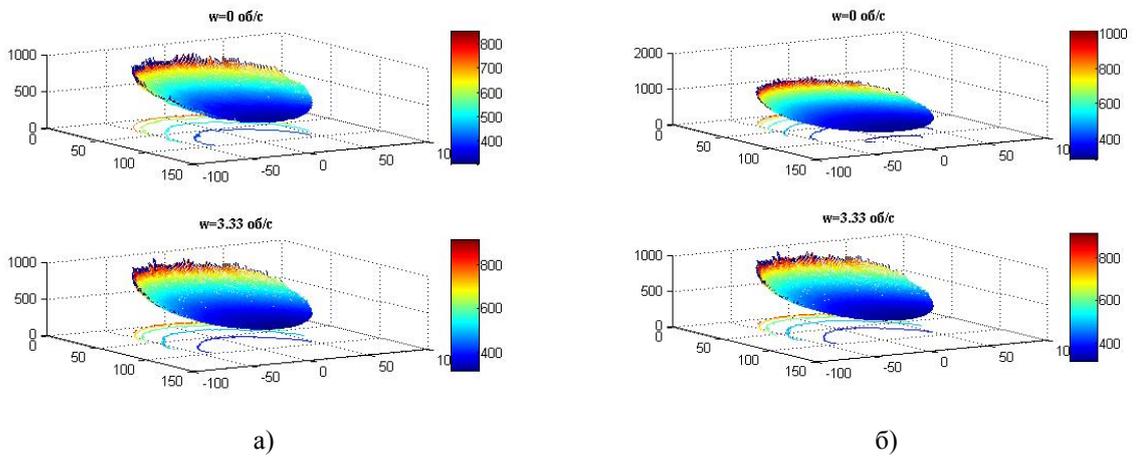


Рис. 4. Скорость роста при разном положении индуктора: а) $\text{shift} = 0$, б) $\text{shift} = -0.375 \cdot R_p$.

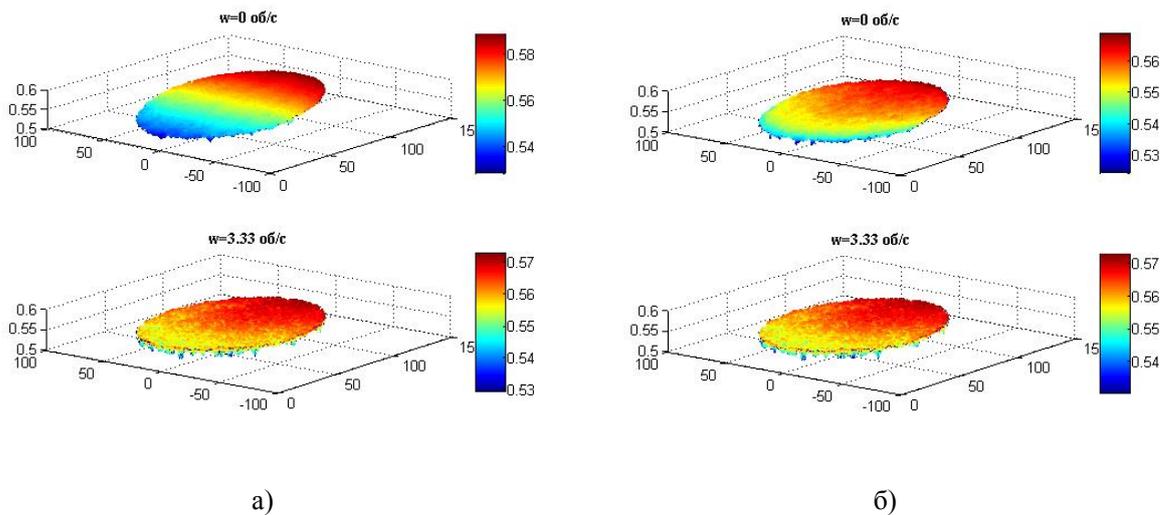


Рис. 5. Состав ЭС при разном положении индуктора: а) $\text{shift} = 0$; б) $\text{shift} = -0.375 \cdot R_p$.

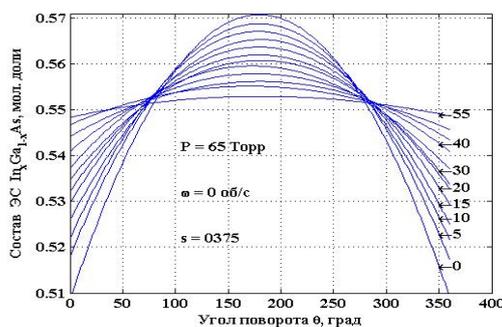
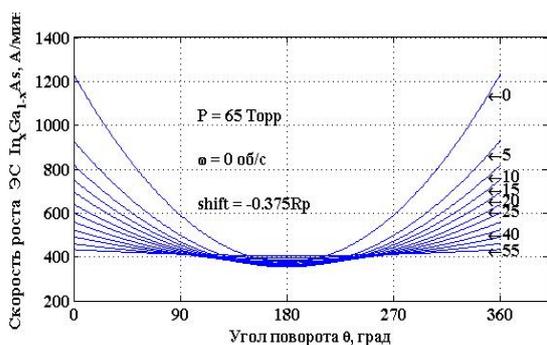


Рис. 6. Скорость роста (а) и состав (б) ЭС в зависимости от угла поворота θ при разных ω .

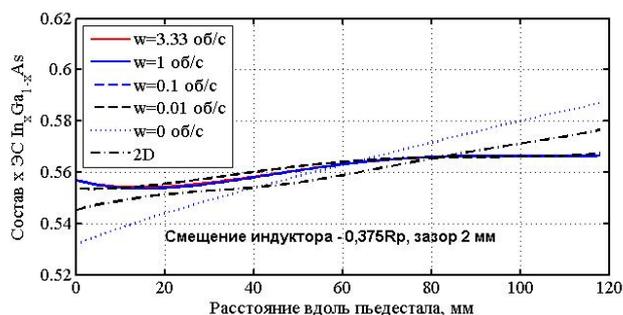
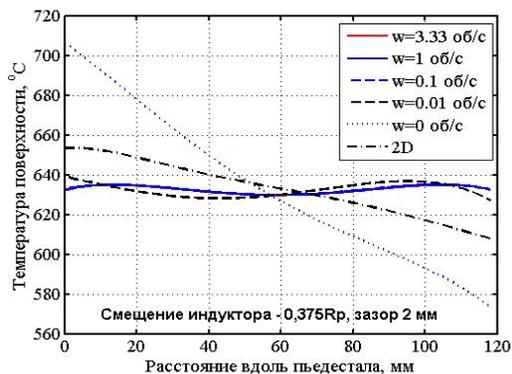


Рис. 7. Зависимость температуры (Т) от скорости вращения ω на подложкодержателе.

Рис. 8. Зависимость скорости роста ЭС от скорости вращения ω на подложкодержателе.

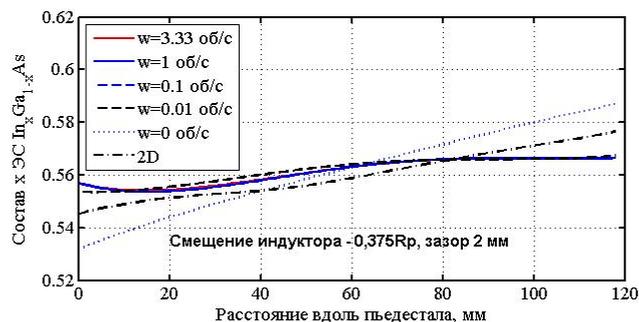


Рис. 9. Зависимость состава ЭС от скорости вращения ω на подложкодержателе.

При $\omega > 0$ (рис. 9) распределение компонентов по подложкодержателю в направлении газового потока практически одинаково. Эти зависимости обработаны полиномом третьей степени по методу наименьших квадратов. Таким образом, показано влияние вращения

газовой среды на доставку компонентов, при этом, как видно, 2D-модель дает приемлемый результат. Влияние сеточного разбиения уравнений модели на точность результатов показано на рис. 10, с уменьшением размера ячейки сетки точность расчетов увеличивается.

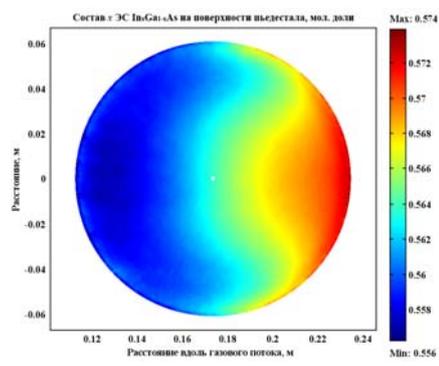
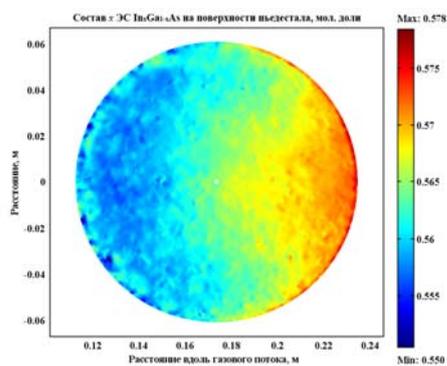


Рис. 10. Влияние размера сетки на характер распределения состава: а) сетка 2 мм; б) сетка 1 мм.

На рис. 11 представлены зависимости, полученные в результате вычислений с разной величиной сетки (точностью расчета). Видно, что для скорости роста величина сетки не так сильно влияет на параметр (рис. 11а), в отличие от состава (рис. 11б). Необходимо отметить

также, что при уменьшении размера сетки время расчета увеличивается в разы: от 7–8 ч при сетке 2 мм до 1.5–2 суток с сеткой 1 мм. Грубость сетки влияет на состав в большей степени, чем на скорость роста.

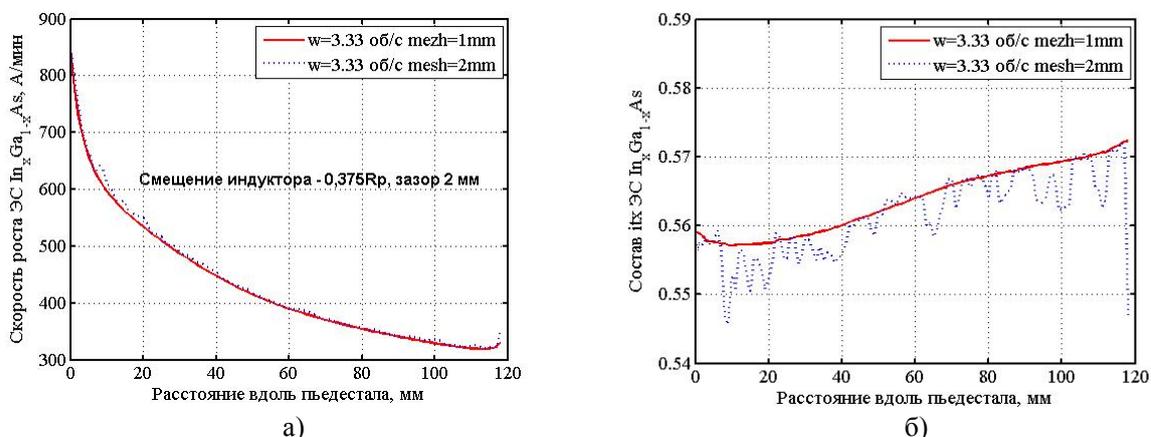


Рис. 11. Зависимость скорости роста (а) и состава (б) эпитаксиального слоя от величины сетки.

Результаты расчетов с усреднением по площади подложки представлены в табл. 1. Коэффициент вариации состава (CV_X) не превышает 0.2%, скорости роста (CV_A) – 9%, а средняя температура соответствует реальной, измеренной термопарой. По коэффициентам вариации и скоростям роста имеется полное

совпадение с экспериментом при полном отсутствии подгоночных параметров модели. Все параметры модели брали из литературных данных, как и теплофизические параметры графита, стали и кварца [17–19]. Подбирали лишь силу тока, текущего по индуктору, для соответствия средним температурам процесса.

Таблица 1. Средние значения и коэффициенты вариации по подложке с учетом усреднения по углу при вращении

ω , об/с	T_{cp} , °C	X_{cp}	CV_X, %	A_{cp} , Å/мин	CV_A, %
shift = -0.375·Rp					
0	632.994	0.5623	0.019274	442.9584	8.9663
0.01	634.675	0.56075	0.19098	445.0119	8.0817
0.1	634.7585	0.56009	0.16789	445.8092	8.0431
1	634.6831	0.56008	0.1707	445.787	8.0409
3.33	634.577	0.5601	0.17057	445.664	8.0224
3.33	634.577	0.5629	0.078452	440.1576	7.7483
	634.152	0.55837	0.0562	4.4392	5.5295

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что в программной среде COMSOL Multiphysics [2] возможно адекватное моделирование процессов МОС-гидридной эпитаксии в реакторе горизонтального типа прямоугольного сечения с вращающимся пьедесталом. При этом расчетные значения скоростей роста и состав слоев соответствует экспериментальным значениям. Показано, что для получения точных результатов необходимо разбиение реакционной поверхности не более 1 мм, при этом расчет в системе (оперативная память 24 Gb, четырехъядерный процессор частотой 2.8 GHz и SD-диск емкостью 128 Gb) занимает не менее двух суток. Исследование влияния скорости

вращения пьедестала на скорость роста и состав слоя показало, что для усреднения результатов достаточно вращение со скоростью 6 об·мин⁻¹.

Разработанная расчетная модель МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальном реакторе прямоугольного сечения позволяет рассчитывать температурные и концентрационные поля в реакторе в условиях индукционного нагрева и может быть использована для оптимизации технологического процесса и при конструировании подобных установок. Кроме того, есть возможность с небольшими изменениями использовать эту модель для МОС-гидридной эпитаксии гетероструктур других составов, что увеличивает спектр применения этой модели для практики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1975. С. 3–310.
2. <http://www.comsol.com/>
3. Cheng T.S., Hsiao M.C. Computation of three-dimensional flow and thermal fields in a model horizontal chemical vapor deposition // J. Crystal Growth. 2006. V. 293. P. 475–484.
4. Mucciato R., Lovergine N. Detailed thermal boundary conditions in the 3-D fluid-dynamic modeling of horizontal MOVPE reactors // J. Crystal Growth. 2000. V. 221. P. 758–764.
5. Han J.-H., Yoon D.-Y. 3D CFD for chemical transport profiles in a rotating disk CVD reactor // 3D Research. 2010. V. 1. P. 26–30.
6. Zhong S.Q., Ren X.M., Huang Y.Q., Wang Q., Huang H. Numerical studies on flow and thermal fields in MOCVD reactor // Sci. China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. V. 55. № 6. P. 560–566.
7. Cheng T.S., Hsiao M.C. Numerical investigations of geometric effects on flow and thermal fields in a horizontal CVD reactor // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 3097–3106.
8. Ouazzani J., Rosenberrger F. Three-dimensional modeling of horizontal chemical vapor deposition // J. Crystal Growth. 1990. V. 100. P. 545–576.
9. Ingle N.K. Reaction kinetics and transport phenomena underlying the low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of GaAs // J. Crystal Growth. 1996. V. 167. P. 543–556.
10. Salinger G. A., Shadid J.N. Analysis of gallium arsenide deposition in horizontal chemical vapor deposition reactor using massively parallel computations // J. Crystal Growth. 1999. V. 203. P. 516–533.
11. Kuan H., Su Y.K. Growth of GaAs and InGaAs by MOCVD using a tertiarybutylarsine source // Semiconductor Science Technology. 1995. V. 10. P. 540–545.
12. Jasik A., Wnuk A., Gaca J., Wójcik M., Wójcik-Jedlińska A., Muszalski J., Strupiński W. The influence of the growth rate and V/III ratio on the crystal quality of InGaAs/GaAs QW structures grown by MBE and MOCVD methods // J. Crystal Growth. 2009. V. 311. P. 4423–4432.
13. Zhao J.H., Tang X.H., Mei T., Zhang B.L., Huang G.Sh. MOCVD growth of InGaAsP/InGaAs multi-step-quantum well structure for QWIP application by using TBA and TBP in N₂ ambient // J. Crystal Growth. 2004. V. 268. P. 432–436.
14. Мармалюк А.А. Легирование GaAs в условиях МOC-гидридной эпитаксии // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2004. № 3. С. 14–18.
15. Brokaw R.S. Predicting transport properties of dilute gases // Ind. & Eng. Chem. Process Design & Development. 1969. V. 8. № 2. P. 240–253.
16. Wilke C.R., Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions // AIChE J. 1955. P. 264–270.
17. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals (I_i ; s) for the Lennard-Jones (12-6) potential // J. Chem. Physics. 1972. V. 57. P. 1100–1102.
18. Lennard-Jones J.E. On the determination of molecular fields // Proc. Roy. Soc. 1924. V. A 106. P. 463–477.
19. Svehla A.R. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures // Lewis Research Center. 1962. Technical report R-132. P. 10–120.

CALCULATION OF GROWTH RATES AND COMPOSITIONS OF NANOLAYERS $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ON A InP SUBSTRATE USING A 3D MODEL OF A HORIZONTAL MOVPE REACTOR

A.A. Gorskiy[@], L.B. Berliner, E.V. Titova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: andrey.gorskiy@list.ru

A three-dimensional (3D) detailed heat, mass and momentum transfer model was constructed to describe the thermal behavior, fluid dynamics and the diffusion in a horizontal metal-organic vapor-phase epitaxy (MOVPE) reactor with a rectangular section and a rotated substrate keeper with inductive heating used for numerical studying to obtain optimum conditions for the growth process and to calculate the growth rate and the composition of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ nanolayers.

Key words: rotating substrate keeper, horizontal reactor, MOCVD, MOVPE, 3D model, numerical studying, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$, nanolayers.