

УПРАВЛЕНИЕ ПРОТЯЖЕННОСТЬЮ ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ (ЖФГЭ) В СИСТЕМЕ InGaAsP / InP

*Н. Ю. Кижжаев, В. И. Кучинский, С. А. Никишин, К. Ю. Погребницкий,
В. Б. Смирницкий, Н. Н. Фалеев*

Приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о влиянии интенсивности перемешивания расплава при жидкостной эпитаксии на протяженность переходных слоев в системе InP/InGaAsP. На примере двухслойной гетероструктуры $\text{InP}-\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y_1}-\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y_2}$ проанализированы стадии образования переходных слоев, а также высказаны модельные представления о характере распределения состава и механических напряжений в них.

Введение

Результатом недавних исследований [1-3] явилась констатация существования относительно непротяженных ($45 \pm 40 \text{ \AA}$) переходных слоев (ПС) в многослойных структурах на основе твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, полученных методом ЖФГЭ из переохлажденных растворов-расплавов при постоянной температуре роста. Более ранние работы [4-6] свидетельствовали о том, что на протяженность существенно влияет различие составов наращиваемого «и подложечного» твердых растворов даже при соблюдении условия изопериодичности гетерокомпозиции при температуре эпитаксии [4]. Была также обнаружена в [5, 6] тенденция к увеличению ПС с ростом величины несоответствия параметров кристаллической решетки слоев многослойной структуры. Однако результаты [1-8] не дают полного представления о механизме образования ПС в условиях ЖФГЭ, что затрудняет отработку воспроизводимых технологических процессов получения многослойных структур. Поскольку процесс образования ПС заканчивается на ранних стадиях ЖФГЭ, для которых характерно самопроизвольное «закручивание» надвигаемого на подложку раствора-расплава [9], то представляются актуальными как изучение характера гидродинамического состояния раствора-расплава в различные моменты времени его контактирования с подложкой, так и исследование вклада этого фактора в процессы, определяющие протяженность и состав ПС.

Настоящая работа посвящена изучению влияния гидродинамических факторов на протяженность и состав ПС. В качестве модельной выбрана структура $\text{InP}-\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y_1}-\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y_2}$ ($x_1 \simeq 0.58$, $y_1 \simeq 0.9$, $x_2 \simeq 0.72$, $y_2 \simeq 0.6$). Основная цель проведенных исследований — это изучение возможных путей управления составом ПС при ЖФГЭ многослойных структур.

Эксперимент и основные результаты

Выращивание модельных структур осуществлялось при температурах $T = 645$ и $595 \text{ }^\circ\text{C}$ из переохлажденных на 5 К растворов-расплавов на подложках InP (100). Использовали три схемы эксперимента.

По первой схеме, аналогичной описанной в [1-3], контейнер с растворами-расплавами перемещался по поверхности подложки со скоростью $V = 1-3 \text{ см/с}$

и останавливался на краю подложки на 30—150 с для выращивания слоя толщиной более 0.1 мкм (рис. 1). Указанная толщина была достаточна для измерения величины и знака несоответствия параметров решетки (НПР) подложки и каждого из слоев структуры. Температура эпитаксии составляла 645 °С. В такой технике было выполнено две серии экспериментов, различавшиеся тем, что в первой из них состав жидкой фазы для выращивания второго от подложки слоя (рис. 1) поддерживался постоянным и соответствовал $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{As}_{y_2}\text{P}_{1-y_2}$, имеющему НПР с подложкой ${}_2(\Delta a/a)_1 = +1.5 \cdot 10^{-3}$, а во второй серии состав жидкой фазы для второго слоя также поддерживался постоянным, но соответствовал $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{As}_{y_2}\text{P}_{1-y_2}$, имеющему НПР с подложкой, близкое к нулю, а именно ${}_2(\Delta a/a)_1 = -4 \cdot 10^{-4}$. Содержание Ga в растворе-расплаве для выращивания первого от подложки слоя варьировалось в обеих сериях от опыта к опыту в одинаковых пределах $1.8 \leq x_{\text{Ga}}^s \leq 2.2$ ат.%, что соответствовало изменению

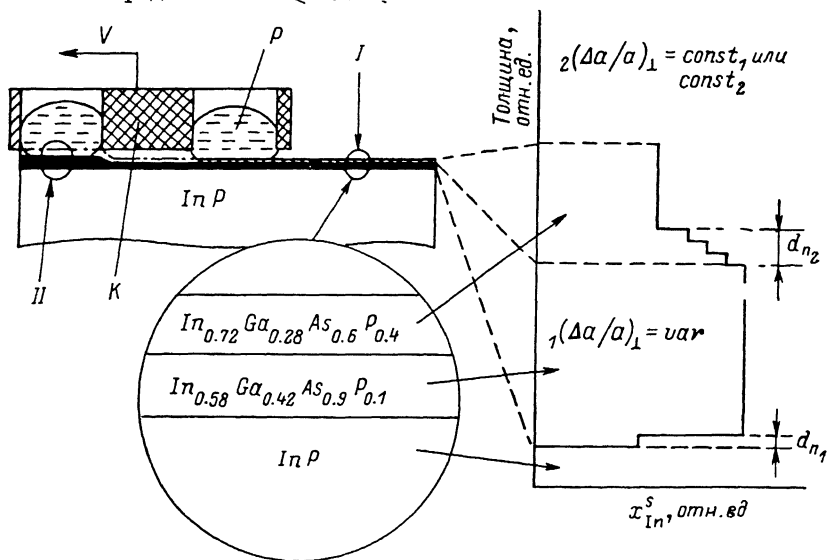


Рис. 1. Схема поперечного сечения контейнера (K) с растворами-расплавами (P), перемещаемого по поверхности подложки.

В области I контейнер движется без остановок, в области II контейнер останавливается для выращивания слоя (для измерения величины и знака $\Delta a/a$). Область I исследовалась методом ОРФЭС (справа характерный ОРФЭС профиль состав—толщина), область II — на трехкристалльном рентгеновском спектрометре.

величины НПР, выращиваемого из него $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{As}_{y_1}\text{P}_{1-y_1}$ в диапазоне $-3 \cdot 10^{-3} \leq {}_1(\Delta a/a)_1 \leq 3 \cdot 10^{-3}$. Общая толщина слоев твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ в области I (рис. 1) не превышала нескольких десятков нанометров, что позволяло использовать для прецизионного послойного анализа распределения состава по толщине структуры методику, основанную на измерениях отношений разностей фотоэмиссии на скачках рентгеновского поглощения компонентов твердого раствора (ОРФЭС) [10]. С другой стороны, малая толщина слоев позволяла считать их псевдоморфными подложке в указанном выше диапазоне $(\Delta a/a)_1$ [11, 12] и исследовать влияние упругих напряжений на протяженность ПС (d_n) в структуре $\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ (${}_1(\Delta a/a)_1 = \text{var}$)— $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ (${}_2(\Delta a/a)_1 = \text{const}_1$ или const_2). Результаты этих исследований представлены на рис. 2.

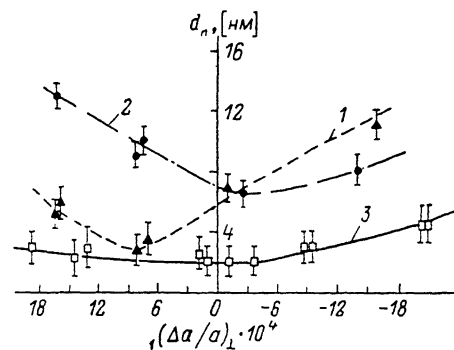
Характер изменения d_n от величины НПР подложки и слоя $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ не вполне соответствует существующим представлениям о поведении напряженного зародыша при ЖФГЭ [12]. В соответствии с известными представлениями [12] следовало ожидать, что минимизация величины d_n должна происходить при $(\Delta a/a)_1 \rightarrow 0$ обоих слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, выращенных последовательно на подложке из двух растворов-расплавов. Именно в этом случае можно было бы пренебречь вкладом упругих напряжений в центре новой фазы на величину его критических размеров и считать, что термодинамичес-

кая неравновесность жидкой и твердой фаз в момент их контакта является доминирующей движущей силой подрастворения подложки раствором-расплавом. Последний процесс приводил бы в основном к возникновению шероховатости границы раздела, идентифицируемую на ОРФЭС профилях состав—толщина, как область переменного состава (рис. 1). Протяженность этой области и принимается в [1-3] за протяженность ПС. Отклонение $|\delta_1(\Delta a/a)_1|$ первого от подложки слоя от нулевого значения должно было бы усиливать неравновесность жидкой и твердой фаз и тем самым увеличивать $d_{ПЗ}$. Однако результаты, представленные на рис. 2, не укладываются в эту простую схему. С учетом данных работ [1-3] мы попытались оценить роль гидродинамического состояния раствора-расплава в обнаруженном эффекте.

Гидродинамические оценки, выполненные нами с учетом моделей [13] и значений величины кинематической вязкости индия для температур 600—650 °С, взятых из работы [9], показали, что в первой схеме экспериментов движение контейнера по поверхности подложки сопровождается возникновением в растворах-расплавах вихревых потоков (происходит «самопроизвольное» перемешивание). В результате в растворах-расплавах толщиной ~2 мм при скоростях

Рис. 2. Зависимость толщины ПС от величины НПР подложки InP и слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($x \cong 0.58$, $y \cong 0.9$) для различных гетерограниц.

1, 2 — зависимость $d_{ПЗ}$ для гетерограницы $\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ ($|\delta_1(\Delta a/a)_1| \leq 3 \cdot 10^{-3} = \text{var}$) и $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ ($|\delta_2(\Delta a/a)_2| = \text{const}_1 = -4 \cdot 10^{-3}$) и $|\delta_3(\Delta a/a)_3| = \text{const}_2 = +1.2 \cdot 10^{-3}$, 3 — зависимость $d_{ПЗ}$ для гетерограницы $\text{InP} - \text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ ($|\delta_1(\Delta a/a)_1| \leq 3 \cdot 10^{-3} = \text{var}$).



движения подложки V и раствора-расплава U относительно друг друга $V=U \cong \cong 1-3$ см/с в течение нескольких секунд возникает стационарное распределение скоростей по толщине раствора-расплава. Таким образом, начальная стадия роста в такой схеме эксперимента принципиально происходит в условиях, когда отсутствует стабильное и однородное перемешивание раствора-расплава. Мы предположили, что последнее обстоятельство дополнительно изменяет концентрационные условия на начальной стадии роста на фронте кристаллизации и является одной из причин, наблюдаемой на рис. 2, характера изменения $d_{ПЗ}$.

Проверка этого предположения была реализована в экспериментах, выполненных по второй и третьей схемам (рис. 3, а, б). В них слои твердых растворов выращивались из щелевых контейнеров с растворами-расплавами, перемещавшимися по поверхности подложки со скоростью до 10 см/с. При этом устройство для реализации этой схемы было аналогично описанному в [1-3] и дополнительно снабжено поршнем, обеспечивавшим ускоренное движение раствора-расплава в щелевом контейнере в момент его контакта с подложкой. В результате скорость движения раствора-расплава (характеризующая интенсивность его перемешивания) относительно подложки можно было варьировать в различных опытах от нуля до $U \cong 200$ см/с. При этом, используя щелевые контейнеры шириной ~3 мм и высотой ~0.5 мм, можно было в одном эксперименте (вторая схема эксперимента (рис. 3, а)) обеспечить рост слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на части подложки из принудительно перемешиваемого раствора-расплава (область I на рис. 3, а), а на другой ее части — из раствора-расплава, «самопроизвольно» перемешивающегося за счет движения подложки и раствора-расплава относительно друг друга (область II на рис. 3, а). В третьей схеме эксперимента (рис. 3, б) рост на всей поверхности подложки осуществлялся из принудительно перемешиваемого раствора-расплава как для первого ($\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.9}\text{P}_{0.1}$), так и для второго ($\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$) от подложки слоев. Эти две схемы экспериментов были реализованы при температуре роста 595 °С и начальном переохлаждении растворов-расплавов на $\Delta T = 5$ К.

В образцах, полученных по второй схеме эксперимента, наблюдали изменение спектрального положения максимума краевой полосы люминесценции твердого раствора с изменением гидродинамического состояния раствора-расплава, из которого происходило выращивание (рис. 4, кривая 1). Эта схема

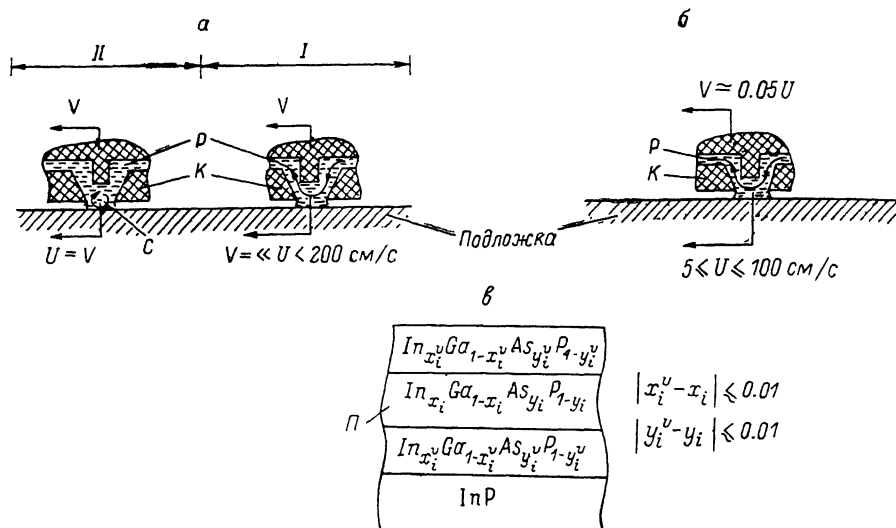


Рис. 3. Схемы поперечного сечения контейнера (К) с растворами-расплавами (Р), перемещаемого по поверхности подложки со скоростью V , и схема поперечного скола структуры, образующейся на подложке при эпитаксии из одного раствора-расплава, в котором не стабилизированы гидродинамические параметры.

C — область «самопроизвольного» перемешивания раствора-расплава; непрерывные линии со стрелками называют направление движения принудительно перемешиваемого (со скоростью U) раствора-расплава; \bar{l} — промежуточный слой постоянного состава; x_i^v и y_i^v — содержание компонентов в слое промежуточного (или переменного) состава, образующихся на стадиях соединения и разъединения подложки и раствора-расплава; значения $|x_i^v - x_i|$ и $|y_i^v - y_i|$ оценены из наблюдаемого по данным фотолюминесценции сдвига спектрального положения краевой полосы люминесценции твердых растворов $In_{x_i}Ga_{1-x_i}As_{y_i}P_{1-y_i}$ в зависимости от скорости движения (интенсивности перемешивания) раствора-расплава.

эксперимента позволила установить, что при указанных выше условиях роста изменения скорости движения раствора-расплава относительно подложки от $U \approx 5$ до 40—80 см/с приводит к смещению максимума краевой полосы люминесценции твердых растворов $In_{x_i}Ga_{1-x_i}As_{y_i}P_{1-y_i}$ ($i = 1, 2$) в длинноволновую об-

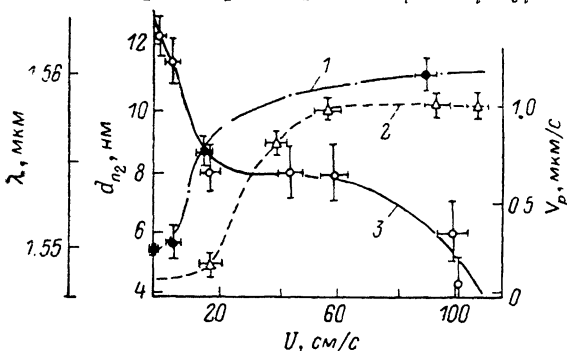


Рис. 4. Зависимости от скорости движения раствора-расплава U спектрального положения максимума краевой полосы люминесценции λ для слоев $In_{0.58}Ga_{0.42}As_{0.9}P_{0.1}$ (1), скорости роста V_p эпитаксиальных слоев $In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4}$ (2) и толщины ПС d_{n2} для случая $|\Delta(a/a)_L| \geq 0$ ($i = 1, 2$) (3).

ласть на 10—14 мэВ. С другой стороны, эксперименты, выполненные по третьей схеме, показали, что наряду со смещением максимума краевой полосы люминесценции (рис. 4, кривая 1) происходит возрастание и скорости роста эпитаксиального слоя (рис. 4, кривая 2) по мере увеличения скорости движения раствора-расплава относительно подложки. В области скоростей $U \approx 50$ —80 см/с происходит стабилизация скорости роста эпитаксиального слоя (рис. 4, кривая 2), т. е. она перестает зависеть от интенсивности перемешивания раствора-расплава.

Полученные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что при ЖФГЭ неконтролируемое перемешивание раствора-расплава, возникающее на стадиях его совмещения и разъединения с подложкой, сопровождается ростом на последней слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, имеющих состав, отличающийся от состава слоя, растущего из перемешиваемого (неподвижного) раствора-расплава. Состав слоя, растущего из переохлажденного на известное количество градусов перемешиваемого (неподвижного) раствора-расплава. Состав слоя, растущего из переохлажденного на известное количество градусов перемешиваемого раствора-расплава, можно заранее предсказать, используя эмпирическую фазовую диаграмму системы $\text{In}-\text{Ga}-\text{As}-\text{P}$ [14]. Используя эмпирические выражения для ликвидуса и солидуса из [14], мы провели оценку предельно возможного сдвига максимума краевой полосы люминесценции твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (за счет изменения его состава Δx и $\Delta y \leq 0.01$) из-за изменения концентрации компонентов раствора-расплава на границе с подложкой во время неконтролируемого (или принудительного) перемешивания раствора-расплава. При оценке мы полагали, что перемешивание в предельном случае может изменить концентрацию компонентов на границе подложка—раствор-расплав до значений, соответствующих x_j^i на поверхности жидкой фазы. Расчет показал, что предельный сдвиг максимума краевой полосы люминесценции для наших условий эксперимента ($T_0=595$ или 645 °C, $\Delta T=5$ K, $T_n=600$ или 650 °C соответственно, где T_n — ликвидусная температура насыщенного раствора-расплава) составит $\sim 20-30$ мэВ, что находится в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемыми значениями $10-14$ мэВ.

Исходя из проведенных оценок можно утверждать, что состав и его распределение по толщине промежуточных слоев зависят от скорости совмещения и разъединения подложки и раствора-расплава, а также от интервала времени между этими операциями. С учетом сказанного следует ожидать, что в предельном случае из одного раствора-расплава может вырасти трехслойная структура (рис. 3, е). Первый и последний слой этой структуры могут иметь переменный состав (x_j^i ; y_j^i) по толщине и по площади подложки. Эти слои образуются на стадии совмещения и разъединения подложки и раствора-расплава. Для этой стадии характерно изменение во времени и в направлении движения гидродинамического состояния раствора-расплава. Слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, заключенный между двумя слоями переменного или промежуточного состава (рис. 3, е), имеет состав, неравновесный составу поверхности переохлажденного раствора-расплава при температуре T_0 . Состав этого слоя равновесен составу только части раствора-расплава, находящейся вблизи межфазной границы, и соответствует x и y в слоях, полученных в условиях, когда только диффузия компонентов раствора-расплава определяет параметры процесса роста [5, 6]. Чем меньше интервал времени между моментами начала и конца процессов совмещения и разъединения раствора-расплава и подложки, тем меньше протяженность промежуточного слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ постоянного состава. А чем выше скорость относительного движения подложки и раствора-расплава, тем меньше (при отсутствии останков) степень изменения состава по толщине промежуточных слоев, представленных на рис. 3, е. Прямое измерение состава методом ОРФЭС не обнаруживает схематично показанного нами на рис. 3, е изменения содержания элементов III и V групп по толщине слоя, выращенного из одного неконтролируемо перемешиваемого раствора-расплава, что связано, по нашему мнению, с недостаточной разрешающей способностью этого метода (Δx_i и $\Delta y_i > 0.01$). Применение оже-спектроскопии или вторичной ионной масс-спектрометрии для изучения таких слоев в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия соответствующих методических разработок и близких значений разрешающей способности оже-спектроскопии. Однако фотолюминесцентные исследования, результаты которых представлены на рис. 4 (кривая 1), позволяют обнаружить эффект появления промежуточных слоев по сдвигу максимума краевой полосы люминесценции. Эти данные хорошо коррелируют и с результатами по изменению скорости роста слоя в зависимости от интенсивности перемешивания растворов-расплавов (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, поскольку величина и знак НПП промежуточных слоев, растущих на стадии неконтролируемого перемешивания растворов-расплавов, должны изменяться по толщине структуры, а структура остается в целом псевдоморфной подложке (из-за малости толщины этих слоев), то классическая схема ЖФГЭ принципиально не позволяет получить многослойную структуру, изопериодическую подложке при температуре роста. Однако введение принудительного перемешивания растворов-расплавов при скоростях их движения относительно подложки, превышающих 50—80 см/с, позволяет решить задачу управления протяженностью ПС в таких структурах за счет стабилизации концентрационных параметров раствора-расплава вблизи фронта кристаллизации в течение всего времени контактирования подложки и раствора-расплава. Помимо возможности получения структур с НПП $\rightarrow 0$ при температуре роста, введение контролируемого перемешивания раствора-расплава позволяет снизить протяженность ПС и в многослойных структурах со значительным исходным НПП, что иллюстрируется кривой 3 на рис. 4.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Скорость процесса образования переходных слоев в системе InGaAsP/InP превышает величину 1 мкм/с, а их состав и протяженность зависят от гидродинамического состояния, подаваемого на подложку раствора-расплава.

2. Наблюдаемое на ОРФЭС профилях изменение состава в переходной области связано в первую очередь с непланарностью границы раздела, которая резко возрастает в структурах с большим НПП ($|\Delta a/a|_{\perp} > 1 \cdot 10^{-3}$) каждого из слоев.

3. Различие составов слоев, растущих из одного и того же исходного раствора-расплава на этапах совмещения (разъединения) или во время быстрого перемещения по поверхности подложки, и слоя, кристаллизующегося в статических (без перемешивания за счет конвекции или принудительно) условиях из того же раствора-расплава, в системе InGaAsP/InP связано с тем, что при $U > 50$ —70 см/с проявляются кинетические ограничения скорости роста слоев четверных твердых растворов.

Авторы выражают благодарность С. Г. Конникову и В. П. Улину за плодотворные обсуждения полученных результатов.

Список литературы

- [1] Алферов Ж. И., Бер Б. Я., Кижаяев К. Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 16. С. 961—968.
- [2] Алферов Ж. И., Арсентьев И. Н., Гарбузов Д. З. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 6. С. 1108—1114.
- [3] Кижаяев К. Ю., Конников С. Г., Никишин С. А. и др. // Письма в ЖТФ. Т. 13. Вып. 3. 1987. С. 132—136.
- [4] Brunelmeir P. E., Hsieh K. K., Deppe D. G. et al. // J. Cryst. Growth. 1985. Vol. 71. P. 705—710.
- [5] Feng M., Cook L. W., Tashima M. H., Stillman G. E. // Appl. Phys. Lett. 1979. Vol. 34. N 10. P. 697—699.
- [6] Cook L. W., Feng M., Tashima M. H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 37. N 2. P. 173—175.
- [7] Арсентьев И. Н., Гарбузов Д. З., Конников С. Г. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 12. С. 2206—2211.
- [8] Гарбузов Д. З., Жмакин А. И., Журавлевич Е. В. и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Москва, 1988. Т. 2. С. 257.
- [9] Loung S. Y., Schumaker N. E. // J. Cryst. Growth. 1982. Vol. 60. P. 421—433.
- [10] Бакалейников Л. А., Конников С. Г., Позребуцкий К. Ю., Фалеев Н. Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Физические методы исследования поверхности и диагностики материалов». Кишинев, 1986. С. 26.
- [11] Вдовин В. И., Зайцев А. А., Малькова Н. В. и др. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 2. С. 353—359.
- [12] Болговитянов Ю. Б. Препринт. Института физики полупроводников. № 2-82. Новосибирск, 1982.
- [13] Шиллтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969. 742 с.
- [14] Kirpal E. // J. Cryst. Growth. 1984. Vol. 67. P. 441—457.