



HAL
open science

Approche théorique de la cinétique de croissance des dépôts épitaxiés d'arséniure de gallium par CVD-OM et confrontation avec les résultats expérimentaux

G. Gave, M. Le Métayer, J.E. Bourée

► To cite this version:

G. Gave, M. Le Métayer, J.E. Bourée. Approche théorique de la cinétique de croissance des dépôts épitaxiés d'arséniure de gallium par CVD-OM et confrontation avec les résultats expérimentaux. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (10), pp.875-886. 10.1051/rphysap:019790014010087500 . jpa-00244675

HAL Id: jpa-00244675

<https://hal.science/jpa-00244675>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 68.55

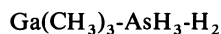
Approche théorique de la cinétique de croissance des dépôts épitaxiés d'arséniure de gallium par CVD-OM et confrontation avec les résultats expérimentaux (*)

G. Gave, M. Le Métayer et J. E. Bourée (**)

C.N.E.S., 18, avenue Edouard-Belin, 31055 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 23 mars 1979, révisé le 9 juillet 1979, accepté le 12 juillet 1979)

Résumé. — Le présent exposé a pour objet de quantifier au moyen d'un modèle de calcul simplifié la cinétique de croissance des couches épitaxiées d'arséniure de gallium obtenues par pyrolyse du mélange gazeux :



Les paramètres étudiés sont :

- le débit d'hydrogène, d'arsine et de triméthylgallium
- la pression dans le réacteur
- la température du substrat
- la géométrie du réacteur.

Les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract. — The purpose of this paper consists of quantifying by the means of a simplified calculation model, the growth of epitaxial gallium arsenide layers by using the pyrolysis of the $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-AsH}_3\text{-H}_2$ gas mixture.

The following parameters studied are :

- gas flows of hydrogen, gallium trimethyl and arsine
- pressure inside of the reactor
- temperature of the substrate
- geometry of the reactor

Good correlation between theoretical and experimental results were obtained.

1. Introduction. — Les dépôts épitaxiés de semi-conducteurs obtenus par pyrolyse d'un mélange organométallique-hydrure-hydrogène ont fait l'objet ces dernières années de nombreuses études sur le plan expérimental, ainsi, des composés comme l'AsGa sur substrats d'arséniure de gallium, de germanium et d'alumine [1-6] ; de GaP, GaN, InAs et AlN sur AsGa [4, 7, 8] ; de GaInAs sur AsGa [9] ont été étudiés.

L'intérêt porté sur ces précédentes études est lié au fait que le procédé s'avère séduisant sur les points suivants :

- mise en œuvre aisée et relativement économique
- possibilité d'introduire des dopants sous la forme hydrure ou organométallique
- possibilité d'accéder à des qualités de semi-conducteurs comparables à celles obtenues par d'autres procédés.

Dans le cas présent où nous traitons les épitaxies d'AsGa sur substrat de même nature, en utilisant le mélange $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-AsH}_3\text{-H}_2$, les études effectuées jusqu'à présent ont été orientées selon trois axes, à savoir :

- étude des paramètres agissant sur la croissance du composé [1, 3, 6, 10, 11] ;
- étude des paramètres agissant sur la qualité cristalline et semiconductrice des dépôts [11-13] ;
- études relatives à la nature du mécanisme réactionnel [5, 10, 12, 13, 14].

(*) Cette étude a été financée par la Commission des Communautés Européennes dans le cadre d'un programme de recherche et développement en Energie Solaire (Direction Générale 12) n° de contrat : 193-78-1-ESF.

(**) Attaché de recherche au C.N.R.S.

En partant d'hypothèses sur le mécanisme réactionnel compatibles avec celles indiquées dans les articles précités, le présent exposé a pour objet d'établir un modèle théorique de la cinétique de croissance de dépôt, suivi d'une méthode de calcul simplifiée, permettant une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

2. Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental (Fig. 1) comporte principalement un réacteur du type horizontal à mur froid [25].

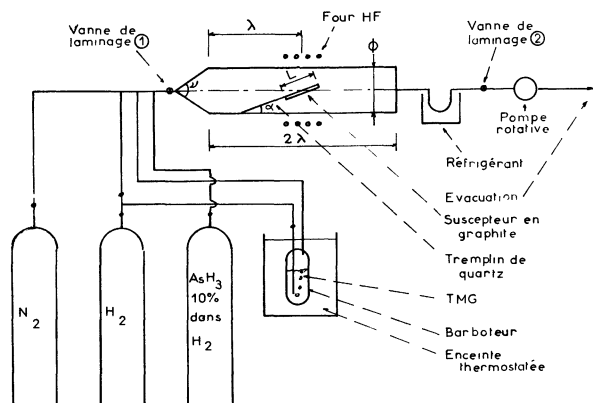


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

[Experimental apparatus.]

La partie réacteur comprend :

- un tube en quartz de diamètre interne 9,4 cm et de $2\lambda = 100$ cm de longueur ;
- un susceptré en graphite de 10 cm de longueur, dont le milieu coupe l'axe de symétrie du réacteur, chauffé par un four à induction entre 500 °C et 700 °C et ayant un angle d'inclinaison α ;
- un trempin en quartz dans le prolongement du susceptré et la partie amont du réacteur, conique d'angle d'ouverture $\nu = 30^\circ$, destinés à minimiser les effets de turbulence.

Comme dans le dispositif préconisé par M^r Duchemin [3, 6] la pression à l'intérieur du réacteur peut être réglée à 13 torr $< P_0 < 760$ torr par un ensemble vanne de laminage (2) et pompe primaire. (Le piège refroidi a essentiellement pour but de condenser l'arsenic afin de ne pas gêner le bon fonctionnement de l'équipement se trouvant en aval du réacteur.)

Les gaz sont mélangés en amont de la vanne (1) (régulée à 760 torr) où nous avons :

- une arrivée d'hydrogène (gaz vecteur) ;
- une arrivée d'arsine en dilution 10 % dans l'hydrogène ;
- une arrivée de TMG obtenue par barbotage d'hydrogène dans un récipient en inox contenant l'organométallique, pouvant être thermostaté entre 0 °C et - 10 °C (par ce moyen, le TMG arrive à sa

pression de vapeur saturante correspondant à la température de l'enceinte thermostatée et en dilution dans l'hydrogène) ;

— une arrivée d'azote destinée à la purge de l'appareillage.

3. Modèle de calcul. — 3.1 DISTRIBUTION DES VITESSES ET DES TEMPÉRATURES DU MÉLANGE GAZEUX AU-DESSUS DU SUSCEPTEUR. — 3.1.1 *Remarque initiale.* — Etant donné que dans les conditions opératoires les gaz actifs et sous produits de synthèse se trouvent à un état très dilué dans l'hydrogène, nous n'utiliserons dans les calculs suivants que les propriétés mécanique et physique du gaz vecteur.

3.1.2 *Considérations diverses sur la nature des écoulements.* — Dans le cas présent trois facteurs sont susceptibles de conditionner la nature des écoulements, à savoir :

- géométrie du réacteur
- le nombre de Reynolds avec les paramètres pris en considération
- la part de convection naturelle.

3.1.2.1 La géométrie du réacteur (angle α modéré puisque celui-ci est compris entre 5° et 15° , trempin disposé dans le prolongement du susceptré) a pour but de minimiser les éventuels effets de turbulence, dans pareil cas, il semble raisonnable de fixer le nombre de Reynolds critique à celui qui correspond à un écoulement le long d'une plaque, c'est-à-dire 10^5 [15].

3.1.2.2 Etant donné que le nombre de Reynolds est connu sous l'expression :

$$Re = \frac{d \cdot v_\infty \cdot \lambda}{\eta} \quad (1)$$

avec :

- d = densité du gaz en g/cm³
- λ = longueur de la plaque prise en considération
- v_∞ = vitesse du gaz au-dessus de la couche limite
- η = viscosité du gaz
- $= \frac{1}{3} d v_m l_m$

où :

- v_m = vitesse quadratique moyenne des molécules de gaz
 - l_m = libre parcours moyen des molécules
- en remplaçant v_m et l_m par leurs expressions [15] l'éq. (1) peut s'exprimer sous la forme :

$$Re = 8,821 \times 10^{15} \frac{v_\infty \cdot \lambda \cdot \sigma^2 P \sqrt{M}}{T \sqrt{T}} \quad (2)$$

avec

- σ = diamètre de la molécule gazeuse considérée
- P = pression en torr
- M = masse molaire du gaz considéré
- T = température absolue en K
- $= \theta \text{ °C} + 273.$

En appliquant la relation (2) à l'hydrogène et au point milieu du suscepteur, c'est-à-dire en prenant :

$$\sigma = 2,4 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$M = 29$$

$$\lambda = 50 \text{ cm}$$

nous avons :

$$Re = 359,27 \frac{P}{T \sqrt{T}} v_{\infty}. \quad (3)$$

Si nous envisageons le cas extrême où : $T = 273 \text{ K}$, $P = 760 \text{ torr}$, et en prenant $Re = 10^5$, nous pouvons tirer de (3) la vitesse v_{∞} maximale et qui est de $1\,652 \text{ cm/s}$.

3.1.2.3 La part de convection naturelle sur les écoulements dans un réacteur d'épitaxie a fait l'objet de diverses études notamment par V. Ban [16-19] et par F. C. Eversteyn, P. J. W. Severin et C. H. S. Brekel [20] à des pressions de 760 torr. Les travaux de V. Ban semblent intéressants par le fait qu'ils aboutissent à une relation :

$$\chi = \frac{Gr}{Re^2} \quad (4)$$

avec :

$$Gr = \text{Nombre de Grashof} \\ = \frac{d^2 \cdot g \cdot \lambda^2 \cdot \Delta T}{\eta^2 \times 273} \quad (5)$$

où :

ΔT = différence entre la température de la plaque chaude et la température en un point considéré dans la veine d'écoulement

g = constante de gravitation universelle
= 981 cm/s^2 .

Selon le même auteur, il s'avère que nous avons un écoulement tourbillonnaire pour $\chi \geq 0,5$ et laminaire pour $\chi < 0,5$ avec toutefois une certaine déflexion variable suivant la valeur de cette dernière.

En combinant les expressions (5), (4) et (1), nous obtenons :

$$\chi = \frac{g \cdot \Delta T}{273 v_{\infty}^2} \quad (6)$$

A partir de l'expression (6), nous pouvons constater que si les conditions géométriques et le nombre de Reynolds sont adaptés à un écoulement laminaire,

dans le cas où il y a gradient de température au-dessus du suscepteur et pour un ΔT total donnant une valeur de $\chi \geq 0,5$ nous avons toujours un écoulement laminaire à proximité immédiate de la plaque chauffante puis tourbillonnaire à partir d'un ΔT donnant une valeur de χ égale à 0,5. Toujours à partir de (6), il est possible de définir un v_{∞} minimal en deçà duquel nous n'avons plus d'écoulement laminaire, soit :

$$v_{\infty \text{ min}} = 71 \text{ cm/s pour } \Delta T = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Des considérations précédentes nous pouvons conclure que nous avons des écoulements laminaires pour :

$$71 \text{ cm/s} < v_{\infty} < 1\,652 \text{ cm/s}.$$

Afin de vérifier si ces conditions sont satisfaites, nous admettons dans un premier temps que les écoulements sont laminaires et faisons les calculs en partant de cette hypothèse.

3.1.3 *Mise en équation de la vitesse.* — Si nous considérons la veine d'écoulement comme indiquée figure 2, nous pouvons admettre que dans une tranche d'épaisseur $dl/\cos \alpha$ où le débit gazeux induit une différence de pression dP , nous avons un réseau d'équivalences parallèle à la partie supérieure du tube et du suscepteur (cette hypothèse parfaitement valable dans des conditions isothermes, peut l'être dans le cas présent dans la mesure où la zone chaude n'est pas trop épaisse et si l'on admet que la partie du tube se trouvant au-dessus du suscepteur est chauffée par rayonnement), le vecteur vitesse en un point de cette tranche a pour support une droite faisant un angle β compris entre 0 et α .

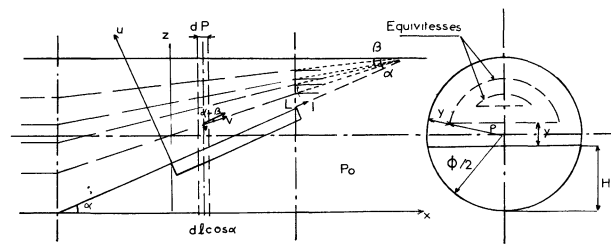


Fig. 2. — Hypothèses au niveau des écoulements.

[Hypothesis about the gas flow.]

Compte tenu des considérations précédentes, l'expression de la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{dP}{\eta dl \cos \alpha} \int_{\phi/2}^{\rho} \frac{\frac{\rho}{2} \left(\pi + 2 \arcsin \frac{\rho - H}{\rho} \right) + (\rho - H) \sqrt{2 \rho H - H^2}}{\rho \left(\pi + 2 \arcsin \frac{\rho - H}{\rho} \right) + 2 \sqrt{2 \rho H - H^2}} d\rho \quad (7)$$

$$= \frac{dP}{\eta dl \cos \alpha} K_{1, \rho, l \cos \alpha}. \quad (8)$$

Avec :

dP = différence de pression en $l \cos \alpha$

$$H = \frac{\varphi}{2} - \frac{L}{2} \sin \alpha + l \sin \alpha .$$

dP est une inconnue que nous devons calculer en fonction du débit volumique, puis du débit massique que nous connaissons comme étant approximativement le débit imposé d'hydrogène sous une atmosphère.

Nous avons :

$$J_{V,l \cos \alpha} = \frac{dP}{\eta dl \cos \alpha} \int_{\varphi/2}^{H/2} K_{1,\rho,l \cos \alpha} \left[\rho \left(\pi + 2 \arcsin \frac{\rho - H}{\rho} \right) + 2 \sqrt{2 \rho H - H^2} \right] d\rho \quad (9)$$

$$= \frac{dP}{\eta dl \cos \alpha} K_{2,l \cos \alpha} \quad (10)$$

avec :

$J_{V,l \cos \alpha}$ = débit volumique en $l \cos \alpha$

$K_{2,l \cos \alpha}$ = constante géométrique

et :

$$J_M = J_{V,l \cos \alpha} \cdot d \quad (11)$$

$$= J_{V,l \cos \alpha} \cdot \frac{PM}{RT} \quad (12)$$

avec :

J_M = débit massique de l'hydrogène

d = densité de l'hydrogène

M = masse molaire de l'hydrogène

R = constante des gaz parfaits

P = pression dans la tranche de cote $l \cos \alpha$

$$= P_0 + \int_{L \cos \alpha}^{l \cos \alpha} dP_{l \cos \alpha} . \quad (13)$$

En combinant les eqs. (10), (12), (13), l'expression du débit massique prend la forme :

$$J_M = \frac{dP}{\eta dl \cos \alpha} \cdot K_{2,l \cos \alpha} \left(P_0 + \int_{L \cos \alpha}^{l \cos \alpha} dP_{l \cos \alpha} \right) \frac{M}{RT} \quad (14)$$

$$= J_{H_2} \cdot \frac{M}{22,4 \times 60} \quad (15)$$

avec J_{H_2} = débit d'hydrogène imposé en amont de la vanne ① en l/min.

Dans les conditions opératoires usuelles, on constate que les pertes de charge :

$$\int_{L \cos \alpha}^{l \cos \alpha} dP_{l \cos \alpha} \quad (16)$$

peuvent être négligées, puis en combinant les eqs. (15) (14) et (7), on peut en tirer l'expression finale de la vitesse qui est :

$$v_{\rho,l \cos \alpha} = \frac{J_{H_2} RT}{1344 P_0 K_{2,l \cos \alpha}} \int_{\varphi/2}^{H/2} \frac{\frac{\rho^2}{2} \left(\pi + 2 \arcsin \frac{\rho - H}{\rho} \right) + (\rho - H) \sqrt{2 \rho H - H^2}}{\rho \left(\pi + 2 \arcsin \frac{\rho - H}{\rho} \right) + 2 \sqrt{2 \rho H - H^2}} d\rho . \quad (17)$$

3.1.4 Recherche du gradient de température au-dessus du susceptible. — Concernant la recherche du gradient de température au-dessus du susceptible nous négligeons la part d'absorption des rayonnements par l'hydrogène et ne prenons en compte que le phénomène de convection. Dans un premier temps, nous négligeons la convection naturelle et nous verrons par la suite en comparant les résultats et ce qui est dit au § 3.1.2 dans quelle mesure cette approximation est possible.

Si nous admettons le régime de convection forcée et si nous prenons le système d'axe ul (Fig. 2) le

bilan des flux de température nous conduit à une équation de continuité du type :

$$\frac{\partial}{\partial l} \left(D_T \frac{\partial T}{\partial l} \right) + \frac{\partial}{\partial u} \left(D_T \frac{\partial T}{\partial u} \right) - \frac{\partial T}{\partial u} v \sin(\alpha - \beta) - \frac{\partial T}{\partial l} v \cos(\alpha - \beta) = 0 \quad (18)$$

avec :

$T = T_s$ = température du susceptible pour :

$$u = 0 \quad 0 \leq l \leq L$$

$T = T_a =$ température ambiante pour :

$$u = u_{\max} \text{ et } l = \pm \infty$$

en outre :

$$D_T = \text{coefficient de diffusion de température} \\ = 1,13 \times 10^{-16} \times \frac{1}{\gamma} \times \frac{1}{\sigma^2} \times \frac{T^{3/2}}{PM^{1/2}} \quad (19)$$

où :

$\gamma =$ rapport de chaleurs massiques

$\sigma =$ diamètre de la molécule d'hydrogène en cm

$P =$ pression en torr

$M =$ masse molaire de l'hydrogène.

Soit :

$$D_T = 0,099 \frac{T^{3/2}}{P} \text{ en cm}^2/\text{s} . \quad (20)$$

L'éq. (18) prenant en compte la totalité du phénomène de convection forcée se présente comme étant une équation aux dérivées partielles du second ordre à coefficients non constants ; celle-ci nécessite un travail de résolution compliqué qu'il est possible d'éviter par des hypothèses simplificatrices raisonnables. Si nous négligeons la diffusion latérale et que nous prenons un domaine i, j (Fig. 3) suffisamment petit de façon à ce que nous puissions admettre :

— v_{ij} constant (calculé initialement et suivi d'un changement d'axes de coordonnées)

$$- du_{ij} = \left(\frac{\varphi}{2 \sin \alpha} + \frac{L}{2} - l_i \right) \times \\ \times \frac{1}{[\cos(\alpha - \beta)]^2} \times d\beta \quad (21)$$

$$- u_{ij} = \left(\frac{\varphi}{2 \sin \alpha} + \frac{L}{2} - l_i \right) \operatorname{tg}(\alpha - \beta) . \quad (22)$$

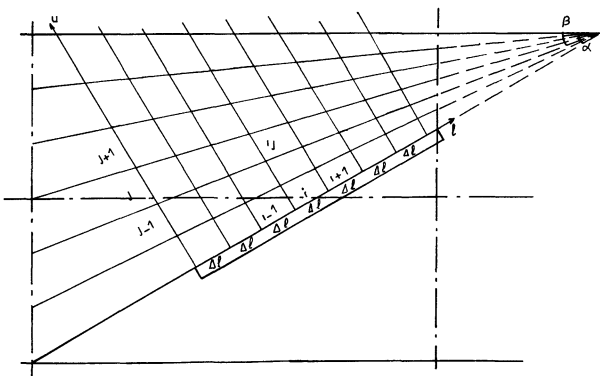


Fig. 3. — Hypothèses au niveau de la convection.

[Hypothesis about convection.]

Si ce domaine peut glisser sur un axe d'inclinaison β , passant par le point d'intersection obtenu avec la

partie supérieure du réacteur et l'axe l et que nous prenons le coefficient de diffusion correspondant au domaine i, j , l'équation de continuité peut se simplifier et prendre la forme :

$$\frac{\partial}{\partial u_{ij}} \left(D_{T_{i-1,j}} \frac{\partial T_{ij}}{\partial u_{ij}} \right) \approx \frac{\partial T_{ij}}{\partial t_{ij}} \quad (23)$$

équation correspondant à la seconde loi de Fick et celle-ci peut admettre une intégrale du type :

$$T_{ij} = T_a + (T_s - T_{i-1,j}) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{u_{ij}}{2 \sqrt{D_{T_{i-1,j}} t_{ij}}} \right) \quad (24)$$

avec :

$$t_{ij} = \Delta l / v_{ij} \cos(\alpha - \beta) \quad (25)$$

$$D_{T_{i-1,j}} = 0,099 \frac{T_{i-1,j}^{3/2}}{P_0} . \quad (26)$$

En effectuant le couplage des éqs. (24) et (17) (avec changement de coordonnées), il est possible d'établir simultanément :

- la cartographie des températures
- le diagramme de distribution des vitesses.

Le diagramme (Fig. 4) nous permet de faire diverses constatations, à savoir :

— une distribution parabolique des vitesses, propre aux écoulements laminaires au-dessus de la zone chaude ;

— la distribution des vitesses admet un maximum dans la zone chaude, ce fait singulier est le résultat d'un compromis entre le freinage lié aux frottements visqueux et la dilatation des gaz ;

— un rétrécissement de la zone chaude à l'extrémité du suscepteur ; ce phénomène est lié à l'angle α , provoquant une augmentation de vitesse du gaz froid à mesure que l augmente ;

— si nous reprenons en considération ce qui est dit § 3.1.2 (en particulier $v_{\infty \min}$) et que nous prenons le maximum de vitesse au-dessus de la zone chaude pour v_{∞} , nous pouvons constater que pour les conditions expérimentales indiquées, v_{∞} satisfait aux impératifs nécessaires pour avoir un écoulement laminaire. Si nous nous référons au milieu du suscepteur et en travaillant à 76 torr il serait dans ce cas raisonnable de fixer le débit d'hydrogène minimal à ≈ 5 l/min.

La figure 5 nous montre l'influence des différents paramètres (P, T_s, J_{H_2}) sur l'épaisseur de la zone chaude (cote de $u_{50^\circ\text{C}}$) ; nous pouvons constater que celle-ci est :

- indépendante de la pression
- très peu dépendante de T_s à partir de 600°C
- très sensible à J_{H_2} .

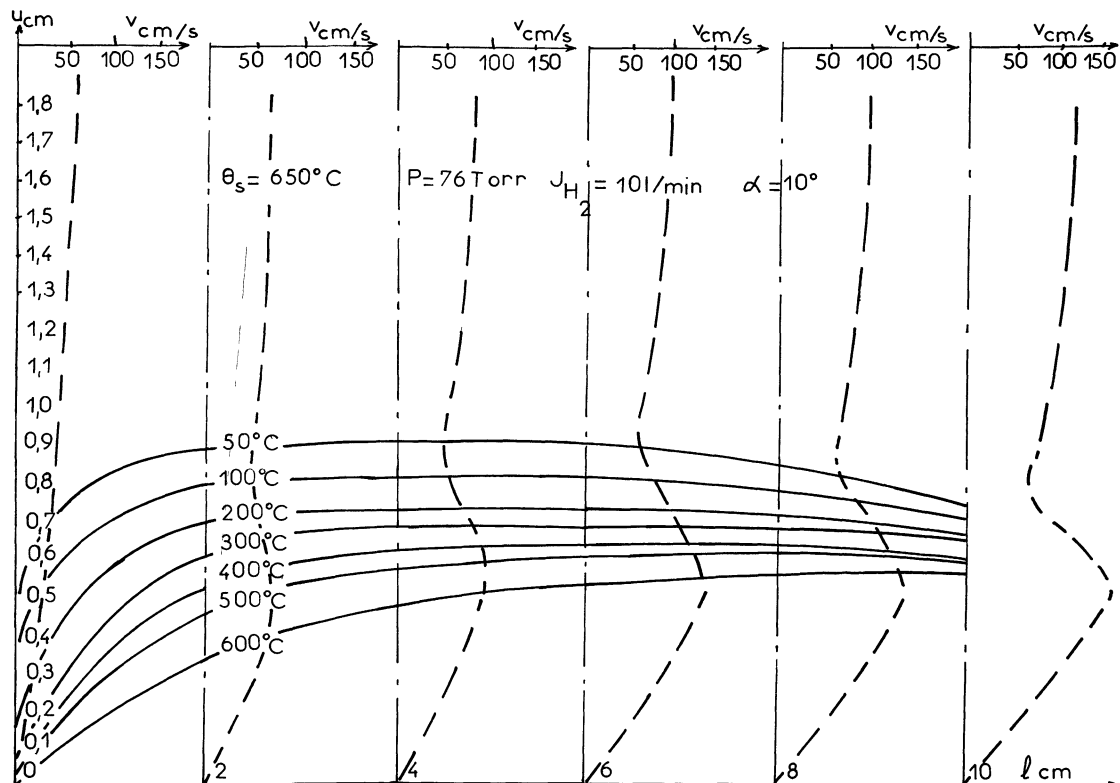


Fig. 4. — Distribution des vitesses et des températures du mélange gazeux au-dessus du suscepteur.

[Distribution of gas velocities and temperatures above the suscepteur.]

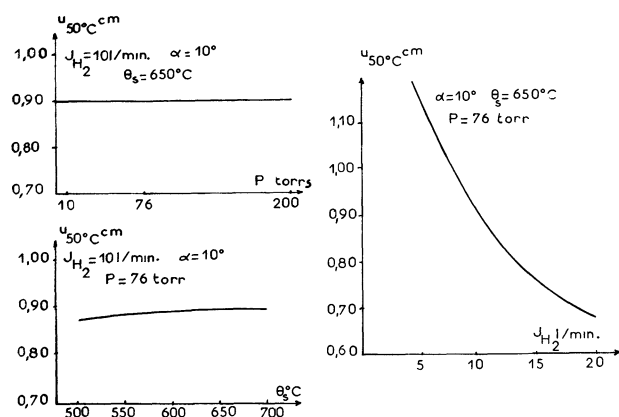
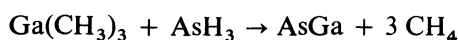


Fig. 5. — Epaisseur de la zone chaude en fonction de P , θ_s et J_{H_2} .

[Thickness of the hot zone in function of P , θ_s and J_{H_2} .]

3.2 RECHERCHE DU GRADIENT DE PRODUIT ACTIF AU-DESSUS DU SUSCEPTEUR. — Dans le but d'établir le gradient de concentration de produit actif, puis de remonter ensuite à la cinétique de croissance, il est nécessaire de faire des hypothèses préalables :

— on ne prendra en considération que la réaction de synthèse globale



en faisant abstraction des composés intermédiaires (composés de coordination) se formant à des températures relativement peu élevées [14] ;

— la réaction de synthèse se passe au niveau du suscepteur ;

— en raison de l'arsine toujours mis en excès, de la constante de décomposition de l'AsGa très faible [5, 12], d'une réaction de synthèse rapide, nous pouvons admettre que tout le TMG arrivant au suscepteur réagit. Ce type d'hypothèse est d'ailleurs peu différent de celui utilisé pour les épitaxies de silicium en utilisant des composés du type SiCl_4 , en milieu hydrogène aux températures opératoires normales [20, 16, 17], et contrairement aux équilibres obtenus avec SiCl_2H_2 [21], SiCl_3H , [22], SiCl_2 [23], de même dans les systèmes GaCl , AsH_3H_2 , [24].

Compte tenu des précédentes hypothèses, pour pouvoir remonter par la suite au calcul de la vitesse de croissance de l'AsGa, seul le gradient de concentration de TMG présente de l'intérêt où nous admettons comme conditions aux limites :

$$N_{\text{TMG}} = 0 \text{ pour } 0 < l < L \text{ et } u = 0$$

$$N_{\text{TMG}} = N_{\text{TMG}} \text{ initial pour } 0 < l < L \text{ et } u = u_{\text{max}}$$

$$N_{\text{TMG}} = N_{\text{TMG}} \text{ initial pour } l = \pm \infty \text{ et } 0 < u < u_{\text{max}}$$

$$= 3,52 \times 10^{13} P_0 \frac{J_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}}{J_{H_2}} \text{ mol./cm}^3 \quad (27)$$

avec :

- P_0 = pression dans le réacteur en torr
 $J_{Ga(CH_3)_3}$ = débit de TMG injecté en amont de la vanne ① en cm^3/min .
 J_{H_2} = débit d'hydrogène injecté en amont de la vanne ① en l/min .

Le bilan des flux au niveau d'un domaine infiniment petit, se trouvant au-dessus du susceptible, dans le système de coordonnées u, l (Figs. 2 et 3) nous conduit comme pour le bilan thermique à une équation du type :

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(D_{TMG} \frac{\partial N_{TMG}}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial l} \left(D_{TMG} \frac{\partial N_{TMG}}{\partial l} \right) - \frac{\partial N_{TMG}}{\partial u} v \sin(\alpha - \beta) - \frac{\partial N_{TMG}}{\partial l} v \cos(\alpha - \beta) = 0 \quad (28)$$

avec :

N_{TMG} = concentration de TMG en un point de coordonnées u, l

$$D_{TMG} = 0,196 \frac{T_{u,l}^{3/2}}{P_0 M_{TMG}^{1/2}} \quad (29)$$

Cette équation présentant des difficultés du même ordre que celles destinées à établir la carte thermique, selon un procédé de simplification analogue au cas précédent, l'éq. (28) peut se présenter sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial u_{ij}} \left(D_{TMG_{ij}} \frac{\partial N_{TMG_{ij}}}{\partial u_{ij}} \right) \simeq \frac{\partial N_{TMG_{ij}}}{\partial t_{ij}} \quad (30)$$

avec :

$$D_{TMG_{ij}} = 0,196 \frac{T_{ij}^{3/2}}{P_0 M_{TMG}^{1/2}} \quad (31)$$

$$t_{ij} = \Delta l / v_{ij} \cos(\alpha - \beta) \quad (32)$$

Compte tenu des nouvelles conditions aux limites et si nous ne prenons en considération que le coefficient de diffusion correspondant à chaque domaine donneur, nous pouvons admettre que (30) a une intégrale de la forme :

$$N_{TMG_{ij}} = \sum_{k=0}^{k=j_{max}} \frac{N_{TMG_{ik}} \Delta u_{ik}}{2 \sqrt{\pi D_{TMG_{ik}} t_{ik}}} \times \exp \left\{ - \frac{(u_{ij} - u_{ik})^2}{4 D_{TMG_{ik}} t_{ik}} \right\} \quad (33)$$

3.3 RECHERCHE DU FLUX DE TMG VERS LE SUSCEPTEUR. — En reprenant la seconde loi de Fick appliquée au gradient de TMG, celle-ci peut également se présenter sous la forme :

$$\frac{\partial N_{TMG_{ij}}}{\partial t_{ij}} = \frac{\partial}{\partial u_{ij}} \left(D_{TMG_{ij}} \frac{\partial N_{TMG_{ij}}}{\partial u_{ij}} \right) = \frac{\partial F_{TMG_{ij}}}{\partial u_{ij}} \quad (34)$$

Le calcul du flux en $u = 0$ peut donc s'écrire sous la forme :

$$F_{TMG_{i,0}} = D_{TMG_{i,0}} \frac{N_{TMG_{i,1}}}{u_{i,1}} \quad (35)$$

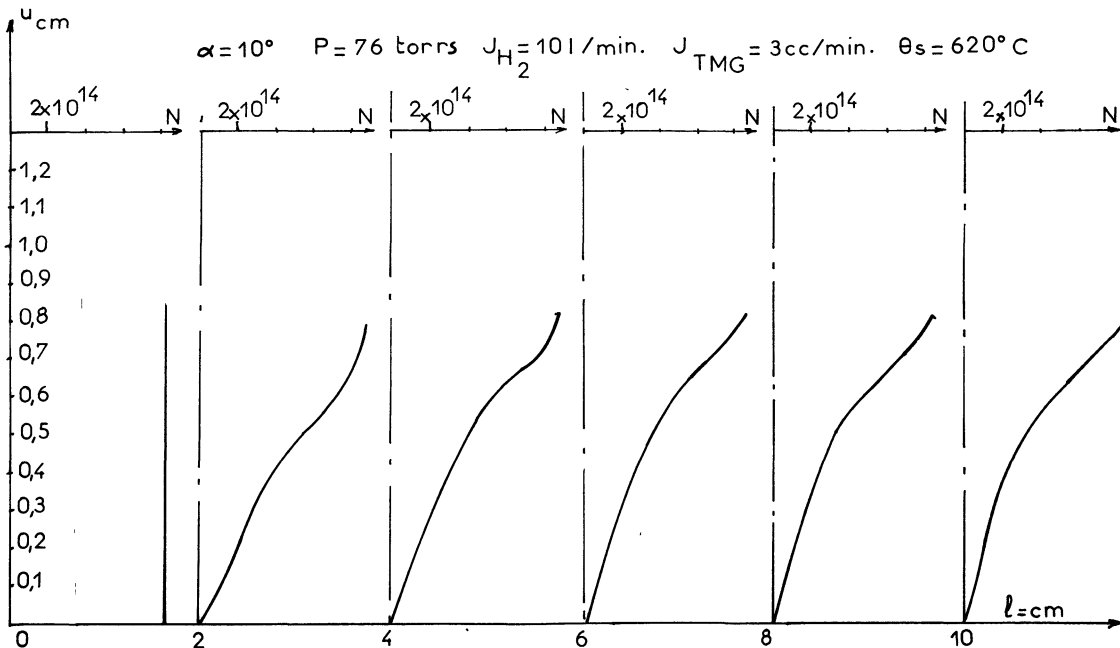


Fig. 6. — Gradient de concentration de TMG, le long du susceptible.
 [Gradient of concentration of GTM along the susceptor.]

Etant donné que selon les hypothèses initiales, tout le TMG arrivant au suscepteur réagit, nous pouvons conclure que la vitesse de croissance est proportionnelle au flux de TMG selon la relation :

$$\frac{de}{dt} = \frac{F_{\text{TMGi}_0} \times M_{\text{AsGa}}}{N \times d_{\text{AsGa}}} \times 6 \times 10^4 \mu/\text{min} \quad (36)$$

avec :

M_{AsGa} = masse molaire de l'AsGa

N = nombre d'Avogadro

d_{AsGa} = densité de l'AsGa

soit :

$$\frac{de}{dt} \text{ en } \mu/\text{min} = 2,71 \times 10^{-17} F_{\text{TMGi}_0} \text{ mol./cm}^2/\text{s}. \quad (37)$$

3.4 INFLUENCE DE L'ARSINE. — Le rapport de fraction molaire $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ est connu pour influencer sur le dopage résiduel. Un excès d'arsine a en effet tendance à provoquer dans le cristal des lacunes de gallium qui sont en partie comblées par des impuretés donnant un dopage de type N, alors que l'arsine injecté en quantité insuffisante provoque la formation de lacunes d'arsenic pouvant être en partie comblées par des impuretés donnant un dopage de type P. Il serait logique de penser que le taux de lacunes est à son minimum lorsque le cristal se forme avec des produits en quantité stœchiométrique c'est-à-dire en ayant fraction molaire $\text{AsH}_3/\text{fraction molaire de Ga}(\text{CH}_3)_3$ égal à 1, l'expérience montre que ce rapport est toujours très supérieur à 1 et variable selon les réacteurs préconisés. Si nous admettons que l'arsine, sous l'effet de la détente dans le réacteur et pendant le passage dans la zone chaude passe sous la forme As_4 et As_2 (ces deux variétés allotropiques existant dans des proportions variables suivant la température [5, 10, 13]), que dans les conditions opératoires où

$$500 \text{ }^\circ\text{C} < \theta_s < 700^\circ$$

la forme As_4 prédomine largement, nous avons des molécules relativement lourdes donc diffusant plus difficilement que le TMG. En appliquant à As_4 un calcul comparable à celui qui a été effectué pour le TMG, mais en partant de conditions telles, que nous avons :



$$\text{Flux de TMG} = \text{Flux de As}_4$$

de façon à pouvoir remonter au rapport de fractions molaires $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, nous obtenons un rapport égal à 7.

3.5 CALCUL DE LA PRESSION PARTIELLE DE CH_4 A L'INTERFACE SUBSTRAT/GAZ. — Si nous considérons

que nous avons une zone d'épaisseur du à l'interface substrat/gaz où nous pouvons admettre v constant et $T = T_s$ avec une concentration en CH_4 égale à N_{OCH_4} , la part de méthane dN_{CH_4} traversant du peut être calculée en appliquant l'intégrale de la loi de Fick appliquée à une épaisseur donnée du , soit :

$$dN_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{OCH}_4} du}{\sqrt{\pi D_{\text{CH}_4} t}} \exp - \frac{(du)^2}{4 D_{\text{CH}_4} t} \approx \frac{N_{\text{OCH}_4} du}{\sqrt{\pi D_{\text{CH}_4} t}} \quad (38)$$

avec :

$$D_{\text{CH}_4} = \frac{0,196 T_s^{3/2}}{P_0 M_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (39)$$

$$t = \Delta l/v$$

et M_{CH_4} = masse molaire du méthane.

Quand nous passons au flux, nous avons :

$$F_{\text{CH}_4} = -D_{\text{CH}_4} \frac{dN_{\text{CH}_4}}{du} \approx N_{\text{OCH}_4} \sqrt{\frac{D_{\text{CH}_4} v}{\pi}} = 3 F_{\text{TMGi}_0}. \quad (40)$$

En combinant les éqs. (40) et (39), l'expression de la concentration de méthane à l'interface peut s'exprimer sous la forme :

$$N_{\text{OCH}_4} = 23,63 F_{\text{TMGi}_0} \sqrt{\frac{P_0}{v}} \times \frac{1}{T_s^{5/4}}. \quad (41)$$

Compte tenu du fait que : v est proportionnel à T/P_0 (éq. (17)).

L'éq. (41) peut également être mise sous la forme :

$$N_{\text{OCH}_4} = C F_{\text{TMG}} \frac{P_0}{T_s^{7/4}} \quad (42)$$

avec : $C = \text{Cte.}$

4. Résultats théoriques et comparaison avec les résultats expérimentaux [25] (Figs. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13). — En reprenant les résultats obtenus figure 10, en se référant à la position milieu du suscepteur et en faisant la conversion :

$$\text{Fraction molaire} = \frac{J_{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3}}{J_{\text{H}_2}} \times 10^{-3},$$

il est possible de construire la figure 11 et comparer avec les résultats expérimentaux.

5. Discussion. — **5.1 INFLUENCE DE LA PRESSION.** — Comme le confirment les résultats expérimentaux [25] (Fig. 7), la vitesse de croissance est indépendante de la pression, ceci peut s'expliquer par le fait que dans les éqs. (24) et (33) nous avons :

— D proportionnel à $1/P$,

— t proportionnel à P ,

d'où : $Dt = \text{Cte.}$

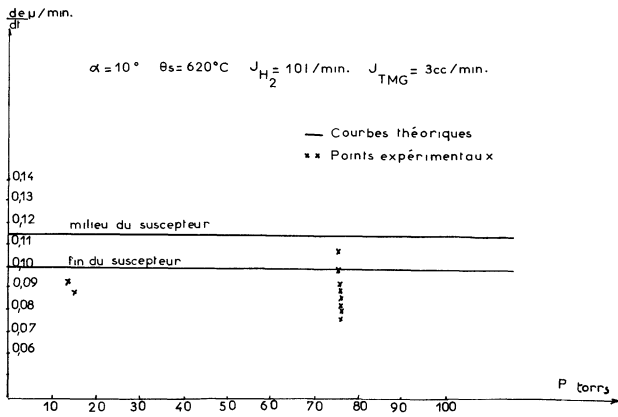


Fig. 7. — Vitesse de croissance en fonction de la pression.

[Growth rate in function of the pressure.]

En outre, nous avons :

- N proportionnel à P ,
- t proportionnel à P ,

d'où :

$$\frac{N}{t} = \text{Cte.}$$

Si nous nous référons aux hypothèses relatives à la pollution du semiconducteur par le carbone [10, 12] produit par un éventuel cracking du méthane, la concentration en CH_4 à l'interface substrat/gaz peut avoir une certaine importance, comme l'indique l'éq. (42), travailler à basse pression peut présenter un certain intérêt surtout si nous effectuons des croisances rapides.

5.2 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Comme l'indique la figure 8, nous constatons que la vitesse de croissance est peu dépendante de la température (résultat se recoupant assez bien avec les résultats expérimentaux [25]). Cette indépendance relative peut être attribuée aux faits suivants :

- coïncidence relative des épaisseurs de la zone chaude et de la zone donneuse ;
- indépendance relative de l'épaisseur de la zone chaude avec la température dans la plage de variation considérée.

Si nous envisageons une éventuelle pollution du semiconducteur par le carbone, provoquée par le cracking au méthane à l'interface substrat/gaz suivant la réaction d'équilibre :



nous constatons que les auteurs s'étant penchés sur ce problème [10, 12] en sont arrivés à dire que le taux de pollution n'évolue pas en fonction de la température, alors que l'équilibre précédent évolue en faveur de la décomposition quand T_s augmente. Ce résultat peut être corrélé avec ce qui est dit § 3.5 ; en effet, si nous reprenons les éqs. (41 et 42), nous constatons que la concentration en CH_4 à l'interface substrat/gaz est proportionnelle à $1/T_s^{5/4}$ dans le cas général et $1/T_s^{7/4}$ si nous avons des écoulements laminaires.

Nous pouvons donc conclure que la température qui agit à la fois en faveur de la décomposition du méthane et de la diminution de la concentration en CH_4 à l'interface substrat/gaz ne peut avoir d'influence notable sur la pollution du semiconducteur par le carbone.

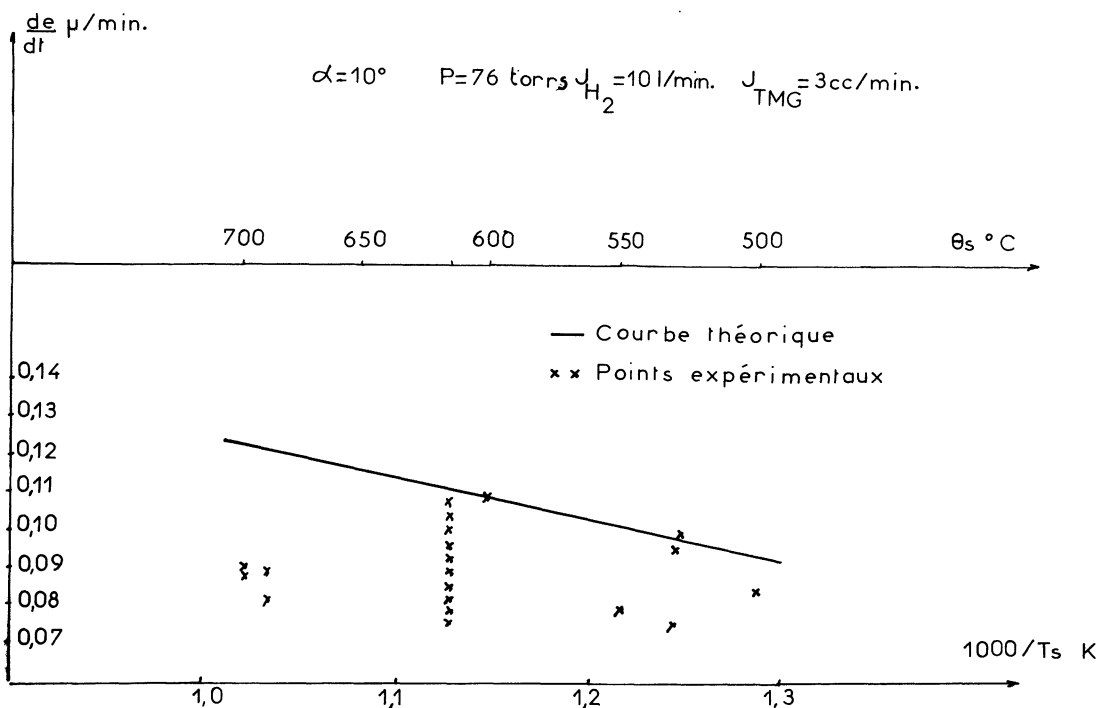


Fig. 8. — Vitesse de croissance au milieu du suscepteur en fonction de θ_s .

[Growth rate in the middle of the suscepteur in function of θ_s .]

5.3 INFLUENCE DE l . — La vitesse de croissance théorique (Fig. 9), bien que compatible avec les résultats expérimentaux [25] pour $4 \text{ cm} < l < 10 \text{ cm}$ accuse une décroissance insuffisante pour $l < 4 \text{ cm}$. Cette anomalie est probablement liée au fait que nous avons négligé la diffusion latérale ; cette dernière peut en effet avoir des incidences dans deux domaines :

— tendance à homogénéiser les gradients de température et de concentration le long du suscepteur.

— le début de la zone chaude peut présenter un front plus abrupt et même s'étendre en amont du suscepteur si le débit d'hydrogène est faible ; il en résulte que le gradient de température peut être homogène pratiquement tout au long de l , par conséquent, le flux de TMG peut être très fort en tout début du suscepteur et se stabilise de manière plus rapide.

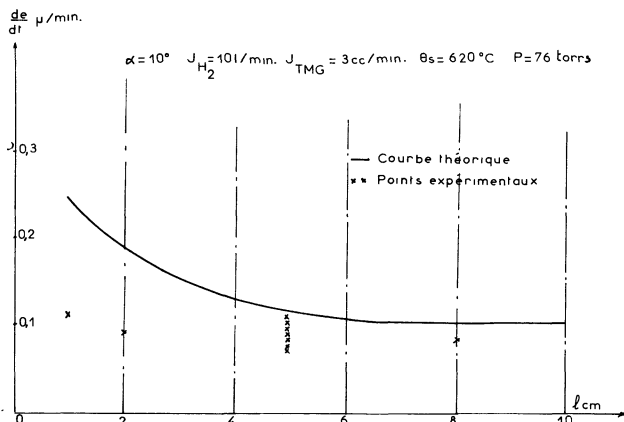


Fig. 9. — Vitesse de croissance le long du suscepteur.

[Growth rate along the susceptor.]

Nous pouvons en outre constater que dans la zone où $4 \text{ cm} < l < 10 \text{ cm}$, les valeurs théoriques, bien que compatibles avec les valeurs expérimentales sont surestimées d'environ 20 %, l'erreur par excès obtenue pourrait être relative à la déflexion des gaz obtenue par convection naturelle et que nous avons négligée, bien que les écoulements soient laminaires.

5.4 INFLUENCE DE LA FRACTION MOLAIRE. — La proportionnalité de la vitesse de croissance par rapport à la fraction molaire J_{TMG}/J_{H_2} [25], nous conduit à envisager deux possibilités où les mécanismes se présentent de façon différente :

— la proportionnalité de la vitesse de croissance par rapport à la fraction molaire en prenant J_{H_2} constant et J_{TMG} variable (Fig. 11) semble parfaitement normale étant donné que le gradient de température et la distribution des vitesses au-dessus du suscepteur sont fixes, puis le facteur multiplicatif N_{ij} intervenant dans les eqs. (33) et (35) est directement proportionnel à J_{TMG} ;

— la proportionnalité de la vitesse de croissance par rapport à la fraction molaire en prenant J_{TMG} fixe et J_{H_2} variable (Figs. 10 et 11) est également respectée et dans le même rapport que dans le cas précédent, ceci bien que non seulement J_{H_2} agisse sur N_{TMG} (N_{TMG} proportionnel à $1/J_{H_2}$) mais également sur la vitesse des gaz ; cette dernière ayant des répercussions sur t_{ij} et t_{ik} intervenant dans les eqs. (24) et (33).

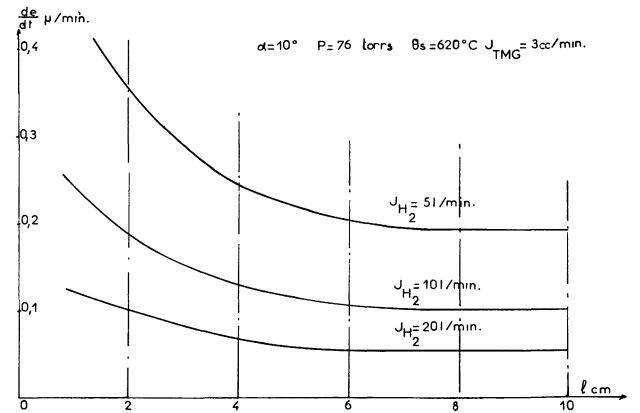


Fig. 10. — Vitesse de croissance le long du suscepteur en fonction de J_{H_2} .

[Growth rate along the susceptor in function of J_{H_2} .]

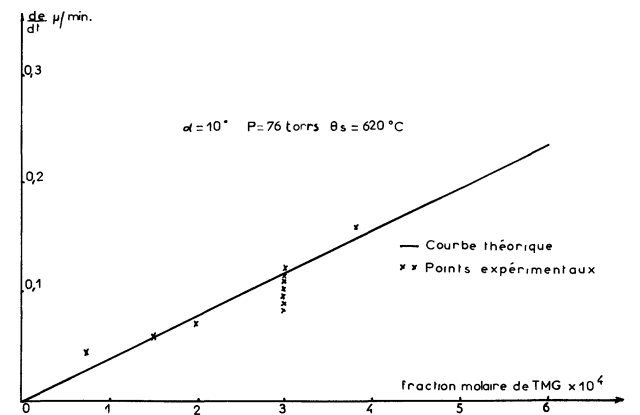


Fig. 11. — Vitesse de croissance au milieu du suscepteur en fonction de la fraction molaire de TMG.

[Growth rate in the middle of the susceptor in function of the GTM molar fraction.]

5.5 INFLUENCE DE α . — Les résultats (Fig. 12) nous renseignent sur la variation de la vitesse de croissance le long du suscepteur pour différentes valeurs de α , en faisant abstraction de l'anomalie observée pour $l < 4 \text{ cm}$ (voir Fig. 9) nous constatons que la vitesse de dépôt se stabilise pour $\alpha = 10^\circ$.

5.6 INFLUENCE DU RAPPORT FRACTION MOLAIRE $\text{AsH}_3/\text{FRACTION MOLAIRE DE Ga}(\text{CH}_3)_3$. — Si nous nous référons à la courbe de dopage résiduel [25]

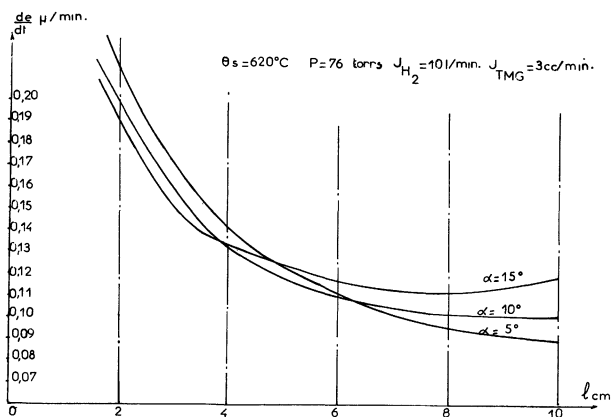


Fig. 12. — Vitesse de croissance le long du suscepteur en fonction de α .

[Growth rate along the suscepteur in function of α .]

obtenue expérimentalement (Fig. 13) et la valeur théorique requise pour obtenir le taux de lacunes minimal (§ 3.4) dans l'hypothèse où l'arsine intervient

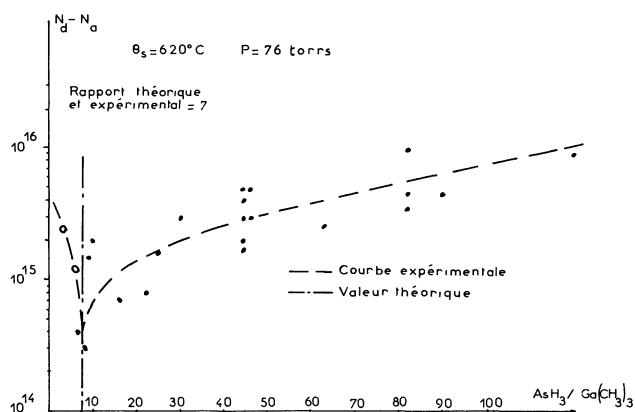


Fig. 13. — Courbe de dopage résiduel en fonction du rapport de fractions molaires $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.

[Residual doping curve in function of the ratio of molar fractions $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.]

dans la synthèse après transformation en As_4 , nous pouvons constater que nous avons une bonne corrélation entre cette dernière valeur théorique et le point de rebroussement obtenu sur la courbe expérimentale correspondant au dopage résiduel minimum.

Ce résultat tend à minimiser l'éventualité de formation de composé de coordination [14] et de se rapprocher des mécanismes réactionnels où l'arsenic intervient sous la forme As_4 [10, 13].

6. Conclusion. — Le mécanisme de croissance d'arséniure de gallium par CVD-OM semble essentiellement suivre les lois de diffusion des produits actifs dans la couche d'hydrogène se trouvant au-dessus du suscepteur. Une modélisation en prenant comme hypothèse que :

- la synthèse est rapide et ne comporte pas d'équilibre chimique ;
- la réaction chimique de synthèse se passe au niveau du suscepteur ;
- les écoulements du mélange gazeux dans les conditions de pression, de débits, et de température du suscepteur, définis précédemment sont laminaires s'avère comme étant pratiquement suffisante pour passer à des stades d'études plus avancés, c'est-à-dire :
 - étude des mécanismes de dopage et de formation des composés ternaires (GaAlAs) ;
 - tenter d'optimiser un réacteur pouvant assurer un bon rendement réactionnel.

Remerciements. — Nous remercions Monsieur le Professeur J. J. Bernard, Directeur du Laboratoire d'Aérothermie du C.N.R.S., Meudon-Bellevue, pour son analyse critique de ce texte en particulier sur la partie de l'exposé traitant des écoulements et des échanges de chaleur par convection et dont le résultat a été d'apporter plus de rigueur à nos démonstrations.

Bibliographie

- [1] MANASEVIT, H. M. and THORSEN, A. C., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 99.
- [2] MANASEVIT, H. M., *J. Cryst. Growth* **22** (1974) 125.
- [3] DUCHEMIN, J. P., BONNET, M., HUYGHE, D., *J. Cryst. Growth* **45** (1978) 181.
- [4] MANASEVIT, H. M. and SIMPSON, W. I., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 1725.
- [5] PETZKE, W. H., GOTTSCHALCH, V., BUTTER, E., *Krist. und Tech.* 9/7 (1974) 763-770.
- [6] DUCHEMIN, J. P., BONNET, M., HUYGHE, D., *Revue Techn. Thomson-CSF*, **9** (1977) n° 4.
- [7] BALIGA, B., *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 1642.
- [8] MANASEVIT, H. M., ERDMANN, F. M. and SIMPSON, W. I., *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1864.
- [9] BALIGA, B. and GANDHI, K., *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 683.
- [10] RAI-CHOUDHURY, P., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 1745.
- [11] BALIGA, B. and GANDHI, K., *J. Cryst. Growth* **26** (1974) 314.
- [12] BASS, S. J., *J. Cryst. Growth* **31** (1975) 172.
- [13] SURSUMU ITO, TSUNEO SHINOHARA, YASUO SEKI, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1419.
- [14] SCHLYER, D. J. and RING, M. A., *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 569.
- [15] KANURY, A. M., *Introduction to combustion phenomena* (Ed. Gordon) **3** (1976).

- [16] BAN, V. S., *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 317.
- [17] BAN, V. S. and GILBERT, S. L., *J. Cryst. Growth* **31** (1975) 284.
- [18] BAN, V. S., *Fourth Int. Conf. on Vap Growth, Deposition and Epitaxy*, July 9-13, Nagoya, Japan.
- [19] BAN, V. S., *Meeting of the Electrochem. Soc.* Las Vegas Nevada Oct. 1976 Abs. 229.
- [20] SEDGWICK, To., ARBACH, G. V. and GHEZ, R., *Process of the Sixth Int. Conf. of Chem. Vapor deposition*. Ed. Donaghay *et al.* (The Electrochem Soc. Princeton NJ) 1977, p. 66.
- [21] EVERSTEYN, F. C., SEVERIN, P. J. W., BREKEL, C. H. J., *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 925.
- [22] BAN, V. S. and GILBERT, S. L., *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1382.
- [23] BAN, V. S., *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1389.
- [24] BAN, V. S., *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1473.
- [25] LE MÉTAYER, M., ORGERET, M., CUQUEL, A., GAVE, G., BOURÉE, J. E. (CNES), *Epitaxial Growth of 3-5 Compounds from hydride and metal organics under reduced pressure*. Anglo-French Alkyl Symposium, Baldock, 22-25 oct. 1978, non publié.
-