

Г. И. ЖОВНИР, И. Е. МАРОНЧУК
(Киев — Светловодск Кировоградской обл.)

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ $A_{III}B_V$ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Кинетика роста, структура и свойства эпитаксиальных слоев соединений $A_{III}B_V$, выращиваемых методом жидкостной эпитаксии [1], в значительной степени определяются характером протекания неравновесных процессов переноса в жидкой фазе и на межфазной поверхности. Изучение закономерностей протекания этих процессов дает возможность выбора оптимальных вариантов управления процессами роста и получения эпитаксиальных слоев с заданными свойствами.

Теоретическое описание [2, 3] кинетики роста эпитаксиальных слоев основано на использовании диффузионного приближения, согласно которому скорость роста пленки лимитируется диффузионным подводом растворенного вещества к фронту кристаллизации. Полученные в [2, 3] решения учитывают раздельное влияние одного или нескольких факторов на кинетику роста. Они не описывают совместного влияния всего комплекса факторов, определяющих рост пленки в условиях жидкостной эпитаксии, а также смены режимов переноса, возникновения гомогенной кристаллизации и т. д. Вместе с тем отмеченные явления широко распространены на практике и оказывают существенное влияние на характер эпитаксиального роста, качество поверхности и свойства выращиваемых структур.

На рис. 1 приведены результаты экспериментального исследования зависимости толщины растущего слоя от ширины зазора между подложками. Выращивание эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ осуществлялось на установке [4] с вертикальным расположением реактора. Температура начала кристаллизации $850^\circ C$, скорость изменения концентрации мышьяка (b) в зазоре $1,2 \cdot 10^{-3}$ и $2,5 \cdot 10^{-2}$ ат. %/с. Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет сделать вывод о существовании трех характерных областей роста эпитаксиальных слоев. Для первой области скорость роста и толщины слоев на верхней и нижней подложках одинаковы. Эта область имеет место при малых значениях скорости охлаждения k и зазора R . Скорость роста эпитаксиальных слоев при этом лимитируется молекулярной диффузией растворенного вещества к подложкам, расчетные и экспериментальные значения толщин пленок совпадают. Во второй области скорость роста пленки на верхней подложке выше, чем на нижней, однако сумма толщин пленок $d_n + d_v$ равна удвоенной расчетной толщине $2d_p$, т. е. все избыточное вещество, находящееся в растворе, полностью выкристаллизовывается на подложках. Преимущественный перенос растворенного вещества к верхней

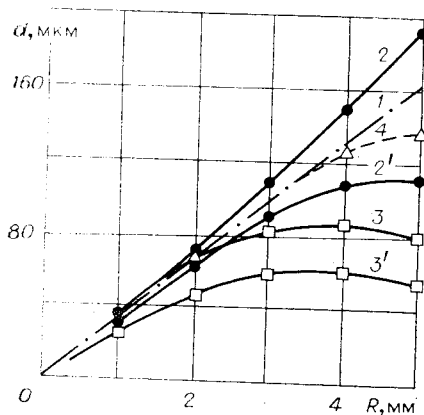


Рис. 1. Зависимость толщины эпитаксиальных слоев от величины промежутка между подложками:

1 — $d_p = \Delta C_0 R / C_s$ — расчетная толщина; 2 и 2' — экспериментально найденные толщины слоев на верхней и нижней подложках при $b = 1,2 \cdot 10^{-3}$ ат. %/с; 3 и 3' — то же самое при $b = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ат. %/с;
 $4 - \bar{d} = (1/2)(d_v + d_n)$.

подложке может быть объяснен действием естественной конвекции. В третьей области, характерной для больших значений k и R , имеем $d_n + d_n < 2d_p$, т. е. часть растворенного вещества кристаллизуется вне подложек. Одним из возможных механизмов, объясняющих потерю растворенного вещества, может служить гомогенная кристаллизация [4]. Однако такое объяснение наблюдаемого явления не единственное. Отмеченный эффект может быть связан с потерей раствором летучей компоненты, а также с незавершенностью процесса кристаллизации.

Приведенный выше анализ результатов эксперимента свидетельствует как о сложности процессов переноса, протекающих при жидкостной эпитаксии, так и о трудности однозначной интерпретации наблюдаемых явлений. При этом очевидна необходимость построения физической и математической модели, более полно описывающей реальную картину протекания физических процессов при кристаллизации соединений $A_{III}B_V$ из жидкой фазы.

В настоящей работе дан общий анализ влияния различных технологических факторов на кинетику эпитаксиального роста. В ней также обсуждаются условия, при которых происходит потеря гидродинамической и морфологической устойчивости, исследуется их влияние на кинетику роста. Анализ и решение рассмотренных ниже задач проводятся применительно к двум вариантам метода жидкостной эпитаксии: программного охлаждения и температурного градиента.

Рассмотрим процесс кристаллизации эпитаксиальных слоев из ограниченного объема раствора-расплава, находящегося в кассете пенального типа [1] и охлаждаемого по некоторой программе. Молекулярный перенос растворенной компоненты описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - I(\Delta C, t), \quad 0 < x < R, \quad t > 0, \quad (1)$$

$$C(x, 0) = C_0(x), \quad C(0, t) = F(t), \quad D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=R} = I_n(C, t), \quad (2)$$

где $C(x, t)$ — концентрация, $C_0(x)$ — начальное распределение компоненты, D — коэффициент диффузии, $I(\Delta C, t)$ — плотность внутренних источников (стоков), нелинейно зависящая от пересыщений ΔC в растворе; $I_n(C, t)$ — плотность потока вещества, удаляющегося из раствора за счет испарения. При записи системы уравнений (1), (2) предполагалось, что влияние подвижной поверхности растущей пленки на профиль концентрации в жидкой зоне несущественно. Поскольку коэффициент температуропроводности для типичных растворителей (Ga, In) $\sim 10^{-1}$ см²/с, а коэффициент диффузии $D \sim 10^{-5}$ см²/с, то на временах релаксации поля концентрации температурное поле в растворе успевает практически полностью выравняться. Вследствие этого связь между концентрацией и температурой учитывается лишь в граничном условии функцией $F(t)$, представляющей собой уравнение кривой ликвидуса. При наличии кинетических ограничений на растущей поверхности граничное условие записывается так:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} + BC_s(C - C_p) = 0, \quad x = 0, \quad (3)$$

где B — кинетический коэффициент, C_s — концентрация компоненты в твердой фазе, C_p — равновесная концентрация согласно кривой ликвидуса.

Общее решение краевой задачи (1), (2) можно представить в следующем виде:

$$C(x, t) = \int_0^R C_0(x') G(x, x', t) dx' - \int_0^t d\tau \left[\int_0^R I(x', \tau) G(x, x', t - \tau) dx' - \right. \\ \left. - \frac{1}{D} I_n(\tau) G(x, R, t - \tau) \right] + \int_0^t F(\tau) \frac{\partial G}{\partial x'} \Big|_{x'=0} d\tau. \quad (4)$$

Здесь $G(x, x', t - \tau)$ — функция Грина соответствующих I, II краевых задач. Явный вид этой функции Грина приведен в [5, 6]. В формуле (4) первое слагаемое учитывает влияние начального профиля концентрации, второе — внутренних источников и уноса вещества со свободной поверхности, третье — изменение концентрации, вызванное понижением температуры раствора. Если на фронте кристаллизации существенны кинетические ограничения, то последний член в (4) заменяется на $\frac{BC_s}{D} \int_0^t C_p(\tau) G_* \times$

$\times (x, R, t - \tau) d\tau$, а в формуле (4) везде будет стоять новая функция Грина II, III краевых задач [5, 6]. Выражение (4) совместно с формулами

$$V(t) = -\frac{D}{C_s} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad \text{и} \quad d(t) = \int_0^t V(\tau) d\tau \quad (5)$$

позволяет рассчитать изменение концентрации в растворе и вычислить скорость роста $V(t)$ и толщину $d(t)$ пленки. С помощью этих выражений можно определить влияние различных технологических факторов на кинетику роста.

Исследуем влияние скорости охлаждения раствора-расплава на кинетику эпитаксиального роста. Рассмотрим два закона охлаждения: а) с постоянной скоростью $T_p(t) = T_0 - kt$, $0 \leq t \leq t_n$, и $T_p = T_1$ при $t > t_n$; б) с переменной — $T_p(t) = T_0 - \Delta T [1 - \exp(-bt)]$. Аппроксимируя кривую ликвидуса линейной функцией $T_p = mC_p$, для равновесной концентрации вблизи границы раздела фаз получаем: а) $C_p(t) = C_0 - kt/m$ при $0 \leq t \leq t_n$ и $C_p = C_1$ при $t > t_n$; б) $C_p(t) = C_0 - \Delta C_0 [1 - \exp(-bt)]$. Из формулы (4) с учетом (5) для толщин эпитаксиальных слоев следует:

а) при постоянной скорости охлаждения

$$d(t) = \frac{kR}{mC_s} \left\{ t - \frac{R^2}{D} \left[\frac{1}{3} - \frac{32}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^4} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{Dt}{R^2}\right) \right] \right\}, \quad 0 \leq t \leq t_n; \quad (6)$$

$$d(t) = d(t_n) + \frac{kR^3}{mC_s D} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{32}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^4} \exp\left[-\mu_n^2 \frac{D}{R^2} (t - t_n)\right] \right\}, \quad t > t_n; \quad (7)$$

б) при переменной —

$$d(t) = d_m \left\{ \sqrt{P} \operatorname{tg} \sqrt{1/P} (1 - e^{-bt}) + \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \exp\left(-\mu_n^2 \frac{Dt}{R^2}\right)}{(2n-1)^2 [4 - P(2n-1)^2]} \right\}, \quad (8)$$

$$d_m = \Delta C_0 R / C_s, \quad P = D / bR^2, \quad \mu_n = ((2n-1)/2)\pi.$$

На рис. 2 и 3 приведены графики зависимости относительной толщины эпитаксиальной пленки от числа Фурье $Fo = Dt/R^2$, рассчитанные по формулам (6)–(8). Для рассматриваемых законов охлаждения раствора общей является тенденция возрастания скорости роста пленки при увеличении параметров k и b . В пределе $k = b = \infty$ из (6) и (8) получаем выражение, характерное для скачкообразного понижения температуры раствора от T_0 до T_1 . В случае постоянной скорости охлаждения раствора по истечении некоторого переходного периода времени t_1 устанавливается режим эпитаксии с постоянной скоростью роста пленки ($d(t)$ при этом является линейной функцией времени). Указанный режим эпитаксии чаще всего используется на практике. Это объясняется как простотой реализации программы охлаждения раствора-расплава, так и возможностью получения эпитаксиальных структур с постоянной плотностью дислокаций.

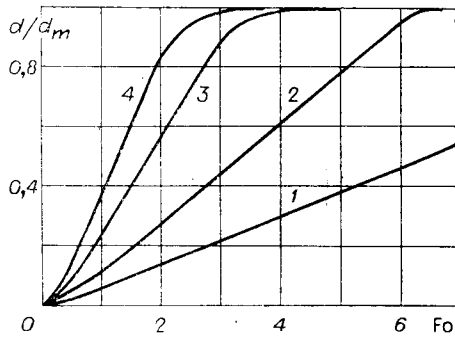


Рис. 2. Зависимость относительной толщины пленки от времени ($^{\circ}\text{C}/\text{мин}$):
1 — $k=0,5$, 2 — $k=1$, 3 — $k=2$, 4 — $k=3$.

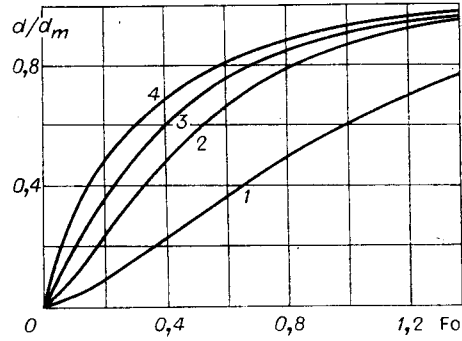


Рис. 3. Изменение во времени относительной толщины пленки:
1 — $P=0,667$; 2 — $P=0,2$; 3 — $P=0,1$; 4 — $P=0,02$.

В ряде случаев расчетные значения скорости роста и толщины эпитаксиального слоя заметно отличаются от экспериментальных. Это обусловлено тем, что приведенная выше диффузионная модель эпитаксиального роста не учитывает ряда факторов, присущих экспериментам и оказывающих существенное влияние на кинетику роста. К ним, прежде всего, следует отнести начальное недосыщение (пересыщение) раствора, незавершенность процесса кристаллизации, нелинейную зависимость коэффициента диффузии и кривой ликвидуса от температуры, наличие кинетических ограничений на фронте кристаллизации и др. Ниже в рамках диффузионной модели будет проведен учет перечисленных факторов, а также исследованы те режимы эпитаксии, при которых происходит потеря гидродинамической и морфологической устойчивости.

Влияние начального недосыщения (пересыщения) раствора. Для приготовления насыщенного раствора обычно берут в соответствии с фазовой диаграммой строго определенные количества растворителя и растворяемых веществ (As, P, Al и т. д.). Однако получить строго насыщенный раствор удается далеко не всегда. Это связано с тем, что навески растворяемых веществ, а также равновесная температура определяются с некоторой погрешностью. В результате начальное состояние приготовленного раствора может оказаться либо недосыщенным, либо пересыщенным.

Рассмотрим слой раствора-расплава толщиной $2R$, заключенный между двумя подложками. Пусть начальное недосыщение равно $\Delta T_0^*/m$, m — наклон кривой ликвидуса. Считаем, что раствор охлаждается с постоянной скоростью k . Тогда для толщины растущей пленки из (4) получаем на малых временах

$$d(t) = \frac{2}{mC_s} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[-\Delta T_0^* t^{1/2} + \frac{2}{3} k t^{3/2} \right], \quad (9)$$

на больших —

$$d(t) = -\frac{R\Delta T_0^*}{mC_s} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp(-\mu_n^2 Fo) \right] + \frac{kR}{mC_s} \times \\ \times \left\{ t - \frac{R^2}{D} \left[\frac{1}{3} - \frac{32}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^4} \exp(-\mu_n^2 Fo) \right] \right\}. \quad (10)$$

Первые члены в (9) и (10) учитывают процесс растворения подложки, вторые — рост пленки, обусловленный понижением равновесной температуры раствора. Графики зависимости $d(t)$, рассчитанные по формуле (9), приведены на рис. 4. Кривая 1 построена для строго насыщенного

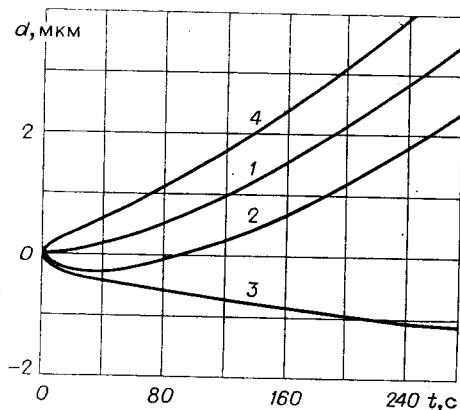


Рис. 4. Характер изменения во времени толщины эпитаксиального слоя:

$$\Delta T_0^n = -2^\circ\text{C}, k = 2^\circ\text{C}/\text{мин.}$$

раствора, кривая 3 учитывает только растворение подложки, а кривая 2 — одновременно растворение подложки и рост новой пленки. На малых временах ($t < t_{\min}$) преобладающим будет растворение подложки, при $t > t_{\min}$ наблюдается рост пленки. В момент времени $t_{\min} = \Delta T_0^n / 2k$ подложка растворяется на наибольшую глубину

$$d_{\min} = \frac{8}{3} \frac{\Delta T_0^n}{mC_s} \sqrt{\frac{D\Delta T_0^n}{2\pi k}}$$

Прежняя толщина подложки восстанавливается за время t_1 , которое втрое больше t_{\min} . Сопоставляя кривые 1 и 2, можно установить, насколько реальная толщина пленки больше расчетной. В случае начального пересыщения раствора в формулах (9) и (10) первые члены берутся со знаком «+». Характер зависимости $d(t)$ устанавливается кривой 4. Получаемая толщина пленки при этом будет больше расчетной для случая полностью насыщенного раствора.

Влияние незавершенности процесса кристаллизации. Для того чтобы все избыточное вещество, содержащееся в растворе, выкристаллизовалось на подложке, необходимо процесс вести достаточно долго. На практике рост пленки происходит в течение некоторого промежутка времени t_n , а затем раствор сливается. Поскольку в момент окончания процесса в растворе был определенный профиль концентрации, то часть избыточного вещества не оседает на подложке и фактически теряется. В результате этого эффективность кристаллизации $f = d/d_m$ оказывается меньше единицы.

Полученные выше формулы (6), (7) позволяют исследовать влияние незавершенности процесса на эффективность кристаллизации. Пусть для упрощения процесс кристаллизации завершается в момент времени $t = t_n$. Считаем, что $Fo^n = Dt_n/R^2 \gg 1$. Тогда из (6) получаем

$$f = d(t_n)/d_m = 1 - kR^2/3D\Delta T. \quad (11)$$

Из (11) следует, что эффективность кристаллизации линейно зависит от скорости охлаждения, коэффициента диффузии, переохлаждения раствора ΔT и квадратично — от толщины слоя раствора R .

В табл. 1 приведены результаты расчета по формуле (11). Анализ таблицы показывает, что наиболее существенное влияние незавершенности процесса на эффективность кристаллизации наблюдается для толстых слоев раствора-расплава. Поэтому этот эффект обязательно должен учитываться при интерпретации опытных данных, особенно в тех случаях, когда экспериментальные данные (см. рис. 1, область 3) свидетельствуют лишь о частичной кристаллизации растворенной компоненты на подложках.

Учет кинетических ограничений. В том случае когда атомно-кинетические процессы на фронте кристаллизации оказывают заметное влияние на кинетику роста пленки, баланс массы вблизи растущей поверхности описывается уравнением (3). Используя функцию Грина III краевой

Зависимость эффективности кристаллизации от толщины слоя раствора-расплава

$h, \text{°C/мин}$	$R, \text{мм}$	1	2	3	4	5
0,5	f	0,972	0,889	0,759	0,624	0,515
1	f	0,944	0,783	0,595	0,458	0,368
2	f	0,889	0,624	0,433	0,325	0,258

задачи [5, 6], для толщины пленки получаем

$$d(Fo) = d_m \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n}{\mu_n} [1 - \exp(-\mu_n^2 Fo)], \quad (12)$$

где $d_m = R(C_0 - C_1)/C_s$, μ_n — корни трансцендентного уравнения $\mu \operatorname{tg} \mu = \operatorname{Bi}^*$ ($\operatorname{Bi}^* = BC_s R/D$ — модифицированное число Био), A_n — начальные амплитуды [6]. На рис. 5 приведены графики зависимости относительной толщины растущей пленки от числа Fo , рассчитанные по формуле (12). Из рисунка следует, что скорость роста пленки существенно зависит от критерия Bi^* . По мере увеличения Bi^* скорость роста пленки возрастает, и в пределе $\operatorname{Bi}^* = \infty$ из (12) получаем выражение, характерное для эпитаксиального роста пленки в отсутствие кинетических ограничений на фронте кристаллизации.

Используя формулы (4) и (5), можно получить аналогичные решения для ограниченных и полуограниченных растворов при различных законах охлаждения. При этом следует отметить, что степень совпадения расчетных и экспериментальных данных по толщине растущей пленки в значительной мере зависит от правильного выбора коэффициента B . Поскольку в литературе нет надежных данных по коэффициенту B , то практический интерес представляет разработка методики его определения. Предлагаемая ниже методика основана на использовании полученных аналитических решений и массива экспериментальных данных по толщине пленки: $d_s^i, i = 1, 2, \dots, N$. Коэффициент B находится из условия минимума невязки:

$$I = \sum_{i=1}^N (d_p - d_s^i)^2. \quad (13)$$

В (13) d_p — расчетная толщина пленки, определяемая по одному из аналитических решений. Наиболее просто находится коэффициент B для случая эпитаксии по методу температурного градиента.

Влияние зависимости $D(T)$.
Коэффициент диффузии компоненты, содержащейся в растворе, существенно зависит от температуры. Неучет этой за-

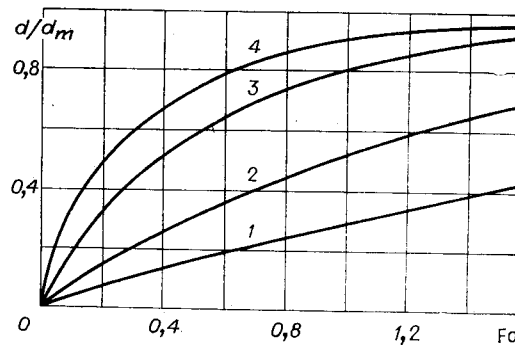


Рис. 5. Влияние кинетических ограничений на кинетику роста пленки: 1 — $\operatorname{Bi}^*=0,4$, 2 — $\operatorname{Bi}^*=1$, 3 — $\operatorname{Bi}^*=4$, 4 — $\operatorname{Bi}^*=\infty$.

зависимости в ряде случаев может привести к значительной погрешности при расчете скорости роста и толщины пленки.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры для многих элементов удовлетворительно описывается экспонентой [3]

$$D(T) = D_0 \exp(-E/T). \quad (14)$$

Так, например, для диффузии мышьяка в жидком Ga имеем [3] $D_0 = 5000 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 20\,000 \text{ К}$. Согласно (14) при $T = 800^\circ\text{C}$ $D = 4,1 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а при $T = 900^\circ\text{C}$ $D = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Следовательно, при охлаждении температуры раствора от 900 до 800°C коэффициент диффузии As в Ga уменьшается примерно в 4,4 раза.

Поскольку в процессе роста пленки температура раствора понижается, то коэффициент диффузии неявно зависит от времени. Учет зависимости $D(t)$ можно провести, введя новую переменную $\tau = \int_0^t f(y) dy$, где

через $f(y)$ обозначена экспонента в (14). Уравнение диффузии при этом примет вид (1), в котором вместо $D(t)$ стоит D_0 . Таким образом, введение новой переменной τ позволяет получить краевую задачу с постоянным коэффициентом D_0 , общее решение которой дается выражением (4). Анализ этого решения показывает, что учет зависимости $D(t)$ приводит к меньшим значениям $V(t)$ и $d(t)$, чем в случае постоянного $D(T_0)$, выбранного при температуре начала эпитаксиального роста.

Учет нелинейности фазовой диаграммы. Равновесная концентрация растворенной компоненты, как известно, является сложной функцией от температуры. Для приближенных расчетов обычно используют линейную [2, 3, 7] аппроксимацию этой функции. Это приближение оправдано при малых изменениях температуры, при больших оно вносит погрешность в расчеты.

Для большинства интересующих нас растворов экспериментальные данные по зависимости равновесной концентрации от температуры удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией [3]

$$C_p(T) = C'_0 \exp(-T'/T), \quad (15)$$

где T' — температура активации растворимости, определяемая в соответствии с данными фазового равновесия.

Учитывая эту зависимость, находим, что в задачах диффузионной кинетики (1), (2) изменяется вид граничного условия при кристаллизации. Равновесная концентрация при этом будет иметь более сложный вид, чем в случае линейной аппроксимации кривой ликвидуса. Однако общее решение (4) остается справедливым.

Учет временной зависимости $C_p(t)$ приводит к усложнению расчетных формул для скорости роста и толщины пленки. При этом в случае охлаждения с постоянной скоростью квазистационарный режим не наступает. Однако всегда можно подобрать такой закон охлаждения раствора, при котором скорость роста пленки будет постоянной. Для этого согласно (4) достаточно потребовать, чтобы равновесная концентрация снижалась по линейному закону $C_p(t) = C_0 - bt$. Тогда, учитывая (15), искомый закон охлаждения представим в виде

$$T(t) = T_0 / \ln [C'_0 / (C_0 - bt)].$$

Учет естественной конвекции. Естественная конвекция в растворе возникает вследствие неоднородности плотности, обусловленной градиентами концентрации и температуры. Проще всего учет влияния естественной конвекции можно провести для случая эпитаксии по методу температурного градиента. Предположим, что подложка размещена над источником на некотором расстоянии R . Обозначим через C_2 и C_1 равно-

весные концентрации соответственно вблизи источника и подложки. Зависимость плотности от концентрации опишем уравнением

$$\rho(C) = \rho_0[1 + \gamma(C_2 - C_1)],$$

где $\gamma = \frac{1}{\rho_0} \left. \frac{d\rho}{dC} \right|_{C=C}$. Тогда в стационарных условиях плотность потока вещества, переносимого от источника к подложке посредством диффузии, дается законом Фика $I_d = D(C_2 - C_1)/R$. Аналогичное выражение можно записать и для случая, когда перенос вещества осуществляется посредством молекулярной и конвективной диффузий:

$$I_d^{эк} = D^{эк}(C_2 - C_1)/R.$$

Здесь $D^{эк}$ — эквивалентный коэффициент диффузии, для которого при небольших значениях числа Рэлея Ra ($2 \cdot 10^3 < Ra < 10^6$) справедливо критериальное уравнение [8] $D^{эк}/D = 0,105Ra^{0,3}$. Поскольку скорость роста эпитаксиальной пленки (толщина пленки) пропорциональна диффузионному потоку, то для отношения $d^{эк}/d$ получаем выражение

$$d^{эк}/d = 0,105Ra^{0,3}. \quad (16)$$

Здесь $d^{эк}$ — толщина пленки, растущей в условиях, когда перенос растворенного вещества осуществляется посредством молекулярной и конвективной диффузий. В табл. 2 приведены результаты расчета по формуле (16). Анализ данных табл. 2 показывает, что даже при небольших числах Рэлея ($Ra < 8 \cdot 10^3$) конвективный перенос вещества сравним с молекулярным. По мере увеличения числа Ra конвективный перенос растворенного вещества становится преобладающим.

С практической точки зрения очень важно определить критическое значение числа Рэлея $Ra^к$, начиная с которого в растворе возникает естественная конвекция. Для рассматриваемого случая на основе линейной теории гидродинамической устойчивости [9] получаем

$$Ra^к = g\gamma R^3(C_2 - C_1)/\nu D = 1709. \quad (17)$$

Из (17) при заданных физических свойствах легко устанавливается связь между критическим пересыщением и толщиной жидкой зоны R .

Значительно сложнее определить влияние концентрационной конвекции при жидкостной эпитаксии из ограниченного объема раствора-расплава, заключенного между двумя подложками и охлаждаемого по некоторой программе. В этом случае требуется решение полной системы уравнений Навье — Стокса. При определении критического числа Рэлея возникают трудности, связанные с учетом нестационарности и нелинейности невозмущенного профиля концентрации. Нерешенной остается также проблема задания начальных условий для возмущений скорости, концентрации и температуры. Однако для частного случая охлаждения раствора с постоянной скоростью критическое число $Ra^к$ можно найти, используя следующее приближение. При охлаждении раствора с постоянной скоростью в зазоре устанавливается параболический профиль концентрации с максимумом в центре. Вследствие этого благоприятные условия для возникновения конвекции образуются вблизи верхней подложки. Тогда для $Ra^к$ получаем [9]

$$Ra^к = 1100,66. \quad (18)$$

Численное значение $Ra^к$ соответствует случаю, когда слой раствора ограничен с одной стороны твердой, а с другой стороны свободной поверхностью. Заменяем в (18) ΔC на $\Delta C = kR^2/2mD$. В результате получим

Таблица 2

Зависимость относительной толщины пленки от числа Рэлея

Ra	2000	4000	6000	8000	10000
$d^{эк}/d$	1,03	1,26	1,43	1,56	1,67

явную зависимость критической толщины слоя раствора R^k от скорости охлаждения: $R^k = \sqrt[5]{2201,32 \frac{mvD^2}{g\gamma k}}$. Подставляя в полученную формулу численные значения скоростей охлаждения $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ ат. %/с и $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ат. %/с, для отношения соответствующих критических толщин слоя раствора находим $R_1^k/R_2^k = 1,84$. Аналогичное отношение, вычисленное с учетом экспериментальных данных рис. 1, равно ~ 2 . Такое хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что использованное приближение удовлетворительно описывает реальную картину потери гидродинамической устойчивости слоя раствора-расплава в квазистационарном режиме.

При других законах охлаждения определение критического числа Рэлея Ra^k , а также влияния развитой конвекции на рост пленки сопряжено, как отмечалось выше, с рядом трудностей. Решение этих вопросов представляет самостоятельный интерес и требует специального рассмотрения.

Морфологическая устойчивость плоского фронта кристаллизации. Одним из необходимых условий, предъявляемых к эпитаксиальным структурам соединений типа $A_{III}B_V$, является гладкость их поверхности. Однако при выращивании эпитаксиальных слоев этих соединений поверхность зачастую оказывается волнистой. Для объяснения волнистости предложено несколько гипотез. Согласно одной из них наблюдаемую волнистость можно объяснить с позиций теории морфологической устойчивости. Устойчивость растущей поверхности определяется действием двух сил: силы поверхностного натяжения и диффузионных сил. Действие силы поверхностного натяжения приводит к уменьшению площади поверхности раздела, а следовательно, и к уменьшению амплитуды возмущений. Диффузионные силы способствуют возрастанию амплитуды возмущений.

Впервые морфологическая устойчивость фронта кристаллизации исследовалась Маллином и Секеркой [10, 11]. Развитый ими метод применим лишь для стационарных условий кристаллизации. В работе [12] предложена усовершенствованная методика исследования морфологической устойчивости плоской поверхности эпитаксиального слоя, растущего из раствора в нестационарных условиях.

Рассмотрим слой раствора-расплава толщиной $2R$, заключенный между двумя подложками. Начало координат поместим в середине слоя, координата $x = R$ соответствует подложке. Техника исследования морфологической устойчивости сводится к следующему [12]. На плоскую поверхность растущей пленки накладываем морфологическое возмущение

$$X = R - \delta(t) \exp(i\omega y)$$

и определяем изменение во времени амплитуды возмущений

$$\delta(t) = \exp(-D\gamma/R^2).$$

Если амплитуда возмущений $\delta(t)$ растет со временем, то фронт кристаллизации неустойчив, если $\delta(t)$ убывает, то фронт кристаллизации устойчив.

Выше обозначено: ω — частота возмущений, $\gamma(\omega, t) = \int_0^t \beta(\omega, \tau) d\tau$, $\beta(\omega, \tau)$ — декремент возмущений. В отличие от стационарных задач декремент возмущений зависит от времени.

Обозначим через $C(x, t)$ концентрацию в растворе при невозмущенном фронте кристаллизации, а через $C'(x, y, t)$ — малую поправку, вносимую возмущением фронта кристаллизации. Тогда $C'(x, y, t)$ удовлетворяет двумерному уравнению диффузии

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} \right)$$

и соответствующим краевым условиям. При этом граничное условие на растущей поверхности должно учитывать как равновесную концентрацию, характерную для невозмущенного фронта кристаллизации, так и добавку [10] $C_p \Gamma_0 K$, вызванную возмущением фронта. Эта добавка пропорциональна средней кривизне K фронта кристаллизации и коэффициенту поверхностного натяжения [10] $\Gamma_0 = \sigma \Omega / R_* T$.

Зная теперь распределение концентрации $C(x, t)$ при невозмущенном фронте кристаллизации, определяемое формулой (4), из решения сформулированной выше задачи находим функцию $C'(x, y, t)$. С помощью $C'(x, y, t)$ можно найти скорость и закон движения возмущенного фронта. Реализуя описанную выше программу вычислений, для декремента возмущений получаем трансцендентное уравнение

$$\beta = \sqrt{\bar{\omega}^2 - \beta} \operatorname{th} \sqrt{\bar{\omega}^2 - \beta} [(C_p/C_s) \Gamma \bar{\omega}^2 - F(t)/C_s]. \quad (19)$$

Здесь $F(t)$ — нестационарный градиент концентрации вблизи возмущенного фронта, $\bar{\omega} = \omega R$; $\Gamma = \Gamma_0/R$. Уравнение (19) может иметь как вещественные, так и комплексные корни. Фронт кристаллизации устойчив при положительных $\beta^+(\bar{\omega})$ вещественных значениях корней уравнения (19) и неустойчив при отрицательных $\beta^-(\bar{\omega})$. В случае комплексных корней $\beta = \beta_r + i\beta_i$ фронт кристаллизации будет осциллировать с частотой, равной мнимой части β_i декремента. Возрастание или убывание амплитуды определяется знаком вещественной части β_r декремента возмущений.

В случае $\beta = 0$ находим критическую частоту возмущений $\bar{\omega}_k = \sqrt{F/\Gamma C_p}$, а по ней и критическую длину волны возмущения $\lambda_k = 2\pi/\bar{\omega}_k$. На рис. 6 показана зависимость декремента возмущений β от частоты $\bar{\omega}$. Положительный корень $\beta^+(\bar{\omega})$ уравнения (19) является монотонной функцией $\bar{\omega}$, отрицательный корень $\beta^-(\bar{\omega})$ имеет минимум при частоте $\bar{\omega}_{\min}$, определяемой из условия $d\beta^-(\bar{\omega})/d\bar{\omega} = 0$. По формуле $\lambda_{\max} = 2\pi/\bar{\omega}_{\min}$ находим длину волны λ_{\max} , при которой амплитуда возмущений растет быстрее всего.

Таким образом, плоский фронт кристаллизации всегда устойчив относительно коротковолновых и неустойчив относительно длинноволновых возмущений. В области неустойчивости имеется возмущение с длиной волны λ_{\max} , амплитуда которого растет быстрее всего.

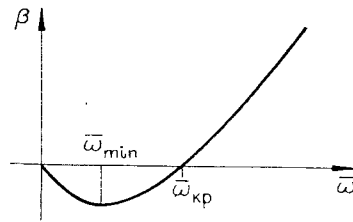


Рис. 6. Частотная зависимость декремента возмущений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975.
2. Болховитянов Ю. Б. Кинетика роста полупроводниковых пленок из раствора-расплава. — В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. Новосибирск: Наука, 1977, с. 170—196.
3. Rode D. L. Isothermal Diffusion Theory of LPE: GaAs, GaP, Bubble Garnet. — J. Cryst. Growth, 1973, vol. 20, p. 13—23.
4. Марончук И. Е., Песоцкий Г. С., Пухов Ю. Г. и др. Исследование свойств и условий выращивания эпитаксиальных слоев арсенида галлия из раствора в расплаве галлия. — В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. II. Новосибирск: Наука, 1975, с. 281—285.
5. Жовнир Г. И., Новиков В. С. Построение функций Грина краевых задач для уравнения теплопроводности на основе интегрального метода Е. В. Толубинского. — В кн.: Теплофизика и теплотехника. Вып. 26. Киев: Наукова думка, 1974, с. 57—63.

- 1968, с. 89—105.
11. Маллинз В., Секерка Р. Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава.— В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 106—126.
 12. Жовнир Г. И. Устойчивость плоской поверхности эпитаксиального слоя, растущего из ограниченного объема раствора-расплава.— Пром. теплотехника, 1980, т. 2, № 1.

Поступила в редакцию 20 января 1980 г.

УДК 548.4-143 : 548.25

Н. Д. ВАСИЛЕНКО, А. М. ДЬЯЧЕНКО,
И. Е. МАРОНЧУК, Э. Е. МАРОНЧУК

(Одесса)

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Эпитаксиальные структуры, выращенные из жидкой фазы, нашли широкое применение для изготовления полупроводниковых приборов с гомо- и гетеропереходами, а также приборов, работа которых основана на объемных и поверхностных эффектах в кристаллах [1]. Параметры этих приборов в значительной мере определяются плотностью точечных дефектов, дислокаций, малоугловых границ и включений. Несмотря на широкий фронт работ по исследованию этих дефектов, причина их возникновения в эпитаксиальных слоях изучена недостаточно; особенно слабо исследована природа микровключений [2]. Микровключения в кристалле в основном могут состоять из атомов легирующей примеси, соединений, образованных атомами легирующей примеси и атомами матрицы, скоплений вакансий, избытка одного из компонентов в бинарных соединениях.

В настоящей работе приведены результаты исследования микровключений в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных из жидкой фазы.

Вопрос о микровключениях в эпитаксиальных полупроводниковых слоях бинарных соединений $A_{III}B_V$ впервые был остро поставлен в связи с получением из газовой фазы так называемых чистых слоев (концентрация основных носителей тока $n \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$, их подвижность $\mu \approx 200\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К), в которых концентрация донорных и акцепторных центров, рассчитанная на основе измерений электрических параметров, $N_i \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В то же время масс-спектральный анализ показывает, что количество примесных центров в таких слоях $N_0 = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. на несколько порядков превышает концентрацию ионизированных центров [3, 4]. Это расхождение может быть объяснено наличием в эпитаксиальных слоях примесных скоплений (ПС) (микровыделений), которые являются электрически нейтральными, тогда как полупроводниковый материал содержит небольшое количество примесей.