

01; 06; 12

© 1990 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ С ИНВЕРСИЕЙ МАССОПЕРЕНОСА

Т. В. Сакало, С. А. Кукушкин

Изложены теоретические основы релаксационной жидкостной эпитаксии с инверсией массопереноса, позволяющей выращивать сплошные супертонкие слои AC на подложке ABC при неограниченном времени контакта раствора-расплава $A-C$ с подложкой ABC .

Основная идея заключается в использовании для описания эволюции системы островков AC на подложке ABC уравнения Фоккера—Планка для функции распределения островков по размерам. Построена модель процесса в приближении однокомпонентного расплава и получена полная система уравнений, описывающая процесс. Путем численного решения этой системы уравнений найдены функции распределения островков по размерам, зависимости степени заполнения основной подложки, скорости роста и толщины пленки от времени. Получены зависимости времени образования и толщины первичного сплошного слоя от величины начального переохлаждения раствора-расплава и угла смачивания основной подложки осаждаемым веществом.

Предлагаемый метод описания эволюции системы островков хорошо согласуется с экспериментом и может быть использован в широком классе задач.

1. В работе [1] был предложен принципиально новый метод получения тонких слоев из жидкой фазы, основанный на инверсии массопереноса.

В данной работе изложены теоретические основы выращивания супертонких слоев методом жидкофазной релаксационной эпитаксии в капилляре.

Супертонкие слои $GaAs$ (50 \AA) выращивались [1] на подложке $Ga_{0,8}Al_{0,2}As$ в системе, состоящей из двух параллельных подложек $Ga_{0,8}Al_{0,2}As$ (основная) и $GaAs$ (инвертирующая), расположенных на расстоянии $l=50 \text{ мкм}$, при температурах $T \approx 900-1100 \text{ К}$ и начальном переохлаждении раствора-расплава $Ga-As$ в зазоре между подложками $\Delta T \approx 1-15 \text{ К}$.

При создании определенного начального переохлаждения возникает поток вещества на подложки. Инвертирующая подложка подготавливается таким образом, что ее поверхность имеет большое количество дефектов и является атомно шероховатой, вследствие чего на ней обеспечивается нормальный рост кристалла.

При этом на основной подложке на начальном этапе происходит трехмерное зародышеобразование, а после образования первичного сплошного слоя предположительно послойный рост пленки.

Рост пленок на обеих подложках продолжается до полной релаксации пересыщения. Положительная роль малого размера капилляра сказывается, как и непосредственно, в том, что в процессе участвует малое количество вещества, так и в том, что этим обеспечивается малое время релаксации пересыщения.

Инвертирующая подложка служит для более быстрого снятия пересыщения в капилляре и создания более значительного притока вещества на нее по сравнению с основной, что дает возможность получения на основной подложке супертонких слоев.

Для успешного осуществления эксперимента необходимо знать такие характеристики процесса, как время образования и толщину первичного сплошного слоя, время полной релаксации пересыщения, характерные скорости ро-

ста и результирующие толщины пленок на обеих подложках, а также прогнозировать зависимость этих величин от величины начального переохлаждения, размера капилляра, угла смачивания подложки осаждаемым веществом (что, в частности, даст возможность оптимального подбора подложки) и т. п. Вследствие высоких скоростей роста пленок в капилляре (по сравнению с другими методами) определение этих характеристик экспериментально не представляется возможным.

Цель данной работы — продемонстрировать возможность нахождения перечисленных выше характеристик теоретическим путем.

2. Зарождение новой фазы в исследуемой системе происходит в основном на подложках (вероятность зарождения в объеме пренебрежимо мала), причем лимитирующим является процесс встраивания молекул вещества.

Мы решили задачу в приближении однокомпонентного расплава, так как рассмотрение многокомпонентной системы сводится, как показано в [2], к учету множителя ~ 1 в наших вычислениях для интересующих нас величин. Предлагается следующая модель процесса: 1) скорость нормального роста на подложке GaAs определяется с помощью известных ранее [3] уравнений в любой момент времени; 2) функция распределения трехмерных островков $f_g(g, t)$ на подложке $\text{Ga}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{As}$ по размерам, степень заполнения подложки η , а также толщина растущей пленки h и скорость ее роста определяются с помощью решения системы уравнений [4]

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = I_g - I_{g-1}, \quad I_g = \beta_{g-1} \cdot \left\{ j_{g-1} - f_{g-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\Phi_g - \Delta\Phi_{g-1}}{kT}\right) \right\}, \quad g \sim 1,$$

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

где β_g — вероятность присоединения островком размера g с площадью поверхности S_g еще одной молекулы за время dt , I_g — количество присоединенных молекул в единицу времени;

$$\Delta\Phi_g = \{(\varphi_B - \varphi_A) \cdot g + \alpha \cdot g^{3/2}\} \frac{(1 - \cos \Theta)^2 \cdot (2 + \cos \Theta)}{4}$$

— изменение термодинамического потенциала системы g молекул при образовании из них зародыша флуктуационным путем, Θ — угол смачивания, φ_A и φ_B — химические потенциалы молекулы в жидкой и твердой фазах соответственно.

К системе (1) необходимо добавить соответствующие граничные и начальные условия, уравнение диффузии вещества в капилляре и уравнение баланса массы на поверхности подложки.

3. Как уже было отмечено, на подложке GaAs происходит нормальный рост кристалла, причем этот процесс можно считать квазистационарным практически с момента приведения подложек в контакт с раствором-расплавом.

Согласно [3], скорость нормального роста кристалла можно найти по формуле

$$U = \beta \cdot \omega \cdot \Delta c, \quad (2)$$

где

$$\beta = a \cdot (a/\lambda_n)^2 \cdot v \cdot \exp(-E/kT) \quad (3)$$

— кинетический коэффициент роста грани, a — постоянная решетки; λ_n — среднее расстояние между изломами; ω — объем, приходящийся на молекулу GaAs в твердой фазе, Δc — пересыщение; E — энергия активации, необходимая для преодоления барьера между материнской фазой и зародышем.

В своих оценках мы принимали $\omega \simeq 7 \times 10^{-24}$ см³, $\lambda_n \simeq 3a$ (согласно [3]), $E \simeq 16$ ккал/моль и получили значения $\beta \simeq 5-20$ см/с, что согласуется с данными эксперимента для расплавов [3].

Коэффициент диффузии вещества в жидкой фазе $D \simeq 5-10^{-4}$ см²/с. Параметр $\beta \cdot b/D$ представляет собой отношение скорости процессов кристаллизации на дефектах с поперечным размером b к скорости диффузионной доставки кристал-

лизующегося вещества. Очевидно, что для дефектов с поперечным размером $b < 10^{-4}$ см определяющую роль играют процессы встраивания молекул.

Расчитанная таким образом скорость нормального роста зависела от температуры и пересыщения в капилляре и менялась от 10^{-3} на начальных до 10^{-7} см/с на завершающих стадиях процесса.

4. Процесс образования сплошного первичного слоя на подложке $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ существенно нестационарен. Для изучения эволюции системы островков на подложке $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ решалась система уравнений (1) с граничными условиями

$$f_1 = n_s, \quad f_\infty = 0, \quad (4)$$

где n_s — плотность адатомов, и начальным

$$f_s = 0, \quad t = 0. \quad (5)$$

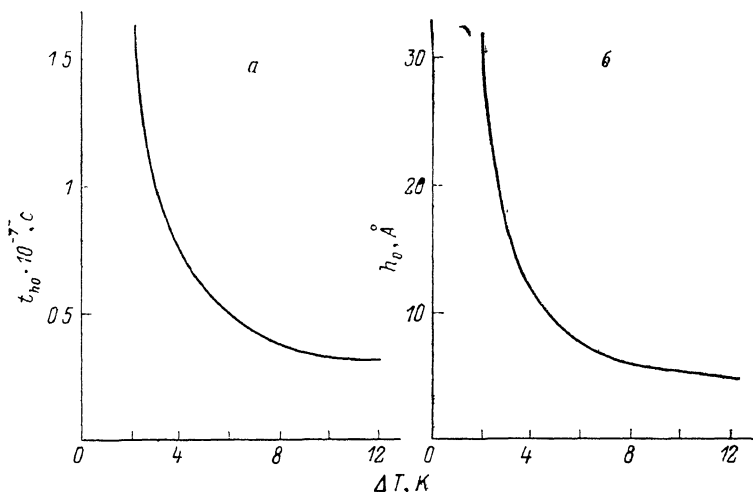


Рис. 1. Зависимость от начального переохлаждения ΔT раствора-расплава времени образования (а) и толщины первичного сплошного слоя (б) на основной подложке при температуре эпитаксии $T=1173$ К, угле смачивания основной подложки осаждаемым веществом $\theta=45^\circ$ и размере капилляра $l=50$ мкм.

Система уравнений (1) описывает поведение системы островков и на начальных стадиях (флуктуационные процессы), и на более поздних (коалесценция). Нами получено численное решение системы уравнений (1) с граничными (4) и начальными (5) условиями для различных температур проведения эксперимента, начальных переохлаждений, размеров капилляра и углов смачивания.

5. Величины β_s , $\Delta\Phi_s$, Δc , n_s , входящие в уравнения (1)–(4), зависят от концентрации вещества в капилляре и критического размера зародыша новой фазы, которые в свою очередь меняются во времени. Поэтому к уравнениям (1)–(5) необходимо добавить уравнение диффузии вещества в капилляре.

Мы пользуемся уравнением диффузии в интегральной форме

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = -(U + V)(w \cdot l), \quad (6)$$

где U — скорость нормального роста кристалла $GaAs$, V — усредненная по поверхности подложки скорость роста пленки $GaAs$ на $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$.

6. Степень заполнения подложки в случае трехмерного зародышеобразования находим по формуле

$$\eta(t) = 1 - \exp \left\{ - \int_{0}^{\infty} f_g \cdot \pi R^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot dg \right\}, \quad (7)$$

которая учитывает вероятностный характер процесса увеличения размеров островков (столкновения, изменение границ и т. п.) и то, что устойчивыми по

отношению к данным термодинамическим условиям являются лишь островки размером больше критического.

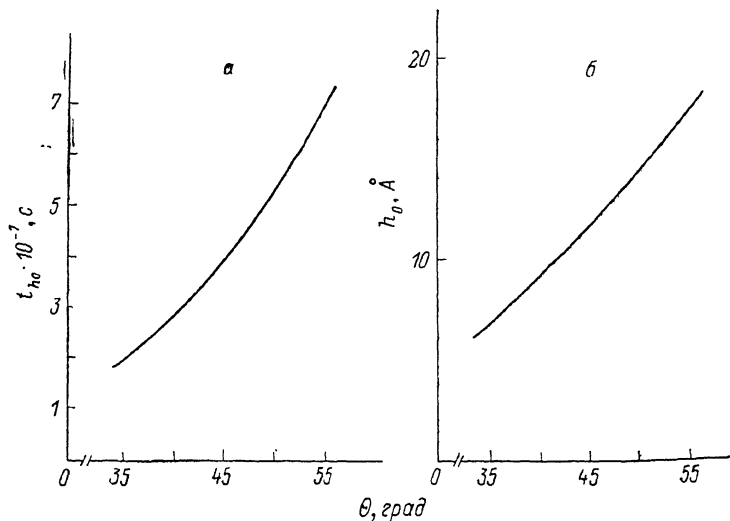


Рис. 2. Зависимость от угла смачивания θ основной подложки осаждаемым веществом времени образования (а) и толщины первичного сплошного слоя (б) на основной подложке при температуре эпитаксии $T=1073$ К, размере капилляра $l=50$ мкм и начальном переохлаждении $\Delta T=5$ К.

Внешне формула (7) отличается от формул для степени заполнения, предлагаемых, например, в [5], но смысл их одинаков. В данном случае для вычисления η мы не нуждаемся в привлечении таких характеристик процесса,

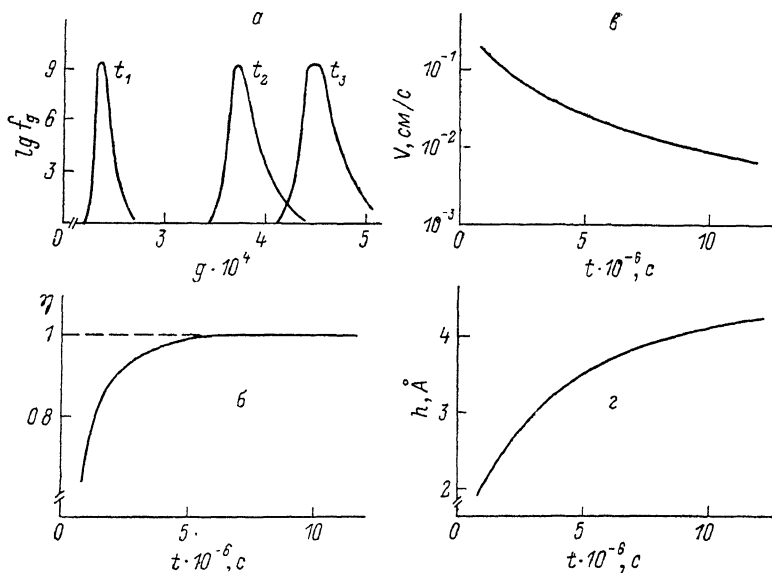


Рис. 3.

а — функции распределения $f_g(g, t)$ термодинамически устойчивых островков по размерам для различных моментов времени t_1, t_2, t_3 ; $\Delta t=4 \cdot 10^{-6}$ с; б — зависимость степени заполнения подложки η от времени; в — зависимость усредненной по поверхности подложки скорости роста пленки V от времени; г — зависимость средней толщины пленки на заполненной части подложки от времени; $T=973$ К, $\theta=55^\circ$, $\Delta T=4$ К, $l=9 \cdot 10^{-6}$ см².

как скорость зародышеобразования, скорость роста области новой фазы и т. п., так как знаем функцию распределения островков по размерам, а значит, и вероятный размер заполненной островками части подложки.

Критерием для определения момента образования первичного сплошного слоя было условие $\eta \geq 0.9999$.

7. С учетом вероятностного характера процессов определялась и средняя толщина островковой пленки на заполненной части подложки

$$\bar{h} = \frac{\int h dS}{\int dS}, \quad (8)$$

где интегрирование ведется по заполненной части подложки, и неоднородность пленки по толщине, и количество вещества в островках.

8. Примеры получаемых с помощью описанного метода зависимостей приводим на рис. 1—4.

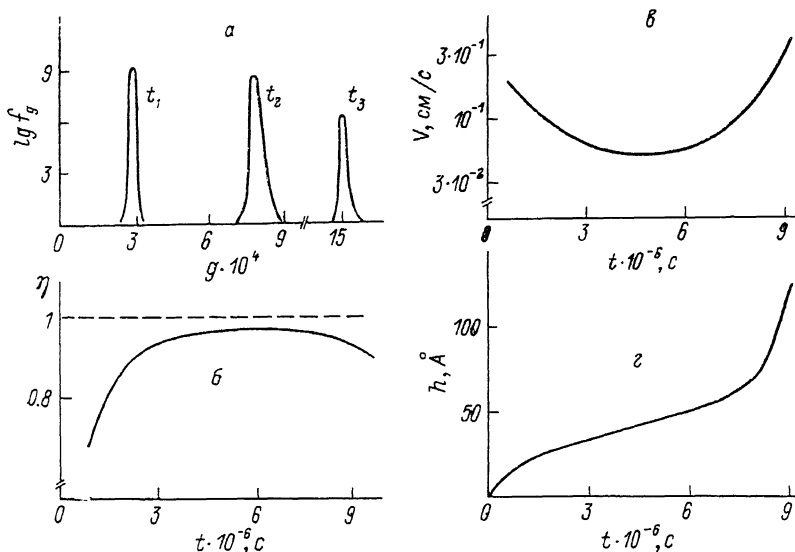


Рис. 4.

a — функции распределения $f_g(g, t)$ термодинамически устойчивых островков по размерам для различных моментов времени t_1, t_2, t_3 ; $\Delta t = 3 \cdot 10^{-6}$ с; *б* — зависимость степени заполнения подложки η от времени; *в* — зависимость усредненной по поверхности подложки скорости роста пленки V от времени; *г* — зависимость средней толщины пленки на заполненной части подложки от времени; $T = 973$ К, $\theta = 55^\circ$, $\Delta T = 4$ К, $l = 7 \cdot 10$ см $^{-3}$.

Из вычислений следует, что при одних и тех же температурах эпитаксии, размере капилляра, веществе основной подложки время образования и толщина первичного сплошного слоя тем больше, чем меньше начальное переохлаждение ΔT (рис. 1), а для каждой температуры эпитаксии существует определенное значение ΔT , начиная с которого сплошной слой вообще не образуется.

Время образования и толщина первичного сплошного слоя проявляют определенную зависимость от вещества основной подложки и степени соответствия ее решетки решетке осаждаемого вещества, а именно с увеличением угла смачивания подложки осаждаемым веществом время образования и толщина первичного слоя растут (рис. 2). Знание этой зависимости облегчает выбор подложки для получения пленок с заданной толщиной.

Эволюцию системы островков на подложке мы описываем с помощью функции распределения их по размерам, степени заполнения подложки, усредненной по поверхности подложки скорости роста пленки на заполненной части подложки (рис. 3—4), зависимости критического размера островка от времени и т. п.

На интересующем нас промежутке времени «питание» системы островков происходит из раствора-расплава (на рис. 3, *в*, 4, *в* объем осаждающегося вещества на подложке растет), т. е. процесс роста пленки имеет флуктуационный характер. Из рис. 3, *а*, 4, *а* видно, что средний размер островков очень быстро увеличивается со временем, что говорит о соответствующей скорости протекающих флуктуационных процессов.

Рис. 3—4 демонстрируют зависимость процесса роста островковой пленки на основной подложке от размера капилляра l . Графики, приведенные на рис. 3—4, дают довольно подробное описание двух процессов, протекающих при одинаковых значениях всех параметров, кроме l , причем в случае I сплошной слой образуется (рис. 3, б), а в случае II — нет (рис. 4, б).

Усредненная по поверхности подложки скорость роста пленки в случае I быстро и монотонно уменьшается (рис. 3, в), а в случае II, начиная с некоторого момента, растет (рис. 4, в), что сопровождается резким ростом толщины пленки на заполненной части подложки (рис. 4, г). Степень заполнения подложки при этом начинает уменьшаться (рис. 4, б). Средний размер островков очень быстро увеличивается, а число их уменьшается (рис. 4, а). Очевидно, это связано со слишком высокими скоростями релаксации пересыщения и роста критического размера, которые в свою очередь обусловлены малостью размера капилляра.

Вычисленная характерная неоднородность первичного сплошного слоя по толщине порядка 1 \AA , что дает возможность сделать предположение о последующем послойном росте пленки на основной подложке.

9. Большой отток вещества на инвертирующую подложку по сравнению с основной достигается за счет нормального роста кристалла на инвертирующей подложке. Скорость нормального роста значительно выше скорости послойного роста, происходящего на основной подложке после образования первичного сплошного слоя, поэтому релаксация пересыщения происходит в основном благодаря инвертирующей подложке.

10. Предлагаемый метод является довольно общим и может быть применен в широком классе задач, связанных с процессами роста и кристаллизации.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. Н. Бессолову и Б. В. Царенкову за интерес к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Бессолов В. Н., Кукушкин С. А., Лебедев М. В., Царенков Б. В. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1507.
- [2] Кукушкин С. А., Слезов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 12. С. 3657.
- [3] Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 520 с.
- [4] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 618 с.
- [5] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Т. 1. М.: Мир, 1978. 764 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступило в Редакцию
28 апреля 1989 г.