

03; 06

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ ПОТОКОВ В РАСПЛАВЕ ПРИ РОСТЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ

Д. З. Гарбузов, А. В. Васильев, Е. В. Журавлевич, В. П. Чалый,
А. Л. Тер-Мартirosян, А. В. Овчинников, В. Б. Халфин

Исследованы особенности процессов роста эпитаксиальных слоев на движущуюся относительно расплава подложку. Определены зависимости толщины слоя от времени роста при различных формах ростовых ячеек и различных скоростях движения подложки. Предложена модель и сделаны оценки влияния внутренних потоков в расплаве на условия роста эпитаксиальных слоев при движении подложки.

В работе [1] описан вариант жидкостной эпитаксии, позволяющий получать многослойные структуры, включающие супертонкие слои полупроводниковых материалов. Для изготовления таких структур используется сдвиговая лодочка, отличающаяся от обычной тем, что форма ростовых ячеек (рис. 1, а), предназначенных для роста тонких слоев, обеспечивает контакт расплава с подложкой только вдоль узкой щели, имеющей размер в направлении сдвига почти на порядок меньший, чем размер подложки L . Рост тонких слоев осуществляется при быстром продвижении подложки под соответствующей ростовой ячейкой. Остальные более толстые слои, входящие в состав структуры, могут быть выращены обычным методом при выдержке подложки под другими широкими ростовыми ячейками (рис. 1, а).

Использование этого варианта жидкостной эпитаксии позволило получить лазерные квантоворазмерные гетероструктуры в системах AlGaAs/GaAs [2], InGaAsP/InP [3, 4] и InGaAsP/GaAs [5, 6]. В работе [3] показано, что при выращивании на движущуюся подложку для не очень быстрых скоростей перемещения подложки $v < v_0$ имеет место корневая зависимость толщины слоя от времени роста $t_p = s/v$, где s — размеры щели в направлении сдвига. На основании этого результата в [3] предполагается, что при $v < v_0$ скорость роста определяется диффузией компонент в расплаве. В то же время, как следует из данной работы [3], толщина слоя с хорошей степенью точности остается постоянной по всей поверхности подложки. Очевидно, что этот факт не совместим с моделью «неподвижного» расплава, при которой пространственный градиент компонент и толщина нарастающего слоя должны уменьшаться за время продвижения подложки приблизительно в l/s раз.

В данной работе проведено более подробное исследование особенностей процесса роста, возникающих вследствие движения подложки. Как и в [3], объектом исследования были изотипные $N-n-N$ -гетероструктуры, состоящие из буферного слоя InP, исследованного слоя $\text{In}_{0.77}\text{Ga}_{0.23}\text{As}_{0.66}\text{P}_{0.34}$, антистранивающего слоя $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33}$ и верхнего слоя InP (рис. 1, в). Слой InGaAsP выращивались при постоянной температуре $T = 625^\circ\text{C}$ из расплава, пересыщенного на $\sim 10^\circ\text{C}$. Эксперименты проводились для двух типов графитовых ростовых ячеек (рис. 1, а, б), различавшихся высотой щели в графите, в которой находилась часть расплава, непосредственно контактирующая с подложкой. Общая масса расплава, загружавшегося в ячейки, была в обоих слу-

чаях одинакова и составляла около 1 г. Конструкция лодочек давала возможность использовать как стандартные InP <100> подложки размером 10×10 мм, так и длинные подложки размером в направлении сдвига около 25 мм. Автоматизированная система, описанная в [3], позволяла определять время контакта t_p для каждого элемента поверхности подложки с расплавом, находящимся в ростовом зазоре. Протаскивание подложки под расплавом осуществлялось с помощью электродвигателей ($t_p \geq 100$ мс) или вручную ($t_p \leq 100$ мс).

Цель работы состояла в определении зависимости толщины слоя InGaAsP d от времени роста t_p . Основные результаты были получены при определении значений d фотолюминесцентным методом [1]. В каждой структуре величины d промерялись в наборе точек в направлениях, параллельном (x) и перпендикулярном сдвигу с шагом в 2—3 мм. Затем результаты измерений в направлении, перпендикулярном сдвигу, усреднялись, и строилась зависимость $d=f(x)$.

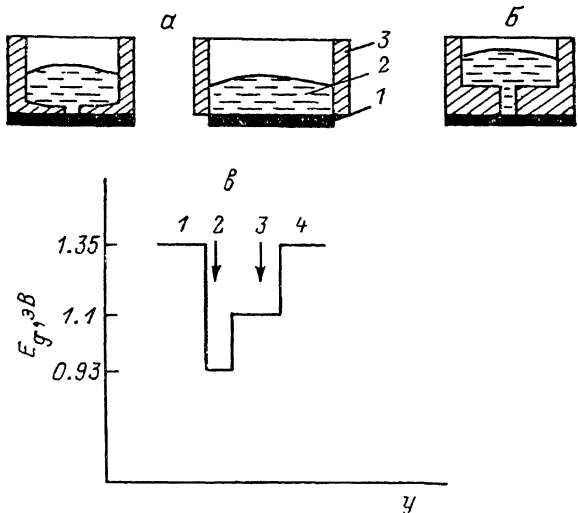


Рис. 1.

a, b — ростовые ячейки для получения многослойных структур с супертонкими слоями: 1 — подложка, 2 — расплав, 3 — графит; b — схематическое изображение изотипной $N-n-N$ -гетероструктуры: 1 — буферный слой InP, 2 — исследуемый слой $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.24}$, 3 — антистрагивающий слой InGaAsP, 4 — верхний слой InP.

Эта зависимость сопоставлялась с данными автоматизированной системы для $t_p=f(x)$ и находилась зависимость толщины слоя от времени роста.

При толщинах слоев более 0.5 мкм фотолюминесцентная методика определения d может давать значительные ошибки. Поэтому для ряда структур с большими толщинами слоев были проведены дополнительные измерения d с помощью растрового электронного микроскопа.

Результаты определения зависимости $d=f(x)$ для одной из структур с помощью фотолюминесцентного метода и по измерениям скола структуры электронным микроскопом приведены на рис. 2. Как видно, разница двух методов измерения d не превышает $\sim 10\%$.

Рассмотрим сначала результаты, полученные при использовании ростовой ячейки с меньшей высотой зазора (рис. 1, a). На рис. 3, a, b показаны распределения толщин вдоль направления сдвига, полученные в экспериментах при различных скоростях равномерного движения подложки. Соответствующие значения времен роста, одинаковые для всех точек поверхности подложки, указаны на кривых. Эксперименты с большими скоростями перемещения выполнялись на стандартных подложках длиной 10 мм, и, как видно из рис. 3, b , в согласии с данными [3] толщины слоев практически не зависят от координаты x . При малых скоростях перемещения слой выращивались на длинных подложках. Для каждой из таких скоростей эксперименты повторялись 3—4 раза. Сопоставление кривых 1 и 1', 5 и 5', относящихся к одинаковым скоростям перемещения, характеризуют воспроизводимость результатов от эксперимента

к эксперименту. Для других зависимостей разброс значений отмечен вертикальными стрелками. Главным отличием кривых, относящихся к малым скоростям

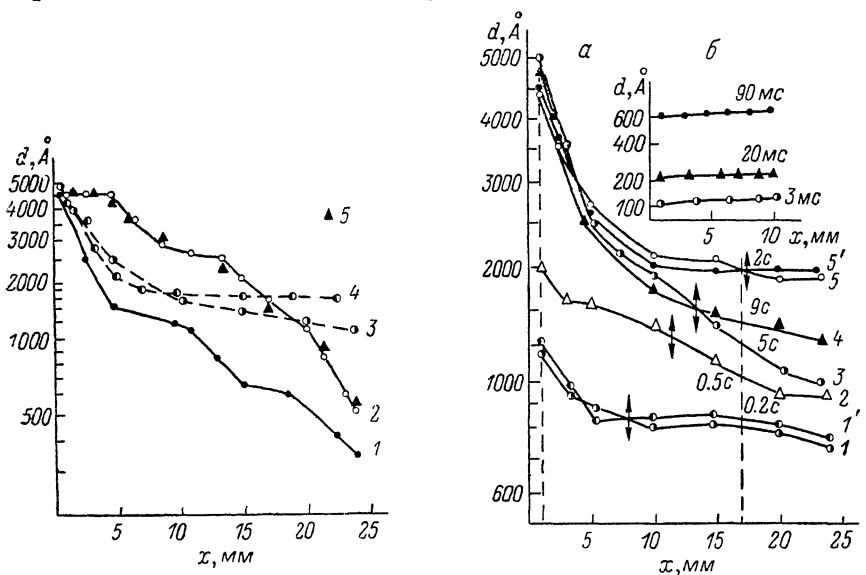


Рис. 2. Распределение толщин слоев по поверхности подложки.

1, 2 — высокая щель; 3, 4 — низкая щель; 5 — значения толщин, полученные на растровом электронном микроскопе для слоя 2. t_p , с: 1, 3 — 9; 2, 4 — 2.

Рис. 3. Распределение толщины слоев по поверхности подложки вдоль направления сдвига при различных скоростях равномерного движения подложки.

перемещения (3), является наличие в них спадающего участка, на котором толщина слоя уменьшается по мере продвижения подложки под расплавом. При этом уменьшение d выражено тем сильнее, чем медленнее скорость продвижения подложки. Вследствие этого зависимости $d=f(x)$ имеют существенно различный характер для точек подложки, соответствующих началу и концу перемещения. Эти зависимости для координат $x_1=1$ мм и $x_{17}=17$ мм (рис. 3, а, штриховые вертикальные линии) приведены на рис. 4, где квадратами показаны значения толщин слоев, выраженных из этой же ростовой ячейки при различных временах ее выдержки на краю неподвижной подложки. Как видно, при построении в логарифмическом масштабе квадраты располагаются на одной прямой со значениями толщин, соответствующих началу роста на перемещающихся подложках ($x=1$ мм). Наклон этой прямой, соответствующий корневой зависимости толщин слоев от времени роста ($d \sim \sqrt{t_p}$), типичен для диффузионного механизма переноса материала в жидкой фазе.

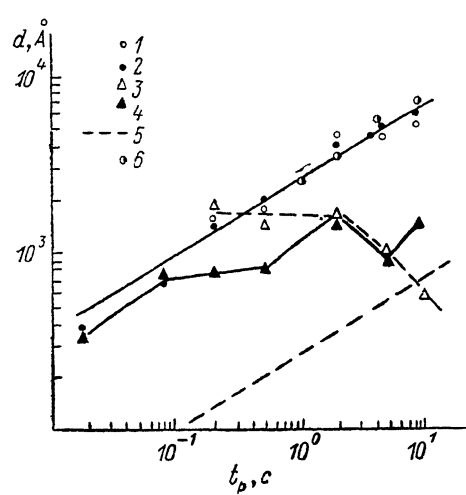


Рис. 4. Зависимость $d=f(t_p)$ для координат подложки $x=1$ мм (1, 2) и $x_{17}=17$ мм (3, 4).

1, 3 — высокая щель; 2, 4 — низкая щель; 5 — расчетная зависимость $d=f(t_p)$ для $x=17$ мм; 6 — значения толщин слоев, выраженных из ростовой ячейки с низкой щелью при различных временах ее выдержки на краю неподвижной подложки.

контакта каждого элемента поверхности подложки $W=d/t_p$ не меняется в течение всего времени взаимодействия подложки с расплавом. Этот факт свидетельствует о том, что каждый элемент поверхности подложки взаимодействует

со «свежим» расплавом, обладающим таким же пересыщением, как и расплав, вступивший в контакт с первыми элементами подложки.

Мы полагаем, что этот эффект обусловлен возникновением в расплаве при движении подложки потоковых течений, модель которых схематически показана на рис. 5. Согласно использованной нами для оценок простейшей модели, при прохождении под расплавом элемента подложки, равного ширине щели, из расплава вследствие смачивания и увлечения подложкой удаляется слой толщиной h , а на его место «опускается» новый слой свежего расплава, и т. д. При этом в первом приближении влиянием на этот процесс слоев расплава, взаимодействовавших с подложкой, можно пренебречь, поскольку, как показывают дальнейшие оценки, толщина увлекаемого слоя h много меньше ширины щели s , и условие, обеспечивающее постоянство толщины слоя по всей поверхности подложки, может быть представлено в виде

$$l = \sqrt{\frac{Ds}{v}} < h, \quad (1)$$

где $D = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ — коэффициент диффузии, определяющий скорость роста слоев InGaAsP в обычных стационарных условиях [7]; l — размер области обед-

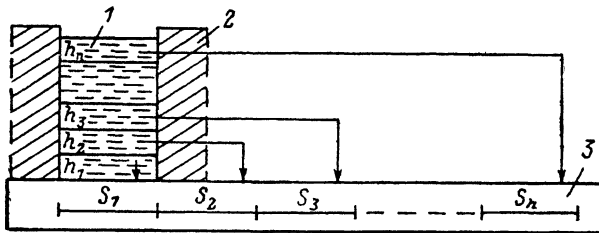


Рис. 5. Модель потоковых течений, возникающих в расплаве при движении подложки.

1 — расплав, 2 — щель в графитовой ячейке, 3 — подложка.

нения, образующейся в расплаве за период времени от момента первого контакта подложки с расплавом до момента $t_1 = s/v$. Следует полагать, что при уменьшении скорости до значения $v_1 = 0.5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, соответствующего появлению спада толщины слоя в направлении сдвига, неравенство (1) превращается в равенство, которое может быть использовано для оценки толщины увлекаемого подложкой слоя. Полученное таким образом значение $h = 30 \text{ мкм}$ не противоречит выполненным нами простейшим гидродинамическим оценкам. При этих оценках предполагалось, что полубесконечный расплав с вязкостью ≈ 1 пуаза контактирует с подложкой, покоящейся до момента времени (t_0) и перемещающейся с постоянной скоростью (v) при $t > t_0$. Рассчитывалась масса расплава, приобретшего благодаря силам вязкости скорость, равную скорости подложки через промежуток времени $\Delta t = s/v$ (остальная часть расплава полагалась по-прежнему покоящейся). Соответствующая толщина увлеченного подложкой слоя для $v_1 = 0.5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ оказалась равной 100 мкм, что по порядку величины совпадает со значением h , полученным из соотношения (1).

В экспериментах со скоростями перемещения подложки, меньшими (v_1), в контакт с элементами подложки s_2 и s_3 (рис. 5) придет уже несколько обедненный расплав с неоднородным в направлении, перпендикулярном сдвигу, содержанием компонент. Вследствие этого скорость роста для элементов s_2, s_3, \dots, s_n будет становиться тем меньше, чем дальше этот элемент от начала подложки. Однако одновременно будут уменьшаться соответствующие величины (l_n), и при не очень медленных скоростях и достаточно длинной подложке, начиная с некоторого элемента s_m ($m > n$), условие $l_m < h$ может снова выполняться, и толщина слоя в направлении сдвига стабилизируется. Не исключено, что эта стабилизация связана еще и с тем, что величина h так же не остается постоянной, а плавно возрастает по мере движения подложки. Мы считаем, что формы кривых 1, 2, 5 (рис. 3, а) являются следствием влияния рассматриваемых выше механизмов, приводящих к стабилизации толщины слоя.

На рис. 6 данные, представленные кривыми 4, 5 (рис. 3, а), сопоставлены с расчетными зависимостями для толщины слоя, который осаждался бы на подложку в гипотетическом случае совершенно не увлекаемого подложкой расплава (аналогичный вид имела бы расчетная зависимость от времени для приращения толщины слоя за фиксированный промежуток времени Δt_p при росте на неподвижную подложку). Видно, что в такой чисто диффузионной модели роста при $t_p = 2$ с толщины слоев к концу подложки должны были бы быть в 5 раз тоньше получаемых экспериментально. Кривые 2, 3 на рис. 6 показывают, что эта разница сокращается до 1.5 раз при наиболее низких из использованных нами скоростях передвижения подложки ($t_p = 9$ с). При таких скоростях $l_n < h$ при любом n перемещение подложки уже не оказывает значительного влияния на процессы роста.

Данные всех экспериментов, более подробно характеризующие зависимость толщины слоя d_{17} в конце подложки (при $x = 17$ мм) от скорости перемещения и времени роста, показаны на рис. 4. Расчетная кривая, как и на рис. 6, соответствует гипотетическому случаю неперемещающегося расплава. При уменьшении скорости перемещения экспериментальные значения толщины слоя в точке $x = 17$ мм перестают увеличиваться с возрастанием t_p , и величины толщин приближаются к расчетным. В экспериментальной зависимости $d_{17} = f(t_p)$ при $t_p \geq 2$ с намечается даже спадающий участок. Однако, на наш взгляд, экспериментальные данные недостаточно достоверны, чтобы обсуждать этот эффект. Тем не менее вполне естественным кажется, что в области малых скоростей перемещений ($t_p > 5$ с) замедление роста d_{17} должно прекратиться и толщины слоев снова могут начать возрастать в соответствии с расчетом для диффузионного переноса в покоящемся расплаве.

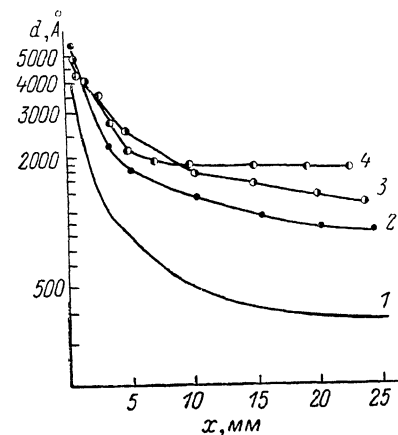


Рис. 6. Экспериментальные и теоретические зависимости $d = f(x)$. t_p , с: 1, 4 — 2; 2, 3 — 9. 1, 2 — расчет; 3, 4 — эксперимент.

Естественно, что это возрастание может наблюдаться только в том случае, если еще не существенным является общее снижение пересыщения во всем рабочем объеме расплава, связанное с его конечными размерами. По-видимому, именно этот эффект проявляется в экспериментах с ростом слоев из высокой щели. Как видно из рис. 4, в начале подложки при всех скоростях перемещения толщины слоев, выросших из высокой ростовой щели, не меньше, чем в случае низкой щели. Однако в конце подложки d_{17} при малых скоростях перемещения из высокой щели начинают осаждаться слои существенно меньшей толщины (рис. 4). Сравнение распределений толщины слоев по поверхности подложки при росте с малыми скоростями перемещения для двух типов щелей показано на рис. 2. Быстрое уменьшение толщины слоя в случае высокой щели (рис. 2, кривые 1, 2), по нашему мнению, связано с тем, что при малых скоростях перемещения и больших суммарных временах роста происходит общее снижение пересыщения расплава во всем объеме ростовой щели, которое не успевает компенсироваться диффузией из расплава, находящегося в широкой части ячейки. В случае ячейки с низкой щелью подача компонент в ростовую щель происходит более эффективно, и пересыщение в верхней части ростовой щели, по-видимому, остается постоянным даже в процессах роста с минимальными скоростями перемещения.

В заключение следует отметить, что влияние на рост эпитаксиальных слоев потоков в расплаве, возникающих при помещении подложки под расплав, рассматривалось ранее в работах [8, 9], посвященных росту тонких слоев AlGaAs. О возможности влияния на ростовые процессы потоков в расплаве упоминалось также в работе [10], где изучался рост тонких слоев InGaAsP на движущуюся подложку. Однако во всех этих работах размеры расплавов были равны размерам подложки и могли быть исследованы лишь интегральными по

времени эффекты. Использование для изучения процессов роста узкой щели позволяет при движении относительно нее длинной подложки получать сведения о скорости роста в каждый момент времени и иметь, таким образом, более прямые данные о характере потоков, возникающих в расплаве. Результаты машинных расчетов совокупности гидродинамических и диффузионных процессов в пересыщенном расплаве, контактирующем с движущейся подложкой, предполагается представить в последующих работах.

Авторы благодарят В. А. Соловьева за проведение измерений на электронном микроскопе и С. Г. Конникова за внимание и поддержку данной работы.

Литература

- [1] Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Арсентьев И. Н. и др. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 6. С. 1108—1114.
- [2] Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Красовский В. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 23. С. 1409—1413.
- [3] Чудинов А. В., Чалый В. П., Свелокузов А. Е. и др. // ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 7. С. 1217—1222.
- [4] Алферов Ж. И., Арсентьев И. Н., Вавилова Л. С. и др. // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 9. С. 1655—1659.
- [5] Алферов Ж. И., Антонишкис Н. Ю., Арсентьев И. Н. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 12. С. 2145—2149.
- [6] Гарбузов Д. З., Арсентьев И. Н., Чалый В. П. и др. // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 11. С. 2041—2045.
- [7] Cook L. W., Tashima M. M., Stillman G. E. // J. Electron. Mat. 1981. Vol. 10. N 1. P. 71—88.
- [8] Leung S. Y., Schumaker N. E. // J. Cryst. Growth. 1982. N 60. P. 421—433.
- [9] Reynolds G. L., Tamirco M. C., Anthony P. A., Zilko A. L. // J. Cryst. Growth. 1982. N 57. P. 109—112.
- [10] Brunemeier P. E., Roth T. T., Holonyak N., Stillman G. E. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56. N 6. P. 1707—1716.

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

Поступило в Редакцию
3 ноября 1987 г.

В окончательной редакции
18 декабря 1987 г.