

УДК 537.311.33

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ЭПИТАКСИЯ, ОСНОВАННАЯ НА ИНВЕРСИИ МАССОПЕРЕНОСА, И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СУПЕРТОНКИХ СЛОЕВ A^3B^5

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

Изложены физические основы жидкостной гетероэпитаксии, обеспечивающей выращивание супертонких слоев АС при любой температуре эпитаксии и неограниченном времени контакта раствора-расплава А—С с подложкой АВС.

Рассматриваемый процесс гетероэпитаксии сочетает высокое начальное пересыщение А—С, необходимое для создания критических зародышей АС малого размера, с полной релаксацией пересыщения к моменту образования сплошного первичного слоя АС, толщина которого не будет сильно превосходить размер критического зародыша.

Релаксация пересыщения А—С происходит за счет массопереноса С в противоположном подложке АВС направлении (инверсный массоперенос). Для этого используется вспомогательная подложка АС, обеспечивающая снятие пересыщения за счет того, что скорость гомоэпитаксиального роста АС на подложке АС существенно выше скорости гетероэпитаксиального роста первичного слоя АС на подложке АВС. Время релаксации пересыщения А—С определяется временем диффузионного массопереноса С от подложки АВС к подложке АС, а время образования сплошного первичного слоя складывается из времени нестационарного зародышеобразования (время Зельдовича) и времени квазистационарного зародышеобразования при релаксации пересыщения.

Возможности такой релаксационной жидкостной эпитаксии для создания супертонких слоев оценены на примере гетероструктуры GaAs/GaAlAs. Так, на подложке $Ga_{0,8}Al_{0,2}As$ при температуре эпитаксии 1000 К, расстоянии между подложками GaAlAs и GaAs 50 мкм и переохлаждении раствора-расплава Ga—As на 3.1 К образуется слой GaAs толщиной 35 Å.

1. Данная работа продолжает [1] и направлена на дальнейшее выяснение возможностей жидкостной эпитаксии на путях создания супертонких полупроводниковых слоев для квантово-размерной электроники.

Жидкостная эпитаксия, благодаря которой была создана полупроводниковая оптоэлектроника, развивалась для изготовления структур с относительно толстыми слоями. Довольно высокие скорости роста слоев, присущие используемым для этого условиям эпитаксии, не осложняли создание таких структур. Однако они явились первым препятствием к использованию жидкостной эпитаксии для создания структур с супертонкими (~ 100 Å) слоями. Трудности использования жидкостной эпитаксии для создания гетероструктур A^3B^5 с супертонкими слоями преодолеваются несколькими путями: во-первых, сокращением времени роста слоя за счет короткого времени контакта раствора-расплава с подложкой (от 1 [2] до 10^{-3} с [3]); во-вторых, снижением скорости роста слоя за счет низкой температуры эпитаксии [4]; в-третьих, снижением скорости роста слоя за счет инверсии массопереноса [1].

В работе изложены физические основы релаксационной жидкостной эпитаксии, основанной на инверсии массопереноса [1], принципиально отличающейся от краткослойной [2, 3] и низкотемпературной [4].

2. Рассматриваемая в данной работе релаксационная жидкостная гетероэпитаксия основана на фундаментальном отличии гетероэпитаксии от гомоэпитаксии.

Гомоэпитаксиальный рост слоя происходит, как правило, за счет тангенциального движения исходных ступеней поверхности подложки, т. е. без образования зародышей. Гомоэпитаксия начинается при сколь угодно малых пересыщениях.

Гетероэпитаксиальный рост слоя начинается с образования зародышей на подложке, которые разрастаются и образуют сплошной первичный слой (дальнейший рост слоя будет уже гомоэпитаксиальным). Для гетероэпитаксии, т. е. для образования сплошного первичного слоя, как правило, требуется большее пересыщение. При одной и той же величине пересыщения раствора-расплава скорость гомоэпитаксиального роста будет существенно выше скорости гетероэпитаксиального. Это и положено в основу данной работы.

3. Наш анализ гетероэпитаксии основывается на результатах работ по зародышеобразованию Фольмера [5], Зельдовича [6], Френкеля [7, 8]. Процесс зародышеобразования будем описывать его скоростью: для образования зародышей в объеме раствора-расплава I (число зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема); для образования зародышей на поверхности подложки I^* (число зародышей, образующихся в единицу времени на единицу площади). Образование зародышей, как следует из [6], проходит в две стадии: нестационарную и стационарную. Нестационарная стадия характеризуется ростом скорости зародышеобразования и длится определенный период времени (время Зельдовича). Стационарная стадия характеризуется постоянной скоростью зародышеобразования.

Вначале рассмотрим образование зародышей АС в объеме раствора-расплава А—С (концентрация атомов С существенно меньше концентрации атомов А). Критический радиус сферического зародыша [6]

$$r_{cr} = 2\sigma V/kT \ln(N_c/N_{c0}). \quad (1)$$

Время Зельдовича [6]

$$\tau_z = (r_{cr} - r_0)^2/4D_r. \quad (2)$$

Здесь $r_0 = (4/3\pi N_{c0})^{-1/3}$ — размер, приходящийся на один атом С в растворе-расплаве А—С; $D_r = D_c V N_{c0}/4\pi r_{cr}^3$ — коэффициент диффузии в пространстве размеров при кристаллизации из раствора-расплава [7]; σ — коэффициент поверхностного натяжения раствора-расплава А—С на границе с АС; V — объем молекулы АС; N_c — концентрация С в А—С; N_{c0} — равновесная концентрация С в А—С; D_c — коэффициент диффузии С в А—С; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Стационарная скорость зародышеобразования в объеме раствора-расплава [8]

$$I_{st} = \frac{2D_c V}{r_{cr}} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} N_{c0}^2 \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\pi \sigma r_{cr}^2}{kT}\right). \quad (3)$$

Теперь рассмотрим образование зародышей АС (сферических) на подложке АВС. Образование их будет проходить те же две стадии. Время Зельдовича τ_z^* определяется теми же факторами, что и τ_z (2), но зависит еще и от краевого угла смачивания Θ раствором-расплавом А—С подложки АВС [9]

$$\tau_z^* = \tau_z \left(1 - \frac{\cos \Theta}{2} - \frac{\cos^2 \Theta}{2}\right). \quad (4)$$

Стационарная скорость зародышеобразования на поверхности подложки I_{st}^* определяется теми же факторами, что и I_{st} (3), но, как и τ_z^* , зависит еще и от Θ [5]

$$I_{st}^* = \frac{2D_c V}{r_{cr}} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} N_{c0}^{3/2} \xi(\Theta) \exp\left[-\frac{4}{3} \frac{\pi \sigma r_{cr}^2}{kT} \xi(\Theta)\right], \quad (5)$$

где

$$\xi(\Theta) = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \Theta + \frac{1}{4} \cos^3 \Theta.$$

Критический радиус зародыша r_{cr} , время Зельдовича τ_z^* и стационарная скорость зарождения I_{st}^* сильно зависят от пересыщения $\Delta N_c = N_c - N_{c0}$: с ростом пересыщения r_{cr} и τ_z^* уменьшаются, а I_{st}^* увеличивается.

Гетероэпитаксиальный рост слоя АС на подложке АВС идет до тех пор, пока не закончится образование сплошного первичного слоя. Толщина первичного слоя в случае сферического зародышеобразования $h_0 = r_{cr} (1 - \cos \Theta)$, если пренебречь разрастанием зародыша; для оценки достаточно считать $h_0 \approx r_{cr}$.

Время образования сплошного первичного слоя t_{h_0} складывается из времени Зельдовича τ_z^* и времени стационарного образования этого слоя t_{st}^*

$$t_{h_0} = \tau_z^* + t_{st}^* \quad (6)$$

где $t_{st}^* = 1/(I_{st}^* \pi r_{cr}^2)$, если пренебречь зародышеобразованием за время Зельдовича.

4. Для того чтобы первичный слой АС вырос на подложке АВС сколько возможно тонким, прежде всего необходимо, чтобы критический радиус за-

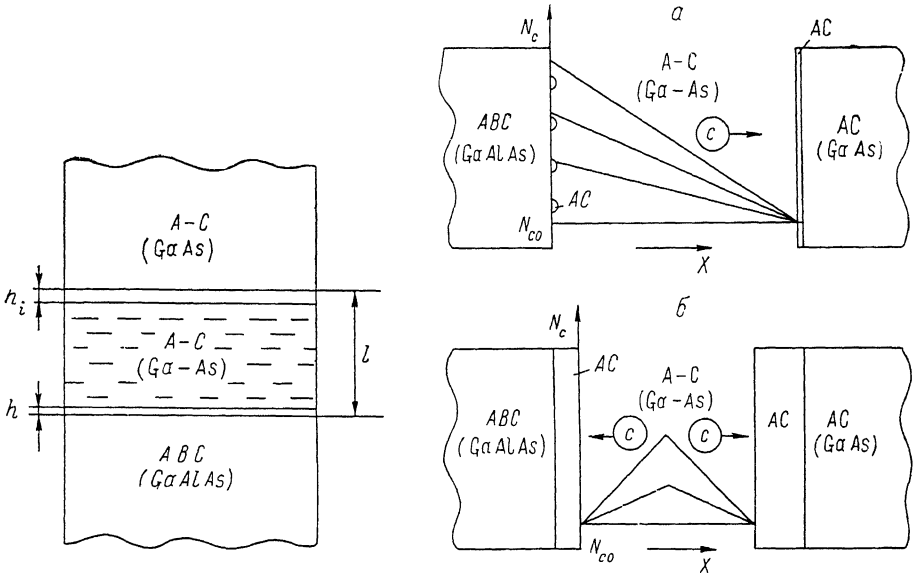


Рис. 1. Взаимное расположение основной подложки АВС (GaAlAs), инвертирующей подложки АС (GaAs) и раствора-расплава А—С (Ga—As) при эпитаксии.

Рис. 2. Схема релаксации пересыщения ΔN_c раствора-расплава А—С и массопереноса С в системе, образованной основной подложкой АВС и инвертирующей подложкой АС до а) и после б) образования сплошного первичного слоя АС ($t > t_{h_0}$).

родыша r_{cr} был как можно малым. Для этого необходимо создать значительное начальное пересыщение раствора-расплава А—С. С другой стороны, чтобы окончательная толщина слоя h не сильно отличалась от толщины первичного слоя h_0 , необходимо в момент завершения образования за счет гомоэпитаксии. А для этого надо либо прекратить контакт подложки с раствором-расплавом, либо снять пересыщение. Снять пересыщение можно по крайней мере двумя путями: либо повысить температуру до равновесной к моменту образования первичного слоя, либо организовать сток избыточной концентрации С из раствора-расплава А—С в противоположную подложке АВС сторону, т. е. реализовать инверсный массоперенос.

5. Для организации инверсного массопереноса служит вспомогательная (инвертирующая) подложка АС, на которой происходит гомоэпитаксиальный рост слоя АС и которая расположена параллельно основной подложке АВС (рис. 1). До образования сплошного первичного слоя АС на подложке АВС ($t < t_{h_0}$) релаксация пересыщения будет идти в основном за счет гомоэпитаксии на подложке АС (рис. 2, а). Если за время t_{h_0} релаксация пересыщения не за-

кончилась, то дальше ($t > t_{h_0}$) она будет идти за счет гомоэпитаксии на обеих подложках (рис. 2, б). Время релаксации пересыщения t_r определяется временем диффузии атомов С t_d в растворе-расплаве А—С от подложки АВС к подложке АС, которое зависит от расстояния между подложками l ($t_d = l^2/D_0$); для простоты будем считать $t_r \approx t_d$.

Для выполнения условия $h \approx h_0$ расстояние l подбирается таким, чтобы t_r было сравнимо с t_{h_0} . Если $t_r \gg t_{h_0}$, то сток на подложку АС будет слабым, и, следовательно, после образования сплошного первичного слоя АС на подложке АВС пересыщение раствора-расплава останется высоким. Если же $t_r \ll t_{h_0}$, то сток на подложку АС будет настолько сильным, что сплошной первичный

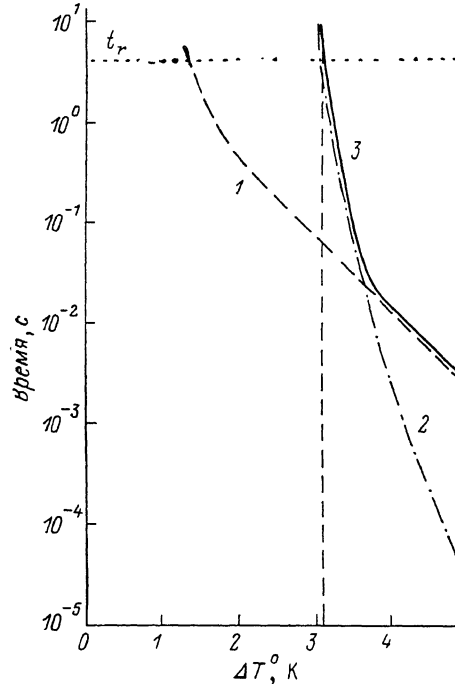


Рис. 3. Зависимость времени Зельдовича τ_z^* (1), времени «стационарного» образования t_{st}^* (2) и полного времени образования сплошного первичного слоя GaAs на подложке $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ t_{h_0} (3) от начального переохлаждения ΔT^0 раствора-расплава Ga—As при температуре эпитаксии $T_e = 1000$ К, а также время релаксации пересыщения Ga—As t_r при толщине зазора $l = 50$ мкм.

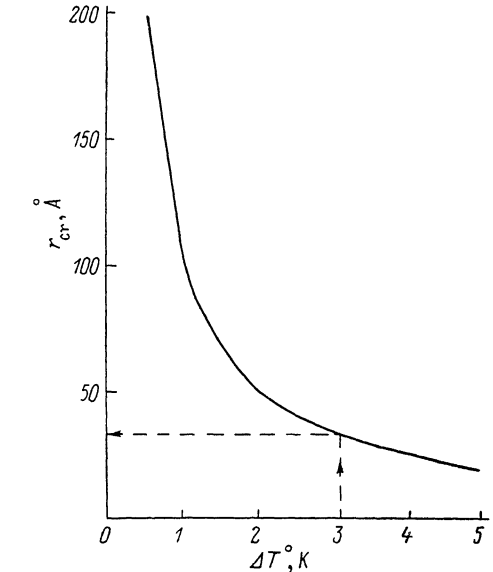


Рис. 4. Зависимость критического радиуса сферического зародыша GaAs r_{cr} от начального переохлаждения ΔT^0 раствора-расплава Ga—As при температуре эпитаксии $T_e = 1000$ К.

слой АС на подложке АВС не успеет образоваться, поскольку произойдет быстрая релаксация пересыщения.

Так как в процессе релаксации пересыщения ΔN_c критический радиус зародыша r_{cr} и скорость зародышеобразования I^* будут меняться во времени, то, чтобы найти точные значения толщины сплошного первичного слоя h_0 и толщины окончательного слоя h , надо решить сложную математическую задачу. Однако для создания принципиального портрета релаксационной жидкостной эпитаксии мы ограничимся очень грубым приближением: будем полагать, что $r_{cr} = \text{const}$ (t) и $I^* = \text{const}$ (t) = I_{st}^* в интервале $\tau_z^* \leq t \leq t_r$, и пользоваться формулами (1)–(6).

6. Оценим возможности релаксационной жидкостной эпитаксии на примере создания супертонких слоев GaAs на подложке GaAlAs.

Рассмотрим рост слоя GaAs из раствора-расплава Ga—As, находящегося в зазоре толщиной $l = 50$ мкм, образованном основной подложкой $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ и инвертирующей подложкой GaAs (рис. 1), при температуре эпитаксии $T_e = 1000$ К в зависимости от величины начального переохлаждения ΔT^0 раствора-расплава Ga—As.

Для оценок будем пользоваться следующими численными значениями входящих в (1)–(6) параметров: $D_{As} = 6 \cdot 10^{-8}$ см²/с [10], $\sigma = 100$ эрг/см² [11], $\Theta = 45$ град [12], $N_{As_0} = 4 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [13].

Время релаксации пересыщения t_r ($t_r \approx t_d(T_s, l)$) в этих условиях равно 4 с.

Время Зельдовича τ_z^* , время «стационарного» образования сплошного первичного слоя t_{st}^* и, следовательно, полное время образования этого слоя t_{h_0} сильно зависят от начального переохлаждения ΔT^0 (рис. 3).

Найдем величину начального переохлаждения ΔT^0 при заданном значении l , необходимую для образования сплошного первичного слоя GaAs на подложке GaAlAs к моменту окончания релаксации пересыщения ΔN_c , и найдем толщину этого слоя $h = h_0$. Чтобы вырос сплошной первичный слой, необходимо время t_{h_0} , а чтобы после этого его рост автоматически прекратился, надо выполнить условие $t_{h_0} \approx t_r$. Для этого при заданной величине $t_r = 4$ с необходимо переохлаждать раствор-расплав на $\Delta T^0 = 3.1$ К (рис. 3). При этом толщина образовавшегося сплошного первичного слоя $h_0 = (h_0 \approx r_{cr})$ оказывается около 35 Å (рис. 4).

Отметим, что если переохлаждать раствор-расплав на $\Delta T^0 < 3.1$ К, то окажется, что $t_{h_0} \gg t_r$, и, следовательно, первичный слой так и не успеет образо-

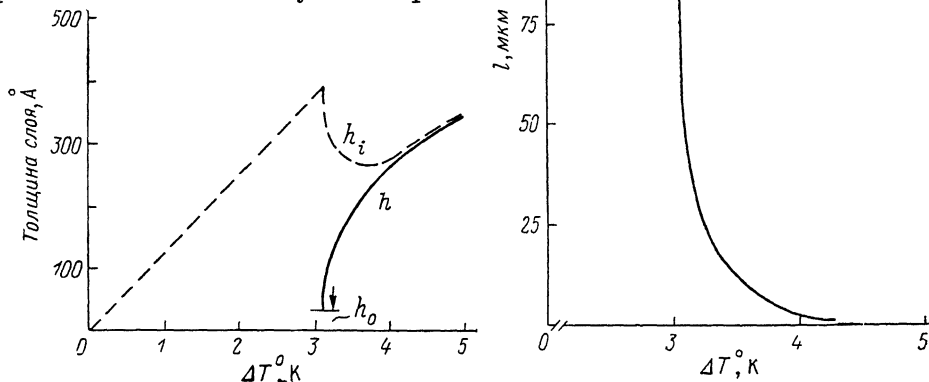


Рис. 5. Зависимость толщины слоя GaAs на основной подложке $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ h и толщины слоя GaAs на инвертирующей подложке GaAs h_i от начального переохлаждения ΔT^0 раствора-расплава Ga—As при температуре эпитаксии $T_s = 1000$ К.

Рис. 6. Зависимость толщины зазора l , обеспечивающей выращивание на подложке $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ слоя GaAs толщиной $h \approx h_0 \approx r_{cr}$, от начального переохлаждения ΔT^0 раствора-расплава Ga—As при температуре эпитаксии $T_s = 1000$ К.

ваться. Если же переохлаждать на $\Delta T^0 > 3.1$ К, то окажется, что $t_{h_0} \ll t_r$, и после образования сплошного первичного слоя его рост будет продолжаться, но уже за счет гомоэпитаксии.

Найдем теперь толщину слоев GaAs, выросших на основной подложке $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ (h) и на инвертирующей подложке GaAs (h_i) при $l = 50$ мкм и $T_s = 1000$ К в зависимости от величины начального переохлаждения раствора-расплава Ga—As (ΔT^0). За время t_{h_0} на основной подложке вырастет слой GaAs толщиной h_0 , а на вспомогательной подложке — толщиной [14]

$$h_{i0} = 2\Delta T^0 \left(\frac{1}{C_s m} \right) \left(\frac{D_{As}}{\pi} \right)^{1/2} t_{h_0}^{1/2},$$

где относительная концентрация As в твердой фазе $C_s = 1/2$, наклон линии ликвидуса $m = 8900$ град/ат. дол. ($T_s = 1000$ К) [13].

За время релаксации t_r на основной и инвертирующей подложках вырастут слои, суммарная толщина которых h_2 определяется величиной начального пересыщения ΔN_c и толщиной зазора l [15]

$$h_{\Sigma} = h + h_i = Cl \left(\frac{x}{1-2x} - \frac{x_0}{1-2x_0} \right),$$

где $C=2.3$, x — относительная концентрация As в GaAs, x_0 — относительная равновесная концентрация As в Ga—As.

Зная теперь $h_0 \approx r_{cr}(\Delta T^0)$, $h_{i0}(\Delta T^0)$ и $h_{\Sigma}(\Delta T^0)$, получаем оценочные значения h , а также и h_i в зависимости от ΔT^0 (рис. 5).

Толщиной сплошного первичного слоя h_0 при фиксированной температуре эпитаксии T_c можно управлять, задавая разные значения начального переохлаждения ΔT^0 . Однако, чтобы окончательная толщина слоя h не сильно превосходила h_0 , необходимо задавать соответствующие значения толщины зазора l (рис. 6).

7. Таким образом, релаксационная жидкостная эпитаксия, основанная на инверсии массопереноса, сочетает высокое начальное пересыщение, необходимое для создания критических зародышей малого размера, с полной релаксацией пересыщения к моменту образования сплошного первичного слоя.

Релаксационная жидкостная эпитаксия принципиально отличается от известных видов жидкостной эпитаксии тем, что рост слоя происходит при массопереносе вещества в растворе-расплаве от подложки, а не к ней.

От краткосрочной эпитаксии она отличается тем, что обеспечивает выращивание супертонкого слоя при сколь угодно большом времени контакта раствора-расплава с подложкой.

От низкотемпературной эпитаксии она отличается тем, что не вносит ограничений по температуре эпитаксии.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность В. Е. Челнокову за обсуждение путей развития жидкостной эпитаксии.

Литература

- [1] Айтуева Г. Т., Бессолов В. Н., Денисова А. Т. и др. ЖТФ, 1986, т. 56, № 5, с. 910—913.
- [2] Rezek E. A., Shichigo H. et al. J. Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, N 8, p. 534—536.
- [3] Арсентьев И. Н., Гарбузов Д. З., Конников С. Г. и др. ФТП, 1986, т. 20, № 12, с. 2206—2211.
- [4] Алфёров Ж. И., Андреев В. М., Воднев А. А. и др. ФТП, 1986, т. 20, № 2, с. 381—383.
- [5] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986, с. 208.
- [6] Зельдович Я. Б. ЖЭТФ, 1942, т. 12, № 11/12, с. 525—538.
- [7] Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.: Физматгиз, 1958, 368 с.
- [8] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с. 409—465.
- [9] Toshev S., Gutzow I. Phys. Stat. Sol., 1967, v. 21, N 2, p. 683—691.
- [10] Small M. B., Crossley I. J. Cryst. Growth, 1974, b. 27, N 1, p. 35—48.
- [11] Small M. B., Potemski R. M. J. Cryst. Growth, 1983, v. 62, N 2, p. 313—319.
- [12] König V., Kesk W. J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, N 3, p. 685—686.
- [13] Hall R. N. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, N 2, p. 385.
- [14] Hisieh J. J. J. Cryst. Growth, 1974, v. 27, N 1, p. 49—61.
- [15] Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Советское радио, 1975. 45 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
26 октября 1987 г.