

Мікросистеми та фізична електроніка

УДК 621.315.592

DOI: [10.20535/2523-4455.2019.24.1.160164](https://doi.org/10.20535/2523-4455.2019.24.1.160164)

Моделирование явления инверсии градиента профиля алюминия при жидкофазной эпитаксии гетероструктур GaAl(P,As,Sb)

Домбругов М. Р., к.т.н., ORCID [0000-0001-8572-9762](https://orcid.org/0000-0001-8572-9762)
e-mail mido@kpi.ua

Кафедра микроэлектроники <http://me.kpi.ua>
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»
Киев, Украина

Анотация—Исследуется явление инверсии градиента профиля алюминия в пленках Ga-Al-Nm (Nm=P, As, Sb), наблюдаемое при жидкофазной эпитаксии методом принудительного охлаждения.

Эпитаксия моделируется в приближении Пфанна. Жидкая фаза рассматривается как разбавленный квазирегулярный раствор, а твердая фаза – как идеальный раствор.

Показано существование инверсной кривой, связывающей температуру с определенным содержанием алюминия в твердой фазе. Если при охлаждении фигуративная точка ростового раствора пересекает инверсную кривую, происходит инверсия градиента профиля алюминия: эпитаксиальная пленка, прежде нарастающая с уменьшением содержания алюминия, в дальнейшем растет с его увеличением.

Установлены соотношения между видом инверсной кривой и параметрами фазовой диаграммы. Показана принципиальная возможность выращивания в ходе единого технологического процесса планарных гетероструктур Ga-Al-P и Ga-Al-As (но не Ga-Al-Sb), пригодных для изготовления микроэлектронных волноводных устройств.

Библ. 22, рис. 9, табл. 1.

Ключевые слова — жидкофазная эпитаксия; принудительное охлаждение; твердые растворы A^3B^5 ; Ga-Al-P; Ga-Al-As; Ga-Al-Sb; инверсная кривая; планарные волноводные структуры.

I. ВВЕДЕНИЕ

Цель данной работы – исследование причин и закономерностей наблюдавшегося в [1]-[4] явления инверсии градиента профиля алюминия в эпитаксиальных пленках твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xNm$, где Nm – неметалл или полуметалл V группы (P, As, Sb), выращиваемых методом принудительного охлаждения ростового раствора-расплава, обогащенного галлием.

Хотя в последние годы получили распространение также и иные методы получения полупроводниковых гетероструктур, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия или осаждение металлорганических соединений из газовой фазы, жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) остается популярным методом получения III-V полупроводниковых пленок [5]-[13], и в этом смысле исследование явления, общего для целой группы материалов, представляет несомненный интерес.

II. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

При моделировании процесса жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) многокомпонентных систем методом принудительного охлаждения ростового раствора-расплава использовалось приближение Пфанна [14]:

- Задача одномерная, т.е. линейные размеры растущей пленки многократно превосходят ее толщину. Эпитаксиальная пленка растет послойно по механизму Франка – ван дер Мерве [15].
- Диффузия в твердой фазе «заморожена», затвердевшие слои более не перемешиваются.
- Несущественно, по какой программе осуществляется понижение температуры. Оно настолько медленное (на практике – 2...20 К/мин), что скорость диффузии в жидкой фазе многократно превышает скорость роста пленки (полное перемешивание).
- Степень пересыщения жидкой фазы (ростового раствора-расплава), обеспечивающая эпитаксиальный рост, настолько мала, что



концентрации компонентов в растущих слоях твердой фазы определяются равновесной диаграммой состояния (квазиравновесное приближение).

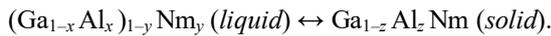
При таких условиях изменение состава жидкой фазы в процессе принудительного охлаждения описывается дифференциальными уравнениями, основанными на массовом балансе по каждому компоненту [14]:

$$\frac{dX_i}{X_i - Z_i} = \frac{dg}{1 - g}, \quad (1)$$

где i – номер компонента, X_i, Z_i – мольные доли компонентов в жидкой и твердой фазах, g – относительная доля закристаллизовавшегося вещества (т.е. отношение числа всех атомов, перешедших в твердую фазу с момента начала кристаллизации, к общему количеству атомов в системе).

Число независимых уравнений вида (1) на единицу меньше числа компонентов в рассматриваемой системе.

Фазовое равновесие в рассматриваемых трехкомпонентных системах имеет вид:



Два независимых уравнения из (1) можно записать в виде:

$$\frac{dX_{\text{Al}}}{X_{\text{Al}} - Z_{\text{Al}}} = \frac{dX_{\text{Nm}}}{X_{\text{Nm}} - Z_{\text{Nm}}}; \quad (2)$$

$$\frac{dX_{\text{Nm}}}{X_{\text{Nm}} - Z_{\text{Nm}}} = \frac{dg}{1 - g}. \quad (3)$$

Мольные доли X_i, Z_i и их дифференциалы представляются через параметры x, y, z :

$$X_{\text{Ga}} = (1-x)(1-y); \quad dX_{\text{Ga}} = -(1-y)dx - (1-x)dy;$$

$$X_{\text{Al}} = x(1-y); \quad dX_{\text{Al}} = (1-y)dx - xdy;$$

$$X_{\text{Nm}} = y; \quad dX_{\text{Nm}} = dy;$$

$$Z_{\text{Ga}} = 0,5(1-z);$$

$$Z_{\text{Al}} = 0,5z;$$

$$Z_{\text{Nm}} = 0,5.$$

При подстановке этих выражений в (2), (3) образуется система из двух дифференциальных уравнений, описывающих эволюцию состава фаз в процессе ЖФЭ из исходного раствора-расплава состава (x_0, y_0) :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{z-x}{(1-2y)(1-y)}; \quad (4)$$

$$\frac{dy}{y-0,5} = \frac{dg}{1-g} \quad (5)$$

с начальными условиями $x = x_0; y = y_0$ при $g = 0$ [16].

Для решения (4) нужно привлечь уравнения фазовых равновесий

$$T = T(x, y); \quad z = z(x, y),$$

где T – температура начала кристаллизации жидкой фазы состава $(x; y)$, а z – состав кристаллизующейся равновесной твердой фазы.

Уравнение же (5) легко решается аналитически:

$$g = \frac{y_0 - y}{0,5 - y}.$$

Относительная доля закристаллизовавшегося вещества g растет от 0 до своего максимального значения $g_{\text{max}} = 2y_0$, которое достигается, когда все атомы неметалла переходят в твердую фазу. Доля g пропорциональна толщине растущей пленки, отсчитываемой от подложки, однако удобнее оперировать величиной $h = g_{\text{max}} - g$, которая пропорциональна глубине залегания нарастающего слоя, отсчитываемой от поверхности, образующейся после окончания эпитаксиального процесса:

$$h = 2y \frac{1-2y_0}{1-2y}. \quad (6)$$

III. УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Фазовые равновесия в системах Ga-Al-P, Ga-Al-As, Ga-Al-Sb достаточно хорошо описываются моделью квазирегулярных растворов [17], [18]. Все рассматриваемые соединения кристаллизуются в одинаковой решетке типа цинковой обманки, а в каждой паре GaP–AlP, GaAs–AlAs, GaSb–AlSb кристаллические фазы имеют близкие постоянные решеток (табл. 1). С учетом этого обстоятельства твердая фаза $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{Nm}$ может рассматриваться как идеальный раствор.

В практическом плане представляет интерес случай, когда в жидкой фазе превалирует галлий, то есть когда $X_{\text{Ga}} \approx 1, X_{\text{Al}} \approx x \ll 1, X_{\text{Nm}} = y \ll 1$. Тогда, если рассматривать жидкую фазу как разбавленный квазирегулярный, а твердую фазу – как идеальный раствор, уравнения фазовых равновесий могут представляться в упрощенном виде [2], [3]:

$$y = (1-z)K(T), \quad \text{где } K(T) = k_1 \exp\left(\frac{k_2}{T}\right); \quad (7)$$

$$x = \frac{z}{1-z}L(T), \quad \text{где } L(T) = l_1 \exp\left(\frac{l_2}{T}\right). \quad (8)$$

Здесь k_1, k_2, l_1, l_2 – параметры упрощенной модели, являющиеся комбинациями значительно большего числа модельных параметров более общей модели квазирегулярных растворов.

Уравнения (7), (8) образуются из общих уравнений модели квазирегулярных растворов путем отбрасывания в них малых по x, y членов. При x, y , не превышающих $\sim 10^{-2}$, это приводит к сдвигу расчетных параметров по составу z до 0,005...0,01, а по температуре T – до 1...2 К, что сравнимо с погрешностью измерений. Погрешности быстро нарастают при



увеличении x, y : уже при значениях $\sim 10^{-1}$ отклонения могут достигать 0,03...0,10 по z и 10...30 К по T . Таким образом, область составов, где модель (7), (8) адекватно описывает фазовую диаграмму Ga-Al-Nm, следует ограничивать диапазоном порядка $x, y < 10^{-1}$, причем иметь в виду, что вблизи этих пределов особенности фазовой диаграммы отражаются только качественно.

В предположении $x, y \ll 1$ (4) и (6) упрощаются до

$$\frac{dx}{dy} = z; \quad (9)$$

$$h = 2y. \quad (10)$$

Поскольку при охлаждении ростового расплава концентрации x, y монотонно уменьшаются, то дополнительные погрешности, которые могли бы возникнуть вследствие применения упрощенных уравнений (9), (10) вместо общих (4), (6), в процессе расчетов не накапливаются.

Некоторое неудобство применения дифференциального уравнения (9) состоит в том, что для его решения нужно иметь процедуру, которая вычисляет z по известным x и y , в то время как соотношения (7), (8) дают решение обратной задачи.

В (9) можно перейти от переменных (x, y) к (T, z) , если продифференцировать (7), (8) и выразить дифференциалы dy, dx через dz, dT :

$$dy = -Kdz + (1-z)K'dT;$$

$$dx = \frac{L}{(1-z)^2}dz + \frac{z}{1-z}L'dT,$$

где

$$K'(T) = \frac{dK}{dT} = -K \frac{k_2}{T^2}; \quad L'(T) = \frac{dL}{dT} = -L \frac{l_2}{T^2}.$$

После подстановки dy, dx в (9) и его разрешения относительно $\frac{dz}{dT}$ искомое дифференциальное уравнение приобретает вид:

$$\frac{dz}{dT} = \frac{z(1-z)}{T^2} \cdot \frac{l_2L - (1-z)^2 k_2K}{L + z(1-z)^2 K} \quad (11)$$

с начальным условием $z = z_0$ при $T = T_0$.

IV. ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ В GA-AL-P. ИНВЕРСНАЯ КРИВАЯ

Для моделирования процессов ЖФЭ в Ga-Al-P были использованы уравнения фазовой диаграммы (7), (8) с модельными параметрами [2]:

$$K(T) = 2320 \exp(-14927/T);$$

$$L(T) = 0,727(-7080/T).$$

Начальные составы ростового расплава (x_0, y_0) принимались соответствующими изотерме ликвидуса $T_0 = 1500$ К и нескольким различным значениям $z_0 = 0,2; 0,4; 0,6; 0,7; 0,72; 0,74; 0,76; 0,78; 0,8; 0,82;$

0,84; 0,86; 0,88; 0,9. Результаты численного решения уравнения (11) представлены на рис. 1. Направление перемещения фигуративной точки – справа налево, в сторону уменьшения температуры.

В некоторых процессах концентрационный профиль алюминия в эпитаксиальной пленке оказывается немонотонным.

При каждой температуре T имеется «инверсный» состав, характеризующийся определенным содержанием алюминия в твердой фазе $z_{inv}(T)$. Твердые растворы с $z > z_{inv}$ кристаллизуются только с увеличением z в направлении роста, а с $z < z_{inv}$ – с уменьшением. Если при охлаждении фигуративная точка ростового раствора-расплава пересекает инверсную кривую, происходит инверсия градиента профиля алюминия: слои твердой фазы, которые до этого момента росли с уменьшением содержания алюминия, продолжают кристаллизоваться с его увеличением. Точки, в которых происходит инверсия градиента профиля алюминия, определяются из условия перемены знака производной $\frac{dz}{dT}$. Выражение для инверсной кривой получается, если приравнять (11) к нулю:

$$z_{inv}(T) = 1 - \sqrt{m \frac{L(T)}{K(T)}}, \quad (12)$$

где $m = \frac{l_2}{k_2}$ (для рассматриваемого случая Ga-Al-P $m = 0,474$).

Состав жидкой фазы на инверсной кривой определяется с помощью (7), (8):

$$x_{inv}(T) = \sqrt{\frac{K(T)L(T)}{m}} - L(T); \quad (13)$$

$$y_{inv}(T) = \sqrt{mK(T)L(T)}. \quad (14)$$

При любой температуре между ними сохраняется постоянное соотношение:

$$\frac{y_{inv} z_{inv}}{x_{inv}} = m. \quad (15)$$

Инверсия градиента профиля алюминия в твердой фазе наблюдалась экспериментально в [1], где эмпирическая зависимость $z_{inv}(T)$ в диапазоне 1173 – 1323 К аппроксимировалась полиномиально:

$$z_{inv}(T) = -2,73 + 6,3t - 2,8t^2; \quad t = \frac{T - 273}{1000}.$$

На рис. 1 нанесены обе инверсные кривые. Их согласие между собой находится в пределах точности эксперимента [1], [2].

На рис. 2 показаны перемещения фигуративных точек состава жидкой фазы на плоскости (x, y) в ходе тех же процессов ЖФЭ. Здесь же нанесена сетка изотерм $T = const$ и изоконцентрат солидуса $z = const$



согласно (7), (8), а также инверсная кривая, рассчитанная по (13), (14).

На графике $z(y)$ (рис. 3) масштаб по горизонтальной оси, согласно (10), пропорционален глубине залегания слоя в пленке, а форма самих кривых совпадает с профилем состава пленки по ее глубине. Значение при $y=0$ относится к внешней поверхности, а при y , соответствующему температуре начала кристаллизации ($T_0 = 1500$ К), – плоскости подложки.

V. ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ В Ga-Al-As

Поведение, во многом сходное с Ga-Al-P, наблюдается в системе Ga-Al-As. Параметры упрощенной модели фазовых равновесий (7), (8) составляют [3]:

$$K(T) = 3600 \exp(-12930/T);$$

$$L(T) = 2,614 \exp(-6800/T);$$

$$m = 0,526.$$

Для проведения моделирующих расчетов начальные составы ростового расплава (x_0, y_0) выбраны соответствующими изотерме ликвидуса $T_0 = 1200$ К и нескольким различным значениям $z_0 = 0,2; 0,4; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,9$. Результаты представлены на рис. 4, 5, 6. Они согласуются с расчетами [3], проведенными в переменных (x, T).

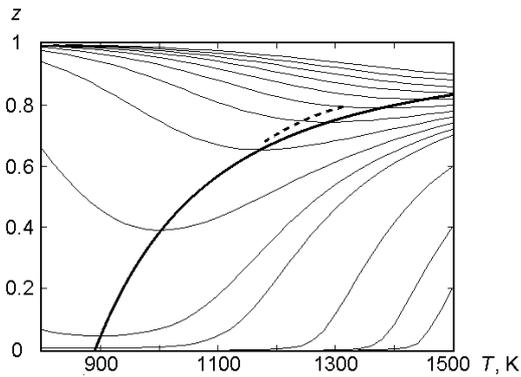


Рис. 1. Эпитаксиальный рост твердого раствора $Ga_{1-z}Al_zP$ методом принудительного охлаждения из ростового раствора-расплава, обогащенного галлием. Тонкие линии – перемещение фигуративной точки в ходе нескольких процессов ЖФЭ. Жирная линия – инверсная кривая, проходящая через экстремумы кривых $z(T)$: сплошная – расчетная, пунктирная – согласно экспериментальным данным [1]

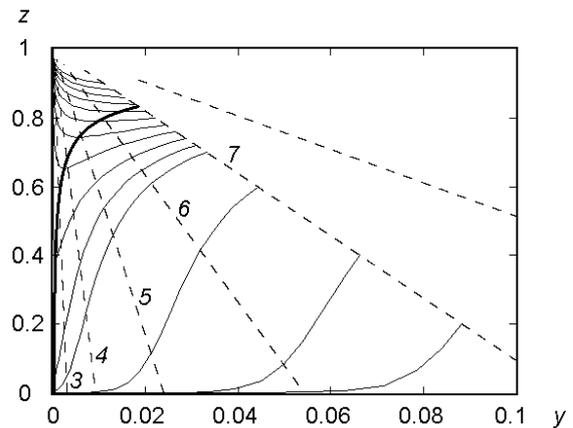


Рис. 3. Зависимость содержания алюминия z в твердой фазе от мольной доли фосфора y в жидкой фазе в ходе тех же процессов, что и на рис. 1, 2. Масштаб по горизонтали пропорционален глубине залегания слоя эпитаксиальной пленке. Тонкие сплошные линии – перемещение в фигуративной точке, жирная линия – инверсная кривая. Пунктирными линиями нанесены изотермы ликвидуса: 3; 4; 5; 6; 7; 8 – соответственно $T = 1100; 1200; 1300; 1400; 1500; 1600$ К

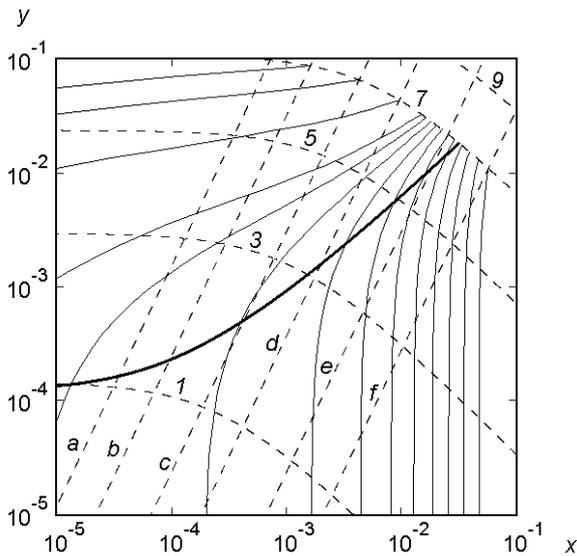


Рис. 2. Изменение состава ростового раствора-расплава $(Ga_{1-x}Al_x)_{1-y}P_y$ в ходе тех же процессов, что и на рис. 1. Тонкие сплошные линии – перемещение фигуративной точки жидкой фазы, жирная линия – инверсная кривая. Пунктирными линиями нанесена сетка изотерм ликвидуса и изоконцентрат солидуса: 1; 3; 5; 7; 9 – соответственно $T = 900; 1100; 1300; 1500; 1700$ К; a; b; c; d; e; f – соответственно $z = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$

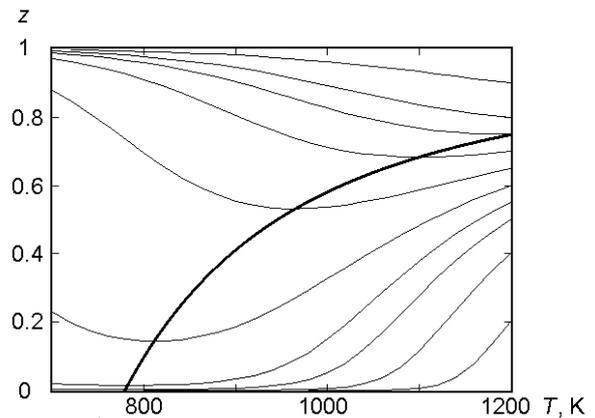


Рис. 4. Эпитаксиальный рост твердого раствора $Ga_{1-z}Al_zAs$ методом принудительного охлаждения из ростового раствора-расплава, обогащенного галлием. Тонкие линии – перемещение фигуративной точки в ходе нескольких процессов ЖФЭ. Жирная линия – расчетная инверсная кривая



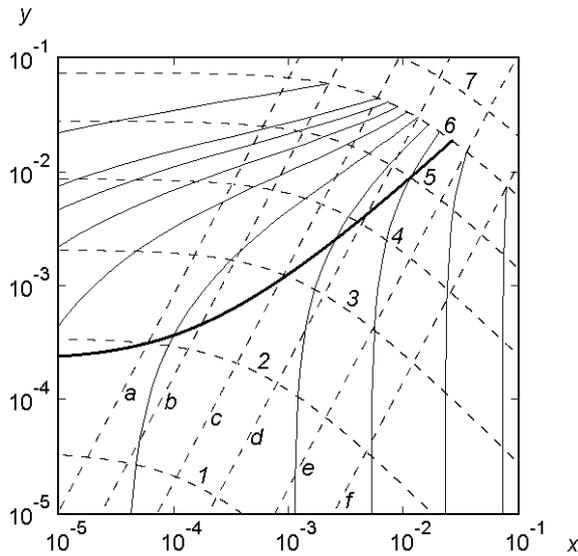


Рис. 5. Изменение состава ростового раствора-расплава $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{As}_y$ в ходе тех же процессов, что и на рис. 4. Тонкие сплошные линии – перемещение фигуративной точки жидкой фазы, жирная линия – инверсная кривая. Пунктирными линиями нанесена сетка изотерм ликвидуса и изоконцентрат солидуса: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 – соответственно $T = 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200; 1300$ K; a; b; c; d; e; f – соответственно $z = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$

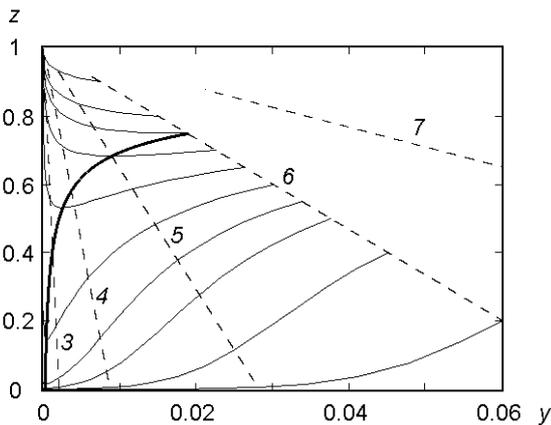


Рис. 6. Зависимость содержания алюминия z в твердой фазе от мольной доли мышьяка y в жидкой фазе в ходе тех же процессов, что и на рис. 4, 5. Масштаб по горизонтали пропорционален глубине залегания слоя в эпитаксиальной пленке. Тонкие сплошные линии – перемещение фигуративной точки, жирная линия – инверсная кривая. Пунктирными линиями нанесены изотермы ликвидуса: 3; 4; 5; 6; 7 – соответственно $T = 900; 1000; 1100; 1200; 1300$ K

VI. ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ В Ga-Al-Sb

Аналогичные расчеты проведены для системы Ga-Al-Sb. Параметры упрощенной модели фазовых равновесий (7), (8) были получены обработкой экспериментальных данных [4] и составляют:

$$K(T) = 1900 \exp(-8500/T);$$

$$L(T) = 0,638 \exp(-2300/T);$$

$$m = 0,271.$$

Начальные составы ростового расплава (x_0, y_0) выбраны соответствующими изотерме ликвидуса

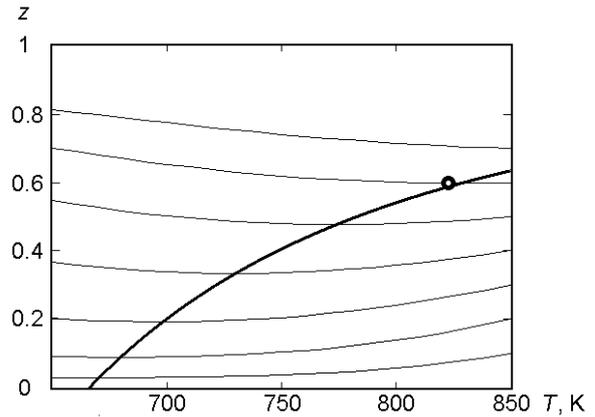


Рис. 7. Эпитаксиальный рост твердого раствора $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{Sb}$ методом принудительного охлаждения из ростового раствора-расплава, обогащенного галлием. Тонкие линии – перемещение фигуративной точки в ходе нескольких процессов ЖФЭ. Жирная линия – расчетная инверсная кривая. Круглая метка – точка на инверсной кривой согласно экспериментальным данным [4]

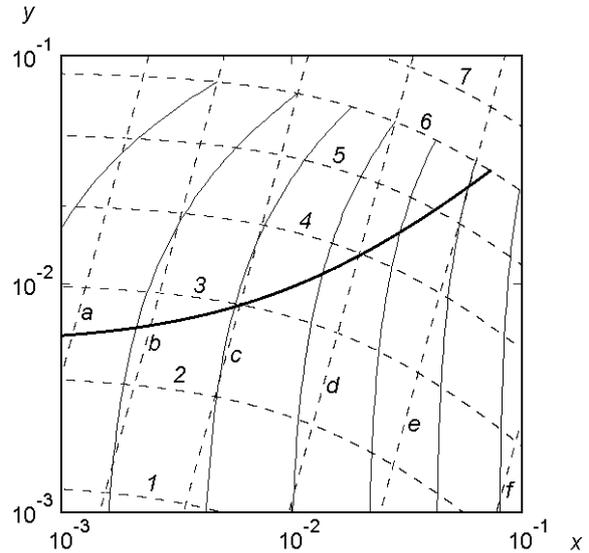


Рис. 8. Изменение состава ростового раствора-расплава $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{Sb}_y$ в ходе тех же процессов, что и на рис. 7. Тонкие сплошные линии – перемещение фигуративной точки жидкой фазы, жирная линия – инверсная кривая. Пунктирными линиями нанесена сетка изотерм ликвидуса и изоконцентрат солидуса: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 – соответственно $T = 600; 650; 700; 750; 800; 850; 900$ K; a; b; c; d; e; f – соответственно $z = 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$

$T_0 = 850$ K и нескольким различным значениям $z_0 = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$. Результаты представлены на рис. 7, 8, 9.

Инверсия градиента профиля алюминия в эпитаксиальных пленках $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{Sb}$, хотя и наблюдалась в [4] при $T = 823$ K, $z_{\text{inv}} = 0,60$, однако этот эффект в Ga-Al-Sb выражен в гораздо меньшей степени, чем в Ga-Al-P и Ga-Al-As, вследствие более низких температур поверхности ликвидуса.



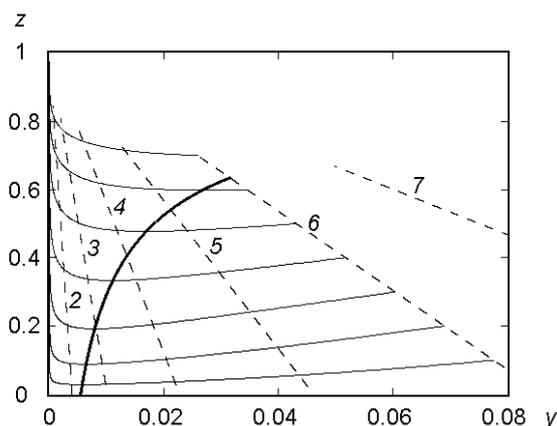


Рис. 9. Зависимость содержания алюминия z в твердой фазе от мольной доли сурьмы y в жидкой фазе в ходе тех же процессов, что и на рис. 7, 8. Масштаб по горизонтали пропорционален глубине залегания слоя в эпитаксиальной пленке. Тонкие сплошные линии – перемещение фигуративной точки, жирная линия – инверсная кривая. Пунктирными линиями нанесены изотермы ликвидуса: 2; 3; 4; 5; 6; 7 – соответственно $T = 650; 700; 750; 800; 850; 900$ К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление инверсии градиента профиля алюминия объясняется тем, что в рассматриваемом процессе возможна компенсация двух связанных между собой соотношением (15) конкурирующих факторов: уменьшения количества неметалла в жидкой фазе $X_{Nm} = y$ и увеличения коэффициента распределения алюминия $Z_{Al}/X_{Al} \approx 0.5z/x$ при охлаждении ростового раствора.

Концепция разделительной кривой может быть полезной при выборе технологических режимов ЖФЭ для получения пленок желаемого состава, применяемых для различных оптоэлектронных устройств.

Во-первых, можно добиться максимальной однородности выращиваемой пленки, если в процессе ЖФЭ траектория фигуративной точки будет включать в себя участок с нулевым градиентом z при пересечения ею инверсной кривой. Для этого следует определить температуру пересечения инверсной кривой T_i из соотношения (12) $z_{inv}(T_i) = z$, где z – желаемый состав пленки $Ga_{1-z}Al_zNm$, и задать начальную T_0 и конечную T_k температуры процесса ЖФЭ: первую – несколько выше, а вторую – ниже T_i . Иными словами, начальная фигуративная точка на рис. 1, 3 (и аналогичных рис. 4, 6 и 7, 9) должна располагаться несколько правее разделительной кривой, а конечная – левее нее. Начальный состав ростового расплава (x_0, y_0) определится по (z, T_0) уравнениями фазовой диаграммы (7), (8).

Во-вторых, напротив, в ходе единого технологического процесса возможно создание существенно неоднородных гетероструктур, содержащих промежуточный слой с экстремально низким содержанием алюминия. Вопрос практического применения

подобных структур подлежит дополнительному исследованию.

ТАБЛИЦА. 1. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ (AL, GA)(P, AS, SB) [20]

Бинарное соединение	Постоянная решетки при $T = 300$ К, Å	ВЧ диэлектрическая проницаемость ϵ_∞	Ширина запрещенной зоны E_g при $T = 300$ К, эВ
AlP	5,4635	7,4	2,48
GaP	5,4508	11,0	2,261
AlAs	5,66139	8,16	2,15
GaAs	5,65330	10,86	1,43
AlSb	6,1355	9,88	1,615
GaSb	6,09593	14,2	0,72

Так, например, для изготовления оптоэлектронных волноводных устройств [19] представляет интерес получение планарных гетероструктур, которые бы содержали в середине слой с повышенным коэффициентом преломления n , обеспечивающий полное внутреннее отражение. Вариации коэффициента преломления n по глубине пленки связаны с высокочастотной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_\infty = n^2$. Поскольку ϵ_∞ в твердых растворах $Ga_{1-z}Al_zNm$ зависит от z практически линейно [20], масштаб по вертикальной оси на рис. 3, 6, 9 пропорционален ϵ_∞ , причем ось ϵ_∞ направлена вниз, так как ϵ_∞ в $GaNm$ больше, чем в $AlNm$ (табл. 1).

Как видно из рис. 3, 6, действительно, существует достаточно широкий класс процессов, в ходе которых растут эпитаксиальные пленки $Ga_{1-z}Al_zP$ и $Ga_{1-z}Al_zAs$ со значительным градиентом диэлектрической проницаемости. Она минимальна у подложки и достигает максимума в приповерхностных слоях, возможно, прикрытых «крышечкой» снова с меньшей ϵ_∞ . Последнее утверждение неверно в отношении $Ga_{1-z}Al_zSb$ (рис. 9). В этих пленках, напротив, распределение алюминия по глубине близко к равномерному и градиент ϵ_∞ по толщине, по-видимому, слишком мал, чтобы оказывать волноводный эффект.

Аналогично, подлежит исследованию возможность получения подобным образом тонких гетерослоев с квантовой ямой [21]. Квантовая яма образуется в тонком (1...10 нм) слое полупроводника с узкой запрещенной зоной E_g , заключенном между двумя другими полупроводниками с более широкой E_g . Поскольку ширина запрещенной зоны в твердом растворе $Ga_{1-z}Al_zNm$ тем больше, чем больше z (табл. 1), вероятно, что в неоднородных эпитаксиальных пленках $Ga_{1-z}Al_zP$ и $Ga_{1-z}Al_zAs$ могут образовываться структуры с квантовой ямой.

К последнему утверждению следует относиться с осторожностью, поскольку не исключено, что при росте столь тонких пленок приближение Пфанна, положенное в основу настоящего моделирования, оказывается несостоятельным, и для расчетов следует применять не термодинамические, а статистические модели [22].

ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

- [1] V. N. Bessolov, T. T. Dedegkaev, I. I. Kryukov, Yu. P. Yakovlev, "Osobennosti kristallizatsii variznykh $Ga_{1-x}Al_xP$ struktur [Peculiarities of crystallization of graded-gap $Ga_{1-x}Al_xP$ structures]," *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, vol.49(9), pp. 1958-1961, 1979, ISSN: 0044-4642.
- [2] V. A. Elyutin, S. Yu. Karpov, S. G. Konnikov, "Zhidkostnaya epitaksiya plavnykh geteroperekhodov $Al_xGa_{1-x}P$ [Liquid epitaxy of smooth $Al_xGa_{1-x}P$ heterojunctions]," *Pisma v ZhTF*, vol. 6(1), pp. 23-25, 1980, ISSN: 0330-0116.
- [3] V. A. Elyutin, S. Yu. Karpov, E. L. Portnoi, D. N. Tretyakov, "Osobennosti vyrashchivaniya volnovodnykh geterostruktur $Al_xGa_{1-x}As$ s plavnym izmeneniem sostava [Peculiarities of growing waveguide $Al_xGa_{1-x}As$ heterostructures with a smooth composition change]," *Pisma v ZhTF*, vol. 4(11), pp. 629-633, 1978, ISSN: 0330-0116.
- [4] K. Y. Cheng, G. L. Pearson, "The Al-Ga-Sb Ternary Phase Diagram and its Application to Liquid Phase Epitaxial Growth," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124(5), pp. 753-757, 1977, DOI: [10.1149/1.2133400](https://doi.org/10.1149/1.2133400).
- [5] Zhao, X., Montgomery, K.H. & Woodall, J.M., "Layered Growth of Lattice-Mismatched $Ga_xIn_{1-x}P$ on GaP Substrates by Liquid Phase Epitaxy," *Journal of Electronic Materials*, vol. 43(4), 2014, pp. 894-901. DOI: [10.1007/s11664-013-2966-4](https://doi.org/10.1007/s11664-013-2966-4).
- [6] G. Juárez Díaz, J. Díaz-Reyes, J. Martínez-Juárez, M. Galván-Arellano, J. A. Balderas-López, "Structural characterization of $Al_xGa_{1-x}Sb$ grown by LPE," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15(5), 2012, pp. 472-479. DOI: [10.1016/j.mssp.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.03.003).
- [7] D. M. Hurtado-Castañeda, J. L. Herrera-Pérez, J. S. Arias-Cerón, C. Reyes-Betanzo, P. Rodríguez-Fragoso, J. G. Mendoza-Álvarez, "Indium gallium arsenide antimonide photodetector grown by liquid phase epitaxy: Electrical characterization and optical response," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, 2015, pp. 52-55. DOI: [10.1016/j.mssp.2014.11.023](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.11.023).
- [8] S. S. Chandvankar, A. P. Shah, A. Bhattacharya, K. S. Chandra-sekaran, B. M. Arora, "Synthesis of AlGaAs-based strained separately confined heterostructure laser diodes by low temperature liquid-phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 260(3-4), 2004, pp. 348-359. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2003.08.066](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.066).
- [9] M. Milanova, P. Vitanov, P. Terziyska, G. Popov, G. Koleva, "Structural and electrical characteristics of InGaAsN layers grown by LPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 346(1), 2012, pp. 79-82, DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2012.02.021](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.02.021).
- [10] V. Rakovics, J. Nádas, I. Réti, Cs. Dűcső, G. Battistiga, "Growth and characterization of broad spectrum infrared emitting GaInAsP/InP heterostructures," *Journal of Crystal Growth*, vol. 468, 2017, pp. 572-575, DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2016.11.123](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.123).
- [11] Y. Wang, S. Hu, W. Zhou, Y. Sun, B. Zhang, C. Wang, N. Dai, "LPE growth and optical characteristics of $GaAs_{1-x}Sb_x$ epilayer," *Journal of Crystal Growth*, vol. 463, 2017, pp. 123-127. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2017.01.040](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.01.040).
- [12] V. Donchev, M. Milanova, I. Asenova, N. Shtinkov, D. Alonso-Álvarez, A. Mellor, Y. Karmakov, S. Georgiev, N. Ekins-Daukes, "Effect of Sb in thick InGaAsSbN layers grown by liquid phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 483, 2018, pp. 140-146. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2017.11.023](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.023).
- [13] P. Capper, S. Irvine, T. Joyce, "Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials," *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pp. 309-341, Springer, 2017. DOI: [10.1007/978-3-319-48933-9_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_14).
- [14] W. G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd edition, Wiley, 1966 or Literary Licensing, 2013. ISBN: 978-1-258-79942-7.
- [15] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, "Growth of Thin Films," *Surface Science*, pp. 357-387, Springer, 2003. DOI: [10.1007/978-3-662-05179-5_14](https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5_14).
- [16] M. R. Dombrougov, G. I. Zhovnir, "Ravnovesnaya kristallizatsiya v troinykh sistemakh s kvazibinarnym razrezom [Equilibrium crystallization in ternary systems with a quasi-binary cut]," *Elektronnaya tekhnika. Seriya 6. Materialy*, 1986, no 6, pp. 37-39.
- [17] H. C. Casey, Jr., M. B. Panish, "Phase Equilibria and Heteroepitaxy," *Heterostructure Lasers. Part B. Materials and Operating Characteristics*. Academic Press, 1978. DOI: [10.1016/B978-0-12-163102-4.50009-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-163102-4.50009-9).
- [18] K. Nakajima, "Phase Diagrams and Modeling in Liquid Phase Epitaxy," *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, pp. 45-83, Wiley, 2007. DOI: [10.1002/9780470319505.ch3](https://doi.org/10.1002/9780470319505.ch3).
- [19] M. Woško, B. Paszkiewicz1, K. Tarnowski, B. Ściana1, D. Radziewicz1, W. Salejda, R. Paszkiewicz1, M. Tłaczała, "Reverse engineering of $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ structures composition by reflectance spectroscopy," *Opto-electronics review*, vol. 19(4), pp. 418-424, 2011. DOI: [10.2478/s11772-011-0038-y](https://doi.org/10.2478/s11772-011-0038-y).
- [20] S. Adachi, "III-V Ternary and Quaternary Compounds," *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pp. 725-741, Springer, 2017. DOI: [10.1007/978-3-319-48933-9_30](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_30).
- [21] V. A. Mishurnyi, F. de Anda, V. A. Elyukhin, I. C. Hernandez, "Growth of Quantum-Well Heterostructures by Liquid Phase Epitaxy," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31(1-2), 2006, pp. 1-13. DOI: [10.1080/10408430500538695](https://doi.org/10.1080/10408430500538695).
- [22] M. A. Vasilenko, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, "Formation of GaAs nanostructures by droplet epitaxy – Monte Carlo simulation," *Computational Materials Science*, vol. 102, 2015, pp. 286-292, DOI: [10.1016/j.commatsci.2015.02.032](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.032).

Надійшла до редакції 19 січня 2019 р.



УДК 621.315.592

Моделювання явища інверсії градієнта профілю алюмінію при рідиннофазній епітаксії гетероструктур GaAl(P,As,Sb)

Домбругов М. Р., к.т.н., ORCID [0000-0001-8572-9762](https://orcid.org/0000-0001-8572-9762)e-mail mido@kpi.uaКафедра мікроелектроніки <http://me.kpi.ua>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сикорського»

Київ, Україна

Анотація—В роботі досліджені причини та закономірності явища інверсії градієнта профілю алюмінію в епітаксціальних гетероструктурах Ga-Al-Nm, що вирощуються методом примусового охолодження ростового розчину-розплаву, де Nm – неметал або напівметал 5-ї групи (P, As, Sb).

Математичне моделювання процесу рідиннофазної епітаксії здійснюється в наближенні Пфанна в таких припущеннях. Задача одновимірною, епітаксціальна плівка росте пошарово за механізмом Франка – ван дер Мерве. Дифузія в твердій фазі «заморожена», затверділі шари в подальшому не переміщуються. Зниження температури настільки повільне, що швидкість дифузії в рідкій фазі значно перевищує швидкість росту плівки (повне перемішування рідкої фази). Ступінь перенасичення ростового розчину-розплаву настільки мала, що концентрації компонентів в наростаючих шарах твердої фази визначаються рівноважною діаграмою стану (квазірівноважне наближення). Зважаючи, що в рідкій фазі превалує галій, а концентрації алюмінію та фосфору, арсену чи стибію не перевищують кількох процентів, рідка фаза розглядається як розбавлений квазірегулярний розчин. Кристалічна фаза розглядається як ідеальний твердий розчин внаслідок майже тотожних кристалічних ґраток в кожній парі GaP–AlP, GaAs–AlAs, GaSb–AlSb.

Чисельні розрахунки пошарового профілю хімічного складу епітаксціальних плівок проведені для ростових процесів при кількох різних початкових складах ростового розчину-розплаву: для Ga-Al-P – від ізотерми ліквідусу 1500 К, для Ga-Al-As – від 1200 К та для Ga-Al-Sb – від 850 К. Результати представлені на графіках залежності складу твердої фази від температури кристалізації та від глибини шару плівки, а також на діаграмі переміщення фігуративної точки складу рідкої фази в ході ростового процесу. Порівняння результатів моделювання з експериментальними даними підтверджує коректність застосованої моделі.

Показано, що при кожній температурі існує так званий «інверсний» склад, що характеризується певним вмістом алюмінію в твердій фазі. Тверді розчини, де вміст алюмінію перевищує інверсний, кристалізуються надалі тільки з подальшим збільшенням алюмінію в напрямку зростання. Якщо ж вміст алюмінію в твердій фазі менше інверсного, то подальший епітаксціальний ріст відбувається зі зменшенням частки алюмінію у вирощуваній плівці. Але якщо в ході охолодження фігуративна точка ростового розчину-розплаву перетинає інверсну криву, відбувається інверсія градієнта профілю алюмінію: шари твердої фази, які до цього моменту наростали із зменшенням частки алюмінію, продовжують наростати з її збільшенням. Причиною такого явища є можлива компенсація двох пов'язаних між собою конкуруючих факторів: зменшення кількості неметалу в рідкій фазі та збільшення коефіцієнту сегрегації алюмінію при охолодженні ростового розчину. Встановлено співвідношення між формою інверсної кривої та параметрами фазової діаграми. Показана принципова можливість вирощування в ході єдиного технологічного процесу планарних гетероструктур Ga-Al-P та Ga-Al-As (але не Ga-Al-Sb), придатних для виготовлення мікроелектронних хвилеводних пристроїв.

Бібл. 22, рис. 9, табл. 1.

Ключові слова — рідиннофазна епітаксія; примусове охолодження; тверді розчини A^3B^5 ; Ga-Al-P; Ga-Al-As; Ga-Al-Sb; інверсна крива; планарні хвилеводні структури.



Simulation of the Inversion of the Aluminum Profile Gradient at Liquid Phase Epitaxy of GaAl(P, As, Sb) Heterostructures

M. R. Dombrougov, PhD, ORCID [0000-0001-8572-9762](https://orcid.org/0000-0001-8572-9762)

e-mail mido@kpi.ua

Microelectronics department <http://me.kpi.ua>

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
Kiev, Ukraine

Abstract—The inversion of the aluminum profile gradient in the epitaxial Ga-Al-Nm (Nm=P, As, Sb) heterostructures grown by the forced cooling from a liquid phase were investigated.

Simulation of the liquid phase epitaxy is carried out in the Pfann approximation in the following assumptions. The problem is one-dimensional, the epitaxial film grows in Frank–van der Merwe growth mode. The diffusion in the solid phase is frozen. The decrease in temperature is so slow that the diffusion in the liquid phase significantly exceeds the solid film growth rate. The degree of supersaturation of the liquid solution is so small that the composition of growing solid layers is determined by the equilibrium phase diagram. Given that in the liquid phase gallium predominates and the fraction of aluminum and phosphorus, arsenic or stibium do not exceed several percent, the liquid phase is considered as a dilute quasi-regular solution. The crystalline phase is considered as an ideal solid solution due to almost identical crystalline lattices in each pair GaP-AlP, GaAs-AlAs, GaSb-AlSb.

Numerical calculations are carried out for growth processes in several different initial compositions of the growth solution: for Ga-Al-P – from 1500 K liquidus isotherm, for Ga-Al-As – from 1200 K and for Ga-Al-Sb – from 850 K. The results are presented in the graphs of the solid phase composition depended of the crystallization temperature and of the film layer depth, as well as on the diagram of moving the liquid phase figurative point during the growth process. Comparison of simulation results with experimental data confirms the correctness of the applied model.

It is shown that at each temperature there is an inverse composition characterized by a certain content of aluminum in the solid phase. If, on cooling, the figurative point of the growth solution intersects the inverse curve then an inversion of the aluminum profile gradient occurs: the epitaxial film, which previously was growing with a decrease in the aluminum, increases further with its increase. The reason for such a phenomenon is the possible compensation of two interconnected competing factors when the growth solution cools: a decrease in the amount of nonmetal in the liquid phase and an increase in the aluminum segregation coefficient. The relationship between the inverse curve shape and the phase diagram parameters is established. The principal possibility of growing in a single technological process of Ga-Al-P and Ga-Al-As (but not Ga-Al-Sb) planar heterostructures suitable for the manufacturing of microelectronic waveguide devices is shown.

Ref. 22, fig. 9, tabl. 1.

Key words — liquid phase epitaxy, forced cooling; solid solutions A^3B^5 ; Ga-Al-P; Ga-Al-As; Ga-Al-Sb; inverse curve; planar waveguide structures.

