

06; 12

© 1990 г.

## ЭЛЕКТРОЖИДКОСТНАЯ ЭПИТАКСИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*В. Н. Демин, О. В. Нарожняя, Ф. А. Кугнецов*

Экспериментально осуществлена электрожидкостная эпитаксия арсенида галлия на подложках ориентации (111), (110), (100) с использованием переменного электрического тока 1—1000 Гц в ячейке вертикального типа с непосредственной регистрацией скорости кристаллизации. Отличная от нуля скорость процесса получена для подложек ориентации (111), что объясняется в рамках разработанной ранее модели ЭЖЭ на переменном токе достижением кинетических режимов процесса.

### Введение

Предпринятые в последнее время усовершенствования техники жидкофазной эпитаксии позволили использовать этот метод для выращивания сверхтонких слоев и структур с квантово-размерными эффектами [1<sup>-5</sup>]. Эти результаты были достигнуты путем уменьшения времен роста пленки, быстрой сменой ростового расплава. Характерные времена роста при этом составляют величины 10—1000 мс, а лимитирующим этапом процесса осаждения может становиться не диффузия в жидкой фазе, а процесс гетерогенной кристаллизации на поверхности подложки [6<sup>-8</sup>]. Поэтому очевидным является важность знания лимитирующего этапа процесса осаждения для построения адекватных математических моделей процесса, позволяющих надежно предсказывать скорости роста и толщины наращиваемых слоев. Нахождение кинетических констант гетерогенной кристаллизации, позволяющих установить лимитирующий этап процесса осаждения [6] в обычной жидкостной эпитаксии, требует довольно сложного и длительного эксперимента [9, 10] и не получило широкого распространения.

Анализ процесса электрожидкостной эпитаксии (ЭЖЭ) в переменном электрическом поле [11] показывает, что различие механизмов кристаллизации и растворения может привести к отличию от нуля суммарной скорости и в итоге дает возможность получить информацию об этапе гетерогенной кристаллизации. В данной работе приведены экспериментальные результаты электрожидкостной эпитаксии арсенида галлия в переменном электрическом поле.

### Экспериментальная часть

Эксперименты по электрожидкостной эпитаксии арсенида галлия с использованием переменного электрического тока проводились в ячейке вертикального типа с вращающейся подложкой (рис. 1) [12]. Электрическая схема позволяла пропускать через ячейку с подложкой 5×10 мм переменный ток прямоугольной формы (меандр) частотой 1—4000 Гц, величиной до 10 А. Ростовая ячейка вместе с токоподводящими молибденовыми электродами была включена в плечо двойного моста МОД-61, что давало возможность измерять сопротивление ячейки с вращающейся подложкой в процессе эксперимента через задаваемые промежутки времени (обычно 5—10 мин). Электрический контакт токоподводящих проводов к вращающемуся токоподводу с подложкодержателем осуществлялся через жидкий металлический сплав на основе галлия и индия. Сопротивление

цепи, состоящей из подводящих электродов, графитового тигля с расплавом составляло  $4.5-6.5 \cdot 10^{-3}$  Ом в зависимости от длины электродов. Сопротивление подложки было не менее 50 % этой величины. Чувствительность схемы измерения сопротивления  $2.5 \cdot 10^{-6}$  Ом. Дрейф сопротивления ячейки через 5 мин после включения тока определялся в основном нес абильтностью контакта к вращающемуся токоподводу и не превышал величины  $3 \cdot 10^{-5}$  Ом при вращении подложкодержателя со скоростями 30—116 об./мин. При постоянстве температуры печи, сопротивлении подводящих токоподводов, электрических контактов величина изменения сопротивления в цепи ячейки в процессе ЭЖЭ будет пропорциональна скорости кристаллизации (травления) подложки, что дает возможность ее непосредственной регистрации [13].

На рис. 2 приведен пример измерения сопротивления в процессе ЭЖЭ арсенида галлия с наличием и отсутствием источника арсенида галлия в растворе-расплаве (подложка  $n=10^{18}$  см<sup>-3</sup>, выращенные слои  $n=4-5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>). Отметим,

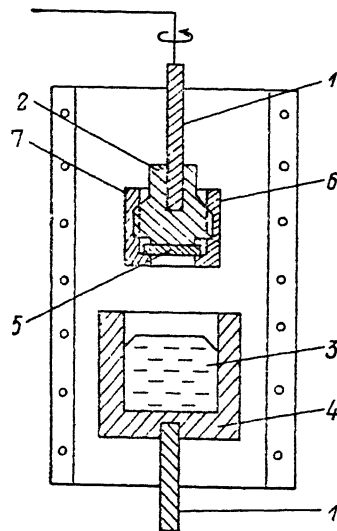


Рис. 1. Схема установки.

1 — молибденовый токоподвод, 2 — молибденовый винт-электрод, 3 — раствор-расплав, 4 — графитовый тигль, 5 — подложка, 6 — графитовый подложкодержатель, 7 — покрытие из нитрида бора.

что чувствительность методики определения скорости кристаллизации (травления) зависит от величины измерения сопротивления нарастающего (стравливаемого) слоя на единицу толщины  $\Delta R/\Delta h$ . При очень высоких уровнях легирования арсенида галлия ( $n > 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) использовать эту методику измерения в процессе ЭЖЭ с вращением подложки, по-видимому, будет затруднительно.

Электрожидкостная эпитаксия арсенида галлия из нелегированного раствора расплава была проведена для подложек ориентации (111),  $p=1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>; (110),  $n=1.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>; (100),  $n=10^{18}$  см<sup>-3</sup> в интервале частот переменного

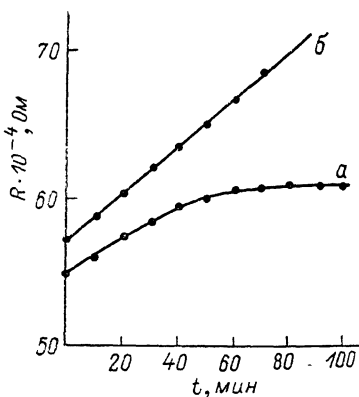


Рис. 2. Изменение сопротивления ячейки в стационарном процессе ЭЖЭ арсенида галлия.

а — без источника, б — с источником арсенида галлия.  $T=800$  °С,  $j=10$  А/см<sup>2</sup>.

тока 1—1000 Гц. Выбранный интервал соответствовал случаю больших частот, когда период колебаний намного меньше характерного времени установления стационарного состояния за счет диффузии [11], т. е.  $\sqrt{\omega H^2/D} \ll 1$ , где  $H$  — толщина жидкой зоны раствора-расплава.

Электрожидкостная эпитаксия GaSb с использованием разнополярных импульсов в области низких частот  $\sqrt{\omega H^2/D} \gg 1$  была осуществлена в ранней работе [14].

Наличие источника арсенида галлия в виде мелкоизмельченных кусочков и вращение подложки в расплаве обеспечивало равновесную концентрацию арсенида галлия в расплаве во время проведения экспериментов.

Как показали наши эксперименты, проведенные при 600, 700, 800 °С и плотности тока 10 А/см<sup>2</sup>, при использовании подложек (110), (100) сопротивление цепи ячейки не зависит от частоты пропускаемого тока (рис. 3, а, б).

При использовании подложек ориентации (111) А, (111)В в этих же условиях наблюдается уменьшение сопротивления ячейки (травление подложки), зависящее от частоты пропускаемого тока. На рис. 3, в показано изменение сопротивления в цепи ячейки с подложкой арсенида галлия ориентации (111) А, ( $T=800^\circ\text{C}$ ,  $j=10\text{ А/см}^2$ ) при пропускании переменного тока различной частоты.

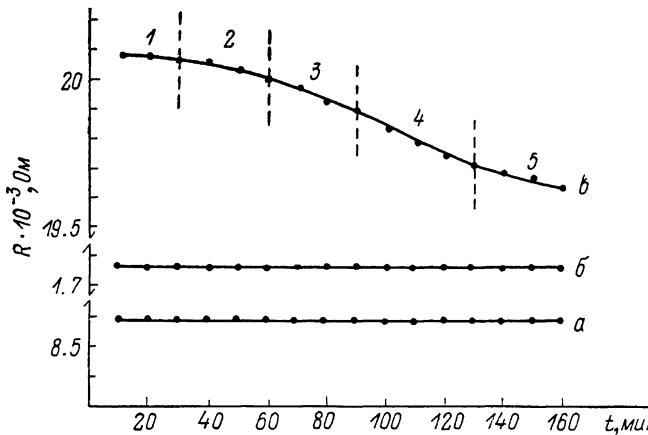


Рис. 3. Изменение сопротивления ячейки в процессе ЭЖЭ на переменном токе.

а — подложка арсенида галлия ориентации (100), б — подложка (110), в — подложка (111) А.  $T=800^\circ\text{C}$ ,  $j=10\text{ А/см}^2$ . 1 — 1000, 2 — 100, 3 — 10, 4 — 2, 5 — 50 Гц.

Согласно рассмотренной в [11] модели процесса, полученные данные означают, что константы формальных реакций роста и растворения для ориентаций (110) и (100) достаточно велики, так что для используемых в эксперименте частот процесс кристаллизации (растворения) протекает в диффузионной области, реализуемой, согласно [11], при выполнении неравенства

$$\sqrt{\omega D} \ll K_1, K_2,$$

где  $K_1, K_2$  — константы, определяемые соотношением

$$v(\Delta c) = \begin{cases} K_1 \Delta c, & \Delta c > 0, \\ K_2 \Delta c, & \Delta c < 0, \end{cases}$$

$D$  — коэффициент диффузии,  $\Delta c$  — пересыщение кристаллизующего компонента,  $v$  — скорость кристаллизации.

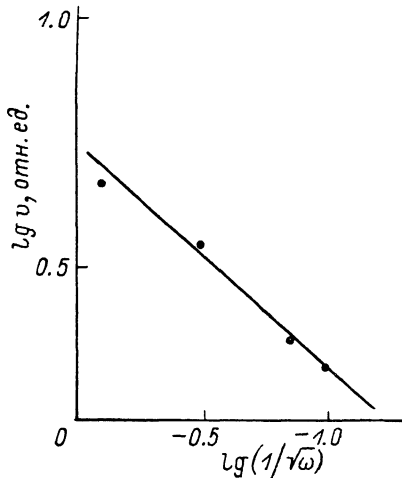


Рис. 4. Зависимость скорости травления арсенида галлия от частоты пропускаемого тока.

Ориентация (111) А.  $p=1 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ ,  $T=800^\circ\text{C}$ ,  $j=10\text{ А/см}^2$ .

В диффузионной области симметричность диффузионных потоков кристаллизующего компонента при перемене знака направления тока и приводит к нулю суммарную скорость процесса. Полученные нами экспериментальные результаты на подложках ориентации (100), (110) показывают, что в этом случае для использованных в эксперименте времен  $\tau=1/\omega > 10^{-3}\text{ с}$  жидкостная эпитаксия арсенида галлия протекает равновесно и лимитируется диффузией осаждаемого компонента (диффузионная область).

Наблюдаемое для ориентации (111) подложек арсенида галлия травление при использовании переменного тока свидетельствует о том, что процесс протекает в кинетической макрообласти, где скорость определяется кинетическими константами роста и растворения  $K_1$  и  $K_2$ . Область реализуется при условии

$$\sqrt{\omega D} \gg K_1, K_2.$$

Согласно полученным данным, процесс жидкофазной эпитаксии арсенида галлия на подложках с ориентацией (111) протекает в кинетической области для времен  $\tau = 1/\omega < 1$  с, что согласуется с результатом, полученным в [6].

Выражение для среднего по времени значения скорости кристаллизации в переменном электрическом поле в жидкофазной области определяется значением [11]

$$v = \frac{1}{\pi} (K_1 - K_2) \left\{ \frac{Ec_p u}{\sqrt{\omega D}} + \frac{dc_p}{dT} \frac{P_j}{v \omega \left( \frac{\lambda_1}{v x_1} + \frac{\lambda_2}{v x_2} \right)} \right\},$$

где  $x_1, x_2$ ;  $\lambda_1, \lambda_2$  — коэффициенты температуропроводности и теплопроводности расплава и подложки соответственно;  $i$  — плотность электрического тока на поверхности подложки;  $c_p$  — равновесная концентрация;  $E$  — напряженность электрического поля;  $u$  — подвижность кристаллизующего вещества.

Поэтому наблюдаемое в эксперименте травление подложек ( $v < 0$ ) ориентации (111) А при приложении переменного электрического тока означает, согласно (11), что  $K_1 < K_2$ . Естественно, что это неравенство строго справедливо лишь в рамках экспериментально исследованного интервала пересыщений. Относительное пересыщение  $(\Delta c)/c_p$ , вычисленное на основе второго слагаемого формулы (4), меняется от  $8.9 \cdot 10^{-4}$  (900 Гц) до  $1.9 \cdot 10^{-2}$  (2 Гц) при плотности тока  $10$  А/см<sup>2</sup>.

Кроме того, соотношение между  $K_1$  и  $K_2$  может зависеть от примесей, которые в качестве легирующих компонентов могут присутствовать в растворе-расплаве. Интересно, что при кристаллизации из водных растворов некоторых солей было показано, что небольшой добавкой поверхностно-активных веществ можно изменить соотношение между  $K_1$  и  $K_2$  на обратное [15]. Не исключено, что это может наблюдаться и в случае жидкостной эпитаксии из высокотемпературных растворов-расплавов.

Построенная по экспериментальным данным зависимость скорости растворения (111) А арсенида галлия в относительных единицах  $(\Delta R/\Delta t)$  от частоты переменного тока в логарифмических координатах достаточно хорошо укладывается на прямую (рис. 4). Это подтверждает возможность использования для интерпретации экспериментальных результатов электрожидкостной эпитаксии в переменном поле рассмотренной в [11] физико-химической модели этого процесса.

## Выводы

Проведена электрожидкостная эпитаксия арсенида галлия с использованием переменного электрического тока на подложках (111), (100), (110). Достигнут кинетический режим процесса для подложек ориентации (111) при частотах  $\omega > 1$  Гц.

Результаты эксперимента показывают, что жидкофазная эпитаксия арсенида галлия на подложках (100), (110) для времен роста  $\tau > 10^{-3}$  с протекает в диффузионной области, а для ориентации (111) для времен  $\tau < 1$  с в кинетической.

## Список литературы

- [1] Zwicnagl P., Rehm W., Bauser E. // J. Electron. Mat. 1984. Vol. 13. N 3. P. 545—558.
- [2] Yoichi Sasai, Nobuyasu Hasen, Takado Kajiwara. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. N 2. P. L137—L139.
- [3] Lendvay E., Gorog T., Rakovics V. // J. Crystal Growth. 1985. Vol. 72. P. 616—620.
- [4] Benchimol J. L., Slempek S., N'Guyen D. C. et al. // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 56. N 12. P. 4068—4072.
- [5] Арсентьев И. Н., Берт Н. А., Васильев А. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 7. С. 593—597.
- [6] Демин В. Н., Кузнецов Ф. А. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 934—937.
- [7] Brunmeter P. E., Roth T. J., Holonyak N., Jr., Stillman G. E. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56. N 6. P. 1707—1716.
- [8] Rezek E. A., Vojak r. A., Chin R. et al. // J. E. Mat. 1981. Vol. 10. N 1. P. 255—285.
- [9] Kuznetsov F. A., Tchistanova S. T., Borisova L. A. et al. // Thin Solid Film. 1976. Vol. 32. P. 93—99.
- [10] Bryskiewich T. // J. Cryst. Growth. 1978. Vol. 43. P. 101—114.

- [11] Демин В. Н., Красноперов Л. Н., Кузнецов Ф. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2179—2183.
- [12] Кузнецов Ф. А., Демин В. Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. XVI. С. 88—102.
- [13] Isozumi S., Herman C. J., Okamoto A. et al. // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128. N 10. P. 2220—2229.
- [14] Геворкян В. А., Голубев Л. В., Петросян С. Г. и др. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 6. С. 1314—1318.
- [15] Ланов В. И., Новиков А. Н., Присяжнюк В. А. // Промышленная кристаллизация. Л.: Химия, 1969. С. 93—111.

Институт неорганической химии  
СО АН СССР  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
2 ноября 1988 г.

В окончательной редакции  
5 апреля 1989 г.

---