

06; 12

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНТАКТНОЙ СМЕНЕ РАСТВОРОВ: РОСТ GaAs НА ПОВЕРХНОСТИ AlGaAs

Ю. Б. Болховитянов, Л. М. Логвинский, Н. С. Рудая

Теоретически и экспериментально показано, что при смене раствора Al—Ga—As на Ga—As путем выталкивания их друг другом предварительно выращенная пленка AlGaAs частично растворяется даже в том случае, если промывающий раствор пересыщен. Путем специального подбора режимов промывки были выращены гетероструктуры GaAs/AlGaAs с переходным слоем по алюминию около 25 нм.

Введение

Смена растворов путем выталкивания одного другим — так называемая контактная смена растворов — используется при гетероэпитаксии пленок GaAs на предварительно созданной пленке AlGaAs. В этом случае пленка AlGaAs не имеет соприкосновения с атмосферой ампулы, что очень важно при выращивании гетероструктур, содержащих алюминий [1, 2]. Однако процессы, происходящие при этом в жидкой фазе, соприкасающейся с подложкой, изучены слабо. Неясно, например, до сих пор, какие факторы влияют на протяженность переходного слоя (ПС) между соседними пленками.

Ранее мы отметили в [3], что при контактной смене раствора Ga—As на Al—Ga—As (выращивание AlGaAs на GaAs) существенную роль играет неравенство коэффициентов диффузии Al и As в жидкой фазе $D_{Al} > D_{As}$. В данной работе рассмотрена обратная ситуация, а именно выталкивание раствора Al—Ga—As раствором Ga—As. Естественно было предположить, что и в этом случае неравенство коэффициентов диффузии этих элементов также приведет к появлению особенностей в выращивании и свойствах гетероструктур GaAs/AlGaAs. Выяснению этих особенностей и их связи с условиями роста и посвящена настоящая работа.

1. Выбор модели и расчеты процессов диффузионного перемешивания в жидкой фазе

После выталкивания одного раствора другим на поверхности твердой фазы AlGaAs остается слой предыдущего раствора Al—Ga—As — так называемый остаточный слой, имеющий различную толщину в зависимости от внешних условий. Процессы, обусловленные диффузионным (или конвективным) обменом мышьяком и алюминием между двумя объемами жидкой фазы — остаточным слоем раствора Al—Ga—As толщиной h и новой жидкой фазой Ga—As толщиной $l-h$ (l — общая толщина раствора на подложке), и определяют характер нарастания нового слоя GaAs.

Первым этапом настоящей работы был расчет распределений мышьяка и алюминия в жидкой фазе в зависимости от времени, размеров остаточного слоя раствора и насыщенности промывающей жидкой фазы с учетом того, что коэффициенты диффузии этих элементов в растворе различаются в 5 раз [4].

Решалась линейная диффузионная задача распределения мышьяка и алюминия внутри объема толщиной l , ограниченного двумя непроницаемыми стенками, основные выражения для которой были приведены в [3]. Зная из решения конкретные значения концентрации As и Al в каждой точке в окрестности остаточного слоя раствора, можно определить степень превышения концентрации мышьяка над ее равновесным значением в каждой точке пространства жидкой фазы, т. е. пересыщение в жидкой фазе (либо ее недосыщение).

На рис. 1 представлены распределения относительного насыщения δ по мышьяку в области раствора, прилегающего к подложке (правая стенка), для толщины остаточного слоя раствора, равной 10^{-2} см ($h=0.1l$). Промывочный раствор Ga—As был насыщенным ($\delta=0$), пересыщенным ($\delta=+10\%$) и недосыщенным ($\delta=-10\%$). Видно, что в результате разницы в коэффициентах диффузии мышьяка и алюминия внутри остаточного слоя раствора Al—Ga—As

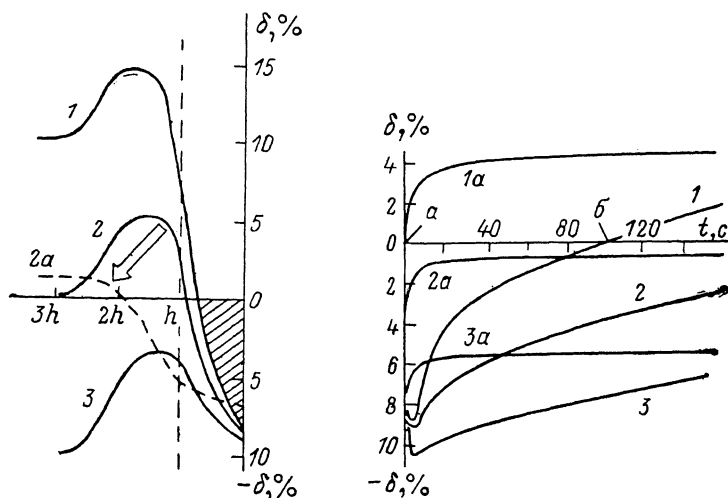


Рис. 1. Распределение относительного пересыщения жидкой фазы вблизи твердой фазы $h=10^{-2}$ см. Расчет.

Начальное насыщение жидкой фазы Ga—As δ_0 , %: 1 — +10; 2, 2a — 0; 3 — -10.

Рис. 2. Изменение относительного пересыщения жидкой фазы во времени на границе расплав/твердая фаза. Расчет.

Толщина остаточного слоя раствора h , см: 1, 2, 3 — 10^{-2} ; 1a, 2a, 3a — 10^{-3} ; начальное насыщение жидкой фазы Ga—As δ_0 , %: 1, 1a — +5; 2, 2a — 0; 3, 3a — -5.

толщиной h возникает недосыщение, величина и характер распределения которого вблизи правой стенки практически не зависят от начального насыщения промывающего раствора Ga—As δ_0 . В то же время вне остаточного слоя раствора Al—Ga—As внутри объема раствора Ga—As образуется полуволна пересыщения, которая со временем уходит в основной объем жидкой фазы, где и затухает (на рис. 1 этот процесс показан стрелкой на примере $\delta_0=0$ и двух времен: 1, 2, 3 — 2; 2a — 20 с).

На рис. 2 приведены результаты расчетов величины δ на поверхности границы раздела жидкая фаза/твердая фаза AlGaAs в зависимости от времени, толщины слоя остаточного раствора h и степени насыщения промывающего раствора δ_0 . Будучи отрицательной при малых временах, δ растет со временем. Видна существенная разница по времени пересечения оси $\delta=0$ кривыми $\delta(t)$ для разных толщин остаточного слоя раствора ($\delta_0=+5\%$). Действительно, для одного и того же начального пересыщения Ga—As ($\delta_0=+5\%$) это время различается на 2 порядка (точки a и б на рис. 2). Таким образом, если по каким-либо причинам слой остаточного раствора неоднороден по толщине, то там, где он тонок, начнется рост пленки GaAs, а где его толщина велика, будет продолжаться растворение твердой фазы, из-за чего результирующая гетерограница GaAs/AlGaAs станет непланарной.

В реальной ситуации «карман недосыщения» у границы жидкое/твердое не может существовать в том виде, как он представлен на рис. 1 (заштрихован для $\delta_0 = +10\%$), вследствие того, что твердая фаза AlGaAs начнет растворяться, уменьшая это недосыщение. Однако для процессов роста нового слоя сам факт наличия подобного «кармана недосыщения» имеет существенное значение, что будет обсуждено ниже.

2. Методика эксперимента

Так как настоящая работа является продолжением работы [3], то и методика эксперимента в основном была той же, что описана в цитируемой работе. Основные отличия следующие. Слабо пересыщенная жидкая фаза Al—Ga—As наливалась на подложку GaAs ориентации (100) при 700 °C и выдерживалась в течение 5 мин. За это время на GaAs выростала пленка $Al_{0,4}Ga_{0,6}As$ толщиной 100—200 нм. Затем осуществлялось выталкивание жидкой фазы Al—Ga—As раствором Ga—As. Кратность промывки (превышение объема промывающего раствора над объемом жидкой фазы Al—Ga—As, находящейся на подложке) менялась от 1 до 4, скорость промывки (скорость движения раствора над подложкой) составляла от 8 до 36 см/с.

На извлеченных из установки гетероструктурах AlGaAs/GaAs или GaAs/AlGaAs/GaAs изготовлялся «химический клин» с растяжкой вдоль поверхности около 2000 раз. Затем часть клина подвергалась анодному оксидированию в АСВ электролите [5]. После анодирования образца при напряжении на электролитической ячейке 45 В пленка AlGaAs на поверхности клина выглядела как золотистая полоска, идущая поперек клина, в то время как подложка GaAs и верхняя пленка GaAs (если она выростала) имели густо-синий цвет. На поверхности клина в большинстве случаев наблюдался ряд интерференционных полос, идущих параллельно границе пленка/подложка и обнаруживаемых как в пленке AlGaAs, так и в слое GaAs, что связано с отражением света от границ раздела пленка/подложка.

3. Эксперимент и его обсуждение

3.1. Шероховатость гетерограницы. На рис. 3 представлены микрофотографии поверхностей гетероструктур после «химического клина» и анодного оксидирования. На рис. 3, а показан типичный образец, на котором была выращена только пленка AlGaAs (смешение растворов Al—Ga—As и Ga—As не осуществлялось). Видны хорошая линейность при пересечении поверхности клина с обеими поверхностями пленки AlGaAs и хорошая параллельность интерференционных линий, отражающих сечения равной толщины пленки AlGaAs.

При анализе гетероструктур с выращенными поверх AlGaAs пленками GaAs было обнаружено ухудшение планарности границы раздела GaAs/AlGaAs, причем линейность этой границы ухудшалась дополнительно при увеличении скорости и кратности промывки, а при большой скорости промывки — при уменьшении насыщенности промывающего раствора. Так, на рис. 3, б видны колебания планарности границы раздела GaAs/AlGaAs с периодом в десятки микрон, а амплитуда этих колебаний по глубине составила около 10 нм. Рис. 3, в свидетельствует о том, что при быстрой четырехкратной промывке даже пересыщенным раствором наблюдалось существенно неравномерное искажение гетерограницы GaAs/AlGaAs, выразившееся на клине в виде появления отдельных островков пленки AlGaAs, плотность которых уменьшалась по направлению к подложке. Оценки шероховатости гетерограницы GaAs/AlGaAs, сделанные на разных образцах, давали величины вплоть до 40—50 нм (это результаты для наихудшего по возникновению шероховатости режима: насыщенный раствор Ga—As, «быстрая» четырехкратная промывка). В то же время специально введенное растворение AlGaAs в недосыщенном промывающем растворе, но прокачиваемом медленно привело к планарному растворению пленки AlGaAs (рис. 3, г).

Если на фотографии (рис. 3, *a*) виден косой клин пленки AlGaAs, имеющей полную толщину (~ 170 нм), то на следующих микрофотографиях толщина пленки AlGaAs последовательно уменьшается: ~ 130 (*б*), ~ 70 (*в*), ~ 40 нм (*г*). Уменьшение толщины пленки AlGaAs обусловлено растворением ее части в процессе смены растворов. В случае рис. 3, *г* это растворение было запрограммировано условиями эксперимента — использовался недосыщенный раствор Ga—As, однако в случаях рис. 3, *б*, *в* такое растворение не было очевидно априори, так как использовался для промывки насыщенный (*б*) или даже пересыщенный (*в*) раствор Ga—As. Следовательно, закономерное уменьшение тол-

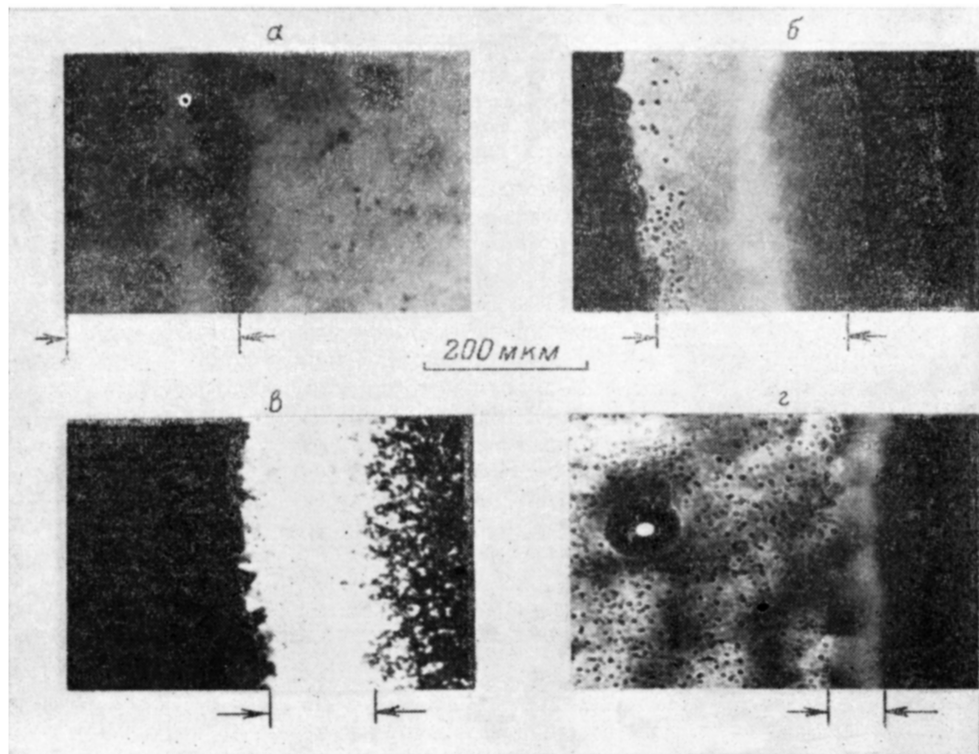


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов после «химического» клина (растяжка 2000) и анодного оксидирования.

Подложка справа — темная поверхность. Встречными стрелками обозначены пленки AlGaAs, пересекаемые поверхностью косого клина. *a* — выращен только слой AlGaAs на подложке GaAs, *б* — для создания верхнего слоя GaAs использована однократная «медленная» промывка со скоростью $v=9$ см/с насыщенным раствором Ga—As, *в* — четырехкратная «быстрая» промывка ($v=36$ см/с) пересыщенным на 4 % раствором Ga—As, *г* — однократная «медленная» промывка ($v=9$ см/с) недосыщенным на 4 % раствором Ga—As.

щины пленки AlGaAs в ряду от (*a*) до (*г*), выявление на клине непланарности гетерограницы GaAs/AlGaAs, возрастающей с увеличением кратности и скорости промывки и с уменьшением насыщения промывающего раствора Ga—As, свидетельствуют в пользу 1) растворения поверхности пленки AlGaAs при промывке насыщенным и даже пересыщенным раствором Ga—As, 2) влияния турбулентного движения промывающего раствора на возрастание шероховатости границы раздела GaAs/AlGaAs при увеличении скорости и кратности промывки. Так, если число Рейнольдса Re промывающего раствора Ga—As для образцов на рис. 3, *б*, *г* было ~ 400 , то для образца на рис. 3, *в* — 3300, т. е. попало в область перехода течения жидкости от ламинарного к турбулентному [6].

Таким образом, проанализированные эксперименты позволяют утверждать, что действительно при промывке жидкой фазы Al—Ga—As раствором Ga—As происходит частичное растворение подстилающей поверхности AlGaAs во всех случаях, т. е. и при использовании насыщенного и пересыщенного раство-

ров Ga—As, как это и предсказывалось расчетами. Использование скоростей промывки, характеризующихся большим числом Рейнольдса, и увеличение длительности действия такой промывки с ростом ее кратности нарушают однородность толщины остаточного слоя раствора Al—Ga—As. Это в свою очередь проявляется как возникновение непланарности растворения AlGaAs и в конечном счете как появление шероховатой гетерограницы GaAs/AlGaAs.

В случае, показанном на рис. 3, г, при котором для промывки использовался недосыщенный раствор Ga—As, на поверхности частично растворенной GaAs не обнаруживались ни с помощью анодного оксидирования, ни оже-анализа. Оже-профиль распределения интенсивностей пиков кислорода, алюминия и галлия по глубине подобного образца приведен на рис. 4. Видно, что на поверхности присутствует слой естественного

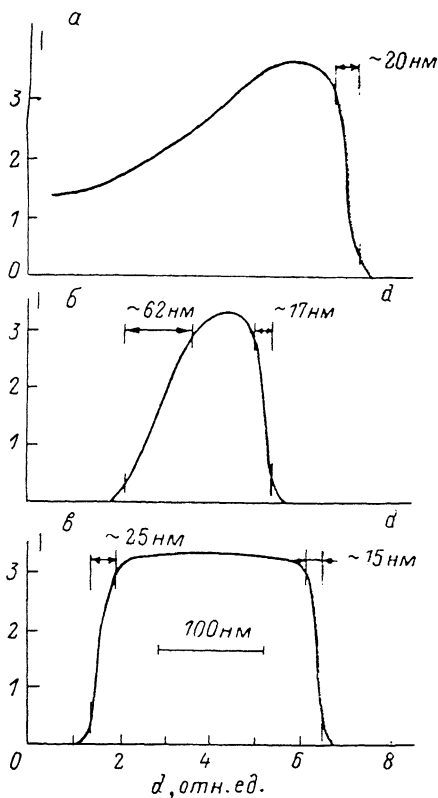
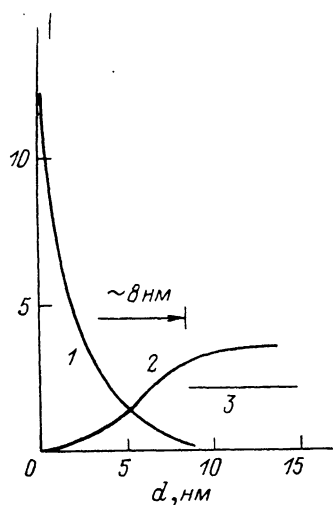


Рис. 4. Оже-профиль основных элементов по глубине образца после 60 с контакта пленки AlGaAs с недосыщенным раствором Ga—As.

Ионное травление. Оже-пики: 1 — кислород, 2 — алюминий (66 эВ), 3 — галлий (55 эВ).

Рис. 5. Распределение интенсивности оже-пика Al (66 эВ) по глубине образцов.

Подложка GaAs справа. По горизонтальной оси отложено расстояние вдоль поверхности клина в относительных единицах. Режимы выращивания верхнего слоя GaAs: а — однократная «медленная» промывка насыщенным раствором Ga—As, б — четырехкратная «медленная» промывка насыщенным раствором Ga—As, в — промывка двумя растворами последовательно: сначала двухкратная промывка насыщенным раствором Ga—As со скоростью прокачки 8 см/с, затем четырехкратная со скоростью 10 см/с раствором Ga—As, пересыщенным на 3%. Выдержка во всех случаях 30 с.

оксида толщиной около 8 нм, что характерно для пленок AlGaAs, переносимых в камеру анализа оже-спектрометра через воздушную атмосферу. Уменьшение интенсивности пика алюминия ($Al_{L_{VV}}^{66}$) до нуля у поверхности образца не связано с уменьшением концентрации Al в этом районе, а объясняется химическим сдвигом пика: при окислении алюминия оже-линия $Al_{L_{VV}}^{66}$ смещается в положение $Al_{L_{VV}}^{55}$, что по энергии совпадает с оже-линией Ga.

В обратной ситуации, при контакте недосыщенной жидкой фазы Al—Ga—As и твердой фазы GaAs, на поверхности последней всегда обнаруживался слой AlGaAs толщиной 40—200 нм [7], механизм образования которого (эпитаксия AlGaAs на локальных участках подложки GaAs) рассмотрен в [8]. Таким образом, границы раздела недосыщенная жидкая фаза/твердая фаза в системах Al—Ga—As/GaAs и Ga—As/AlGaAs отличаются по характеру релаксации термодинамического неравновесия в районе такой гетерограницы.

3.2. Переходные слои (ПС) по составу в гетероструктурах GaAs/AlGaAs. Как известно, при изучении резких профилей распределения элементов по толщине гетероструктур как при ионном распылении, так и при сканировании по косому клину шероховатость поверхности образца, а также большой диаметр пучка электронного зонда приводят к уширению полученных профилей [9]. Поэтому переходные слои в гетероструктурах GaAs/AlGaAs исследовались с помощью оже-спектрометра LAS-3000 фирмы «Рибер», имеющего диаметр иницирующего оже-сигнал пучка электронов 2—3 мкм. Для оже-анализа отбирались гетероструктуры, шероховатости поверхности которых, оцененная по косому клину, не превышала 10 нм.

На рис. 5 представлены профили распределения алюминия по глубине гетероструктур GaAs/AlGaAs/GaAs для различных условий смены растворов, измеренные путем электронного сканирования оже-сигнала вдоль поверхности косого клина. Видно, что величины ПС AlGaAs/подложка GaAs (правый спад профилей) находятся в пределах 15—20 нм, что соответствует обычным размерам ПС, образующегося при выращивании пленок AlGaAs путем залива пересыщенного раствора AlGaAs на подложку GaAs [10, 11]. ПС между AlGaAs и верхним слоем GaAs (левый спад профилей) имеют разную величину. В одном случае (рис. 5, а) ПС протяженный и верхняя пленка содержит алюминий. Следовательно, при однократной медленной промывке остаточный слой раствора Al—Ga—As имел толщину, достаточную для того, чтобы привести к росту пленки, содержащей алюминий. В другом случае (рис. 5, б) была использована четырехкратная «медленная» промывка и алюминий в верхней пленке GaAs отсутствует. ПС имеет величину около 60 нм.

Как ясно из предыдущего раздела, использование «быстрой» промывки с целью укорочения ПС приведет к ухудшению морфологии границы раздела GaAs/AlGaAs, в результате чего измеряемая ширина ПС может и не уменьшаться. Поэтому был применен следующий прием смены растворов. Сначала осуществлялась «медленная» двухкратная промывка строго насыщенным или слабо недосыщенным раствором Ga—As для того, чтобы ликвидировать на подложке основной объем жидкой фазы Al—Ga—As. Затем практически без временной выдержки осуществлялась четырехкратная промывка пересыщенным раствором Ga—As с несколько большей скоростью. В результате при приемлемой шероховатости границы раздела ПС стали короче. Для примера на рис. 5, в приведен оже-профиль гетерограницы GaAs/AlGaAs с минимальным измеренным нами ПС. Величина ПС порядка 25 нм (рис. 5, в) существенно меньше, чем та же величина, упоминаемая в [12] (~ 0.1 мкм) и полученная в гетероструктурах, выращенных в сходных условиях. По-видимому, меры, предпринятые нами для уменьшения влияния внешних причин, способствующих уширению измеряемого ПС (выбор оже-спектрометра, анализ причин шероховатости границы раздела в гетероструктурах, отбор для измерений образцов с наиболее гладкой поверхностью), привели к получению более объективных данных, чем в [12].

Выводы

1. Теоретически и экспериментально показано, что при смене раствора Al—Ga—As на Ga—As путем выталкивания их друг другом предварительно выращенная пленка AlGaAs частично растворяется даже в том случае, если промывающий раствор пересыщен. Большая скорость промывки, лежащая в области перехода течения жидкости от ламинарного к турбулентному, приводит к тому, что растворение AlGaAs происходит неоднородно по поверхности шайбы, в результате чего гетерограница GaAs/AlGaAs становится непланарной (шероховатость до 0.05 мкм).

2. Путем специального подбора режимов промывки были выращены гетероструктуры GaAs/AlGaAs с переходным слоем по алюминию около 25 нм; эта величина минимальна из известных в литературе для данного метода получения гетероструктур при $T \sim 700$ °С.

Список литературы

- [1] *Alferov Zh. I., Andreyev V. M., Konnikov S. G. et al.* // Krist. und Tekhn. 1975. Bd 10. N 2. S. 103—110.
- [2] *Alferov Zh. I., Andreyev V. M., Konnikov S. G. et al.* // Krist. und Techn. 1976. Bd 11. N 10. S. 1013—1020.
- [3] *Болзовитянов Ю. Б., Логвинский Л. М., Рудая Н. С.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 3. С. 178—185.
- [4] *Dutartre D. J.* // Cryst. Growth. 1983. Vol. 64. N 2. P. 268—274.
- [5] *Hasegawa H., Hartnagel H. L.* // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. N 5. P. 713—723.
- [6] *Шлихтин Г.* Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 712 с.
- [7] *Kordos P., Pearson G. L., Panish M. B.* // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. N 11. P. 6902—6906.
- [8] *Bolkhovityanov Yu. B., Bolkhovityanova R. I., Vaulin Yu. D. et al.* // J. Cryst. Growth. 1986. Vol. 78. P. 335—341.
- [9] *Протопопов О. Д.* // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. М., 1985. Вып. 10 (117). С. 1—74.
- [10] *Garner C. M., Su C. I., Shen I. D. et al.* // J. Appl. Phys., 1979. Vol. 50. N 5. P. 3383—3389.
- [11] *Hayakawa T., Mitsuuchi N., Suyama T. et al.* // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56. N 11. P. 3088—3095.
- [12] *Горшков В. П., Галченков Д. В., Бондарь С. А. и др.* // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. М., 1987. Вып. 2 (223). С. 48—53.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
1 апреля 1988 г.