

03; 06
© 1992 г.РЕЛАКСАЦИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ЭПИТАКСИЯ С ИНВЕРСИЕЙ
МАССОПЕРЕНОСА: МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Т. В. Сакало, В. Н. Бессолов, С. А. Кукушкин, М. В. Лебедев, Б. В. Царенков

Рассмотрена математическая модель ранее опубликованного метода релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса. Этот метод позволяет выращивать тонкие ($\sim 100 \text{ \AA}$) слои AC на подложке ABC при любой температуре эпитаксии и неограниченном времени контакта раствора-расплава $A-C$ с подложкой ABC . Рост тонкого слоя AC из раствора-расплава $A-C$ осуществлялся в зазоре, образованном основной ABC и инвертирующей AC подложками. В основу математической модели положен учет существенного отличия механизмов начальных стадий роста слоев на основной и инвертирующей подложках и взаимное влияние этих подложек в процессе релаксации пересыщения раствора-расплава.

Модель проверялась на примере выращивания слоев $GaAs$ на основной подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ и инвертирующей $GaAs$ из раствора-расплава $Ga-As$. Предлагаемая модель хорошо согласуется с экспериментом.

1. Метод релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса [1—3] позволяет выращивать тонкие ($\sim 100 \text{ \AA}$) слои AC на подложке ABC при любой температуре эпитаксии и сколь угодно большом времени контакта раствора-расплава $A-C$ с подложкой ABC .

Этот метод сочетает высокое начальное пересыщение раствора-расплава $A-C$, необходимое для создания зародышей AC малого размера с полной релаксацией пересыщения к моменту образования тонкого сплошного слоя AC . Релаксация пересыщения происходит за счет массопереноса C в противоположном подложке ABC направлении (инверсия массопереноса). Для этого используется инвертирующая подложка AC , обеспечивающая снятие пересыщения за счет того, что скорость гомоэпитаксиального роста AC на подложке AC существенно выше скорости гетероэпитаксиального роста слоя AC на подложке ABC .

Цель настоящей работы — построение математической модели метода релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса.

2. Рассматриваемая в данной работе релаксационная жидкостная эпитаксия с инверсией массопереноса основана на фундаментальном отличии гетероэпитаксии от гомоэпитаксии. Гомоэпитаксиальный рост слоя происходит, как правило, за счет тангенциального движения исходных ступеней поверхности подложки. Гетероэпитаксиальный рост слоя начинается с образования зародышей на подложке, которые разрастаются и образуют сплошной слой, дальнейший рост слоя будет уже гомоэпитаксиальным.

Процесс зародышеобразования AC на подложке ABC можно описать уравнением Фоккера—Планка, которое для процесса роста и образования зародыша было получено Зельдовичем и Френкелем [4, 5]

$$\frac{\partial f(g, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left\{ \beta_g \left(\frac{\partial f(g, t)}{\partial g} + \frac{f(g, t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi_g}{\partial g} \right) \right\}_{g \gg 1} \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями

$$f(0, t) = n_s; \quad f(G, t) = 0, \quad (2)$$

$$f(0, 0) = n_{s(0)}; f(g, 0) = 0. \quad (3)$$

Здесь $f(g, t)$ — функция распределения зародышей по размерам в момент времени t ; β_g — вероятность того, что за единицу времени зародыш размера g увеличит свой размер до $g + 1$; $\Delta\Phi_g$ — свободная энергия Гиббса для зародыша; k — постоянная Больцмана; T — температура; G — размер зародыша, который задается с учетом характерных размеров задачи; n_s — плотность атомов на подложке. Свободная энергия Гиббса для зародыша

$$\Delta\Phi_g = \left(-\Delta\mu \frac{4}{3\omega} \pi R^3 + 4\pi\sigma R^2 \right) \Psi(\theta),$$

$$\Psi(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{4},$$

$$\Delta\mu = \mu^l - \mu^s = \frac{\Delta C}{C_\infty} kT,$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов жидкой и твердой фаз, ω — объем молекулы AC , R — радиус кривизны зародыша, σ — удельная поверхностная энергия межфазной границы зародыш—раствор-расплав, θ — краевой угол между подложкой и зародышем, ΔC — пересыщение раствора-расплава $A-C$; C_∞ — равновесная концентрация раствора-расплава $A-C$.

Из уравнения (1) видно, что на начальном этапе зародыши будут возникать за счет диффузии в “пространстве размеров”, которую описывает член $(\partial f(g, t)/\partial g)$, а на более поздней стадии случайные флуктуации, обусловленные этим членом, не будут играть особой роли и рост зародышей будет определяться членом

$$\left(\frac{f(g, t)}{kT} \frac{\partial \Delta\Phi_g}{\partial g} \right).$$

Для решения уравнения (1) необходимо знать равновесную функцию распределения f_g , которую можно определить как

$$f_g = n_s \exp(-\Delta\Phi_g/kT).$$

Величину же β_g определим в виде $\beta_g = \beta_0 \exp(\Delta\Phi_g/kT)$.

Для решения уравнения (1) определим также скорость роста островков, т. е. $\partial \Delta\Phi_g/kT \partial g$, которая зависит от градиента химпотенциалов и может быть найдена из решения уравнения диффузии (4), записанного в приближении обобщенного диффузионного поля [3, 6], т. е. без учета перекрытия диффузионных полей

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (4)$$

с граничными условиями $C_{2 \rightarrow \infty} = C_\infty$,

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta_r \omega (C_r = R - C_R) \quad (5)$$

и начальным условием

$$C_t = 0 = C_0. \quad (6)$$

Здесь D — коэффициент диффузии атомов C в растворе-расплаве $A-C$; β_r — удельный граничный поток имеет смысл [7] числа молекул, присоединяющихся или отрывающихся в единицу времени при единичной разности концентраций $\omega(C_r = R - C_R) = 1$; C_∞ равно $C_\infty + 2\sigma\omega C_\infty/kTR$.

Скорость роста зародыша, полученная из уравнений (4)—(6), будет равна

$$\frac{dg}{dt} = \frac{4\pi}{\omega} R^2 \Psi(\theta) \frac{dR}{dt},$$

$$\frac{dR}{dt} = D\omega \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R}.$$

Таким образом, скорость роста зародышей AC на подложке ABC существенно зависит от средней концентрации вещества в растворе-расплаве. Изменение средней концентрации в растворе-расплаве осуществляется за счет перекрытия диффузионных полей основной подложки ABC и инвертирующей подложки AC , расположенной параллельно основной подложке на расстоянии l , это изменение оказывает сильное влияние на функцию распределения зародышей по размерам, а следовательно, и на скорость роста слоя

$$v(t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{g_{кр}}^G f(G, t) v_g dg, \quad (7)$$

степень заполнения подложки зародышами [8]

$$\eta = 1 - \exp(-\eta_0) \quad (8)$$

и на среднюю толщину слоя

$$h = \omega \int_{g_{кр}}^G f(g, t) g dg / \eta_0. \quad (9)$$

Здесь v_g — объем зародыша с радиусом поверхности

$$R = \left(\frac{3g\omega}{4\pi\Psi(\theta)} \right)^{1/3},$$

η_0 — площадь островков без учета их геометрического перекрытия

$$\eta_0 = \int_{g_{кр}}^g f(g, t) \pi R^2 \sin^2 \theta dg.$$

Теперь рассмотрим рост слоя на инвертирующей подложке AC . Для определения скорости роста слоя AC на инвертирующей подложке AC необходимо определить скорость диффузионного подвода атомов C к поверхности подложки, т.е. скорость роста слоя на инвертирующей подложке

$$U(t) = D\omega \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (10)$$

Так как в процессе роста важен учет влияния одной подложки на другую, то вместо обычного уравнения диффузии необходимо использовать “телеграфное” уравнение [9], которое учитывает конечную скорость движения диффундирующих частиц в растворе

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{kT}{Dm} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{kT}{m} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

с граничными условиями

$$C \Big|_{x=0} = C_\infty, \quad (12)$$

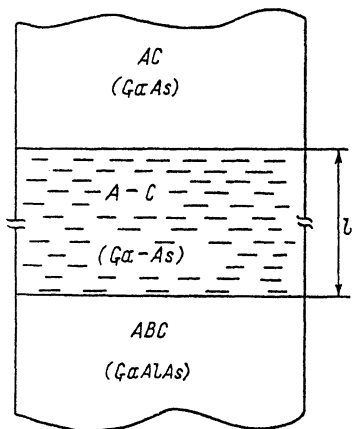


Рис. 1. Взаимное расположение основной подложки ABC ($GaAlAs$), инвертирующей подложки ($GaAs$) раствора-расплава $A-C$ ($GaAs$) при релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса.

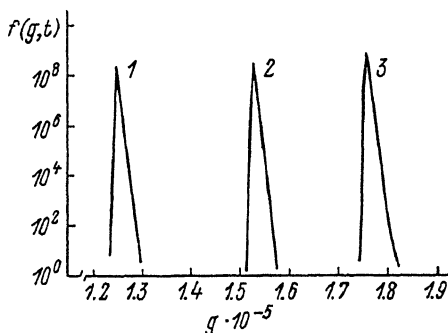


Рис. 2. Функция распределения $f(g, t)$ островков $GaAs$ по размерам g в различные моменты t образования сплошного слоя на подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$.

$T = 900^\circ C$, $l = 50$ мкм,
 $\Delta T^0 = 6$ К; $t, c = 1 - 1 \cdot 10^{-3}$, $2 - 3 \cdot 10^{-3}$, $3 - 5 \cdot 10^{-3}$.

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L} = - \frac{v(t)}{D\omega} \quad (13)$$

и начальным условием

$$C \Big|_{t=0} = C_0. \quad (14)$$

Граничное условие (12) учитывает тот факт, что на поверхности растущего слоя все время поддерживается равновесная концентрация компонента, а условие (13) — что на противоположной от подложки стороне вещество отсасывается за счет роста зародышей на основной подложке. При этом L определяется

$$L = - \frac{v(t) + u(t)}{(d\Delta C/dt)\omega}.$$

3. Расчет модели релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса осуществлялся для системы $GaAlAs$. Рассматривался рост слоя $GaAs$ на подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ (100) из раствора-расплава $Ga-As$. В качестве инвертирующей подложки использовались пластинки $GaAs$ (100), образующие плоскопараллельный зазор с основной подложкой толщиной $l = 50$ мкм (рис. 1).

Температура эпитаксии выбиралась $T = 900^\circ C$. Начальное пересыщение раствора-расплава задавалось путем его переохлаждения на ΔT^0 . Для расчета использовались параметры, взятые из литературы: $\sigma = 200$ эрг/см² [10], $\theta = 45^\circ$ [11], $D = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с [12]. Концентрация мышьяка в растворе-расплаве $Ga-As$ определялась из фазовой диаграммы [13].

Результаты расчетов таковы. Средний размер островков $GaAs$ на подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ в процессе образования сплошного слоя очень быстро увеличивается со временем (рис. 2). Время образования сплошного слоя $GaAs$ на подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ τ_0 и его толщина h_0 уменьшаются с ростом начального переохлаждения раствора-расплава (рис. 3). Толщина слоя h на подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ существенно меньше, чем толщина слоя h_i на инвертирующей подложке $GaAs$ (рис. 4). Толщины h и h_i с ростом ΔT^0 увеличиваются, а при $\Delta T^0 < 4$ К сплошной слой $GaAs$ на подложке $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ не образуется.

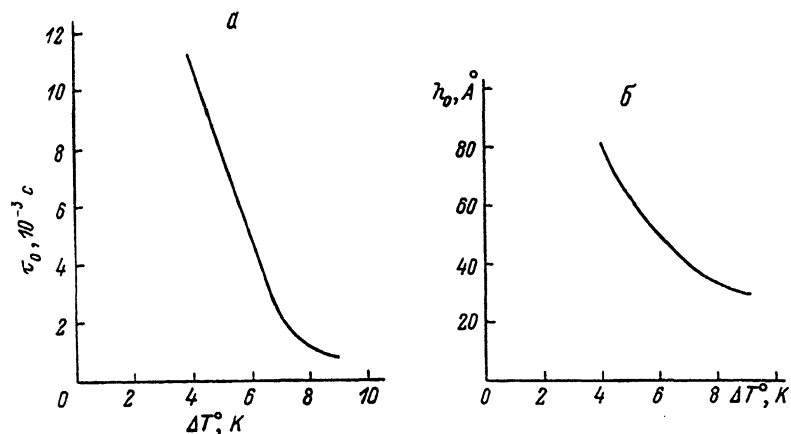


Рис. 3. Расчетная зависимость времени образования сплошного слоя GaAs на подложке $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ τ_0 (а) и его толщины h_0 (б) от начального переохлаждения раствора-расплава Ga—As ΔT^0 при $l = 50 \text{ мкм}$, $T = 900^\circ \text{C}$.

4. Экспериментальная проверка модели релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса осуществлялась на примере выращивания слоя GaAs на подложке $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$. Исходно брались две химически полированные пластины GaAs (100) и помещались в специальную кассету. На одной из них вначале выращивался слой $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ толщиной 0.1—0.3 мкм. Затем пластину GaAs со слоем $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ (основная подложка) помещали под другую подложку GaAs (инвертирующую) так, что образовывался зазор $l = 50 \text{ мкм}$ (рис. 1).

Эпитаксия велась при температуре около 900°C в изотермических условиях из предварительно пересыщенного раствора-расплава Ga—As. Начальное пересыщение создавалось путем предварительного переохлаждения раствора-расплава на ΔT^0 .

Время контакта подложки с раствором-расплавом было около 2 мин и существенно превосходило время полной релаксации пересыщения раствора-расплава, которое не превышало 0.1 с для зазора толщиной 50 мкм.

Исследовалось изменение толщины слоя GaAs на основной и инвертирующей подложках в зависимости от величины начального переохлаждения раствора-расплава. Толщина слоя GaAs, выросшего на основной подложке $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$, измерялась методом ОР-ФЭС [14], а толщина слоя GaAs, выросшего на инвертирующей подложке, измерялась с помощью профилометра.

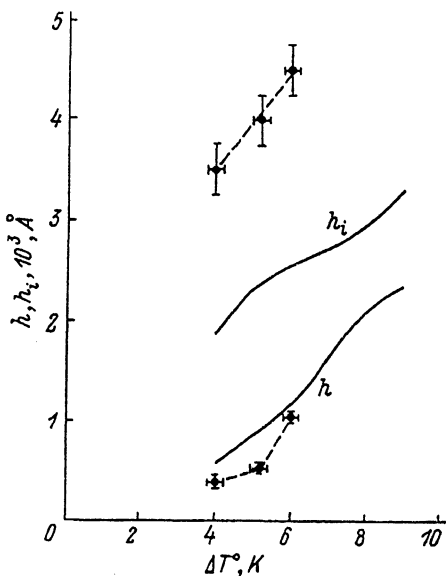


Рис. 4. Зависимость толщины слоя GaAs на подложке $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ h , толщины слоя GaAs на подложке GaAs h_i от начального переохлаждения раствора-расплава ΔT^0 при $T = 900^\circ\text{C}$ и $l = 50 \text{ мкм}$. Сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент.

Результаты экспериментальной проверки модели релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса таковы. Толщина слоя GaAs h , вырастающего на подложке Ga_{0.6}Al_{0.4}As вслед за переходным слоем, существенно меньше толщины слоя GaAs h_i , вырастающего на инвертирующей подложке GaAs (рис. 4). Так, при выращивании слоя GaAs на подложке Ga_{0.6}Al_{0.4}As при начальном переохлаждении раствора-расплава $\Delta T^0 = 4$ К оказывается, что $h = 350$ Å, а $h_i = 3500$ Å, при этом толщина переходного слоя GaAlAs между слоем GaAs и подложкой составила 80 Å.

С ростом начального переохлаждения раствора-расплава ΔT^0 толщины слоев h и h_i увеличиваются начиная только с некоторых $\Delta T^0 = \Delta T_{\min}^0$. Например, сплошной слой GaAs на подложке Ga_{0.6}Al_{0.4}As не образуется при $\Delta T^0 < 4$ К.

Итак, существенное различие толщин слоев GaAs на основной и инвертирующей подложках, а также ход их зависимостей от величины начального переохлаждения раствора-расплава подтверждают математическую модель релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса.

5. Таким образом, предложенная и экспериментально подтвержденная модель релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса позволяет учесть существенные различия механизмов начальных стадий роста слоев на основной и инвертирующей подложках и взаимное влияние этих подложек в процессе релаксации пересыщения раствора-расплава, что дает возможность управлять толщинами субмикронных слоев.

Список литературы

- [1] Бессолов В. Н., Кукушкин С. А., Лебедев М. В., Царенков Б. В. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1507—1512.
- [2] Бессолов В. Н., Конников С. Г., Лебедев М. В. и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 1. С. 165—169.
- [3] Сахало Т. В., Кукушкин С. А. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 78—83.
- [4] Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. Вып. 11/12. С. 525—538.
- [5] Френкель Я. И. // Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 409—465.
- [6] Кукушкин С. А., Слезов В. В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 4. С. 38—47.
- [7] Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. // ФММ. 1975. Т. 39. № 3. С. 553—558.
- [8] Беленький В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. М.: Наука, 1980. 88 с.
- [9] Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288 с.
- [10] Small M. B., Potemski R. M. // J. Cryst. Growth. 1983. Vol. 62. N 2. P. 313—319.
- [11] Konig V., Keck W. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. N 3. P. 685—686.
- [12] Small M. B., Crossley I. // J. Cryst. Growth. 1974. Vol. 27. N 1. P. 35—48.
- [13] Hall R. N. // J. Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110. N 2. P. 385.
- [14] Арсентьев И. Н., Гарбузов Д. З., Конников С. Г. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 12. С. 2206—2211.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 марта 1991 г.