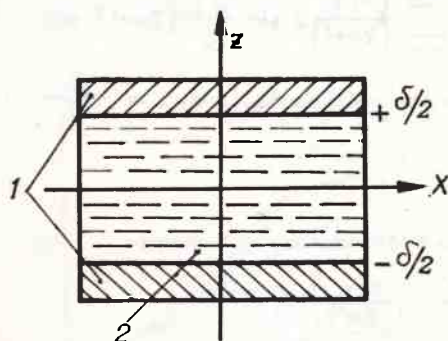


Osobliwości wzrostu warstw epitaksjalnych z ograniczonej objętości roztworu ciekłego*

Krystalizacja z roztworu ciekłego znajduje coraz szersze zastosowanie w wytwarzaniu warstw epitaksjalnych materiałów półprzewodnikowych. Dla otrzymywania morfologicznie doskonałych warstw najbardziej perspektywiczna jest metoda krystalizacji z ograniczonej objętości roztworu ciekłego [1], [2].

Autorzy niniejszej pracy przeprowadzili badania procesu krystalizacji z ograniczonej objętości roztworu ciekłego na przykładzie otrzymywania warstw epitaksjalnych fosforu galu z roztworu fosforu w ciekłym galu.

Wzrost warstw odbywał się z roztworu umieszczonego między dwoma podłożami /rys. 1/ w pionowym reaktorze [2], w strumieniu wodoru oczyszczonego filtrem palladowym. Jako materiału podłożowego używano płytki GaP o średnicy 25-35 mm, orientacji (111) B, polerowane chemiczno-mechanicznie w roztworze podchlorynu sodu.



Rys. 1. Schemat otrzymywania warstw z ograniczonej objętości roztworu:
1 - podłoże, 2 - roztwór

Początkowa temperatura krystalizacji wynosiła 1050°C , obniżanie temperatury odbywało się zgodnie z programem odpowiadającym krzywej likwidusa. Dla zabezpieczenia przed wyparowaniem fosforu, szczególnie przy małych szybkościach, do chłodzenia

* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. "Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych" /Cetuń, 7-9.X.75r./

roztworu stosowano cieczową hermetyzację trójtlenkiem boru. Grubość warstw określano z przełomu, morfologię badano metodą morfologiczną z wykorzystaniem mikroskopu MIM-7.

Rozkład fosforu w roztworze ciekłym między podłożami określano przez rozwiązanie równania dyfuzyjnego:

$$\bar{n} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

przy następujących warunkach początkowych i brzegowych

$$C = C_0 \text{ przy } t = 0 \text{ dla } -\frac{\delta}{2} \leq z \leq \frac{\delta}{2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \text{ przy } t \geq 0 \text{ dla } z = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a \text{ przy } t > 0 \text{ dla } z = \pm \frac{\delta}{2}$$

Rozwiązanie tego równania ma postać:

$$c(z, t) = C_0 - at - \frac{az^2}{2D} + \frac{a\delta^2}{8D} - \frac{4a\delta^2}{\pi^3 D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[-\frac{\pi^2 D t}{\delta^2} (2n+1)^2 \right] \cdot \cos \frac{\pi z}{\delta} (2n+1) \quad (3)$$

Całkując wyrażenie (3) względem $|z|$ otrzymujemy wartość gradientu koncentracji fosforu w roztworze:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = -\frac{az}{\delta} + \frac{4a\delta}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{\pi z}{\delta} (2n+1) \exp -\frac{\pi^2 D t}{\delta^2} (2n+1)^2 \quad (4)$$

Maksymalny gradient koncentracji wystąpi przy $z = -\frac{\delta}{2}$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{a\delta}{2D} \quad (5)$$

i prędkość wzrostu może być określona z równania:

$$V = \frac{MD}{\rho_1 N_0} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{Ma\delta}{2\rho N_0} \quad (6)$$

gdzie: M - ciężar molekulary fosforu galu

ρ - gęstość fosforu galu

N_0 - liczba Avogadro

Przy przesyleniu $\Delta c(t) = c(0, t) - c\left(\frac{\delta}{2}, t\right)$ i

$$\Delta c(t) = \frac{4\delta}{8D} - \frac{4a\delta^2}{\pi^3 D} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp -\frac{\pi^2 D t}{\delta^2} (2n+1)^2 \quad (7)$$

Z wyrażenia (7) wynika, że przesylenie monotoniczne wzrasta od 0 do wartości:

$$c_{t \rightarrow \infty} = \frac{\alpha \delta^2}{8D} \quad (8)$$

Drugi człon wyrażenia (7) można pominąć przy spełnieniu warunku:

$$\frac{\delta^2}{D} = \tau \ll t \quad (9)$$

Dla maksymalnych wartości przesylenia względnego można napisać wyrażenie:

$$\alpha = \frac{\Delta c}{c} = \frac{\alpha \delta^2}{8Dc} = \frac{\alpha t}{8c} \quad (10)$$

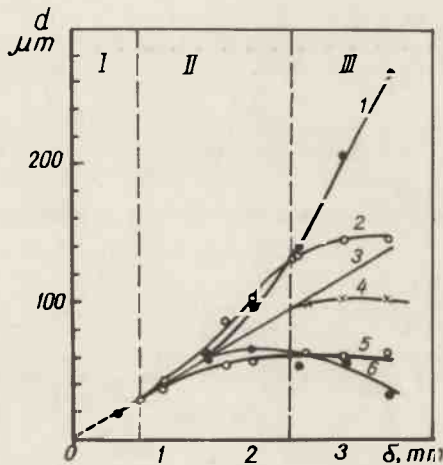
Grubość warstw epitaksjalnych, w przypadku, kiedy cały roztwór fosforu galu krystalizuje na podłożach, może być określona równaniem:

$$d = \frac{MS_2 \cdot \delta}{2A \rho_1} \cdot c, \quad (11)$$

gdzie: S_2 - gęstość galu

A - ciężar atomowy galu

Eksperymentalnie zbadano zależność prędkości wzrostu warstw epitaksjalnych od odległości między podłożami w zakresie $0,5 \text{ mm} < \delta < 5 \text{ mm}$ i prędkości zmiany koncentracji fosforu w roztworze /a/ w zakresie $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ at\%/s} < a < 75 \cdot 10^{-3} \text{ at\%/s}$.



Rys. 2. Grubość warstw epitaksjalnych /d/ w zależności od δ otrzymanych na:

- 1 - górnym, 6 - dolnym podłożu przy $a = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ at\%/s}$
- 2 - górnym, 5 - dolnym podłożu przy $a = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ at\%/s}$
- 3 - grubość warstw d_p wyliczona z wyrażenia 11
- 4 - różnica $2 d_p - /da+db/$ dla podłoży przy $a = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ at\%/s}$

Prędkość krystalizacji w zależności od wielkości δ badano podczas wzrostu warstw w jednym eksperymencie dla zadanych wartości /a/.

Przy niewielkich wartościach δ i a /rys. 2/ grubość warstw na górnym d_g i dolnym d_b podłożu była jednakowa i odpowiadała wartościom obliczonym z wzoru (11).

W miarę zwiększania δ obserwowano różnicę grubości warstw na górnym i dolnym podłożu. Grubość warstwy na górnym podłożu d_g wzrastała silnie wraz ze wzrostem δ , podczas gdy na dolnym podłożu zmieniała się nieznacznie /krzywe 5, 6/.

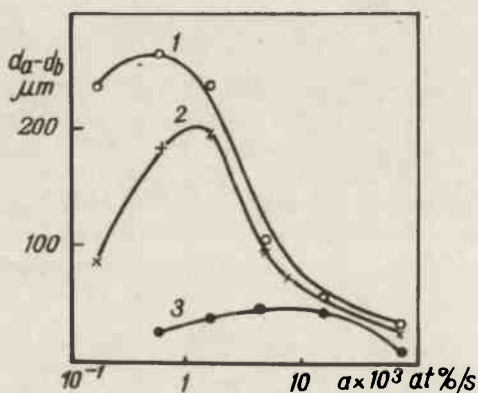
Jak wynika z rys. 2 początek powstawania różnic w grubościach warstw zależy od prędkości zmiany koncentracji fosforu a w roztworze.

Dla $a = 0,15 \cdot 10^{-3}$ at%/s odpowiada to wartości $\delta = 16$ mm; dla $a = 7,5 \cdot 10^{-3}$ at%/s - wartości $\delta = 0,7$ mm.

Prędkość zmiany koncentracji fosforu w roztworze wpływa również na charakter zmian grubości warstw epitaksjalnych powstających na górnym podłożu. Przy małych wartościach a /krzywa 1/ grubość warstwy epitaksjalnej na górnym podłożu wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem δ , przy większych wartościach /krzywa 2/ - występuje nasycenie.

Przy $a = 0,15 \cdot 10^{-3}$ at%/s suma grubości warstw epitaksjalnych otrzymywanych na górnym i dolnym podłożu $d_g + d_b = 2d_p$, a przy $a = 7,5 \cdot 10^{-3}$ at%/s suma $d_g + d_b < 2d_p$, i maleje w miarę wzrostu δ .

Różnica między grubościami warstw epitaksjalnych otrzymanych na górnym i dolnym podłożu $d_g - d_b$ wraz ze wzrostem wartości a w początkowej fazie szybko wzrasta, osiągając nasycenie, a następnie maleje /rys. 3/.



Rys. 3. Zależność $d_g - d_b$ od prędkości obniżenia koncentracji fosforu w roztworze a dla różnych wartości δ

Wartość i położenie maksimum są określone wielkością δ i a , przy czym wraz ze wzrostem δ maksimum wzrasta i przesuwa się w obszar malejących wartości a .

Wyniki przytoczone na rys. 2 i 3 świadczą o tym, że proces krystalizacji z ograniczonej objętości roztworu ciekłego, w zależności od wartości a i δ , może odbywać się w trzech różnych obszarach:

- I obszar, w którym prędkości wzrostu na górnym i dolnym podłożu są jednakowe. Obserwuje się to przy małych wartościach a i δ ;
- II obszar, kiedy prędkość wzrostu na górnym podłożu wzrasta wraz ze wzrostem a ;

i δ , a na dolnym podłożu praktycznie zależy od δ . W tym obszarze $d_a + d_b = 2d_p$; - III obszar, w którym zależność grubości warstwy epitaksjalnej na górnym podłożu od wielkości δ osiąga nasycenie /rys. 2, krzywa 2/, przy czym różnica $d_a - d_b$ w miarę wzrostu a zmniejsza się, natomiast $d_a + d_b < 2d_p$. Obszar ten jest obserwowany przy dużych wartościach a i δ .

Prędkość wzrostu warstw epitaksjalnych w obszarze I jest proporcjonalna do iloczynu $a \cdot \delta$, tzn. odpowiada zależności opisanej wyrażeniem (6). Oznacza to, że wzrost jest limitowany doprowadzeniem masy związku. I obszar jest obszarem quasi-równowagowej krystalizacji.

Prędkość wzrostu w II obszarze krystalizacji jest na górnym podłożu większa, a na dolnym mniejsza, niż to wynika z wyrażenia (6). Może to być związane z różną kinetyką krystalizacji na tych podłożach, jak również z gradientem temperatury w roztworze. Różnice w prędkościach wzrostu na górnym i dolnym podłożu obserwuje się i w przypadkach, kiedy są stosowane zupełnie identyczne podłoża, a dokładna kontrola rozkładu temperatury pozwala na wyeliminowanie gradientu temperatury.

Zjawisko to jest prawdopodobnie związane z polem grawitacyjnym. Wiadomo [3], że w roztworach przesyconych tworzą się zarodki krystaliczne i występuje fluktuacja gęstości. Dla zarodków jest charakterystyczne występowanie ostrych granic międzyfazowych.

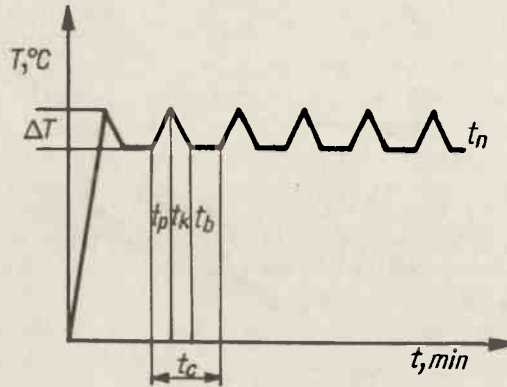
Ponieważ gęstość właściwa fosorku galu jest mniejsza od gęstości właściwej galu, zarodki fazy stałej i obszary zawierające nadmiar fosforu będą pod działaniem pola grawitacyjnego przemieszczać się do górnego podłoża. Natomiast obszary z nadmiarem galu będą opadać w dół.

Jeśli założymy, że krystalizacja w II obszarze określa się przemieszczaniem fluktuacji gęstości, a nie wpływem krystalicznych zarodków /świadczą o tym badania morfologiczne i strukturalne warstw/, to przemieszczanie fluktuacji gęstości w polu ciężenia będzie prowadzić do tego, że koncentracja fosforu przy górnym podłożu będzie większa, a przy dolnym mniejsza od średniej wartości w roztworze. Wyjaśnia to obserwowane różnice w prędkości wzrostu na górnym i dolnym podłożu oraz wzrost grubości warstwy na górnym podłożu w miarę wzrostu δ i a . Dolna granica drugiego obszaru znajduje się przy $a = 0,05\%$ i wraz ze wzrostem δ przesuwa się w stronę znacznie większych wartości przesylenia /do $a = 0,2\%$ /.

Przesunięcie dolnej granicy tego obszaru jest prawdopodobnie związana z inkubacyjnymi okresami tworzenia się i przemieszczania fluktuacji gęstości. Świadczą o tym wyniki specjalnie przeprowadzonych eksperymentów. Po ustaleniu się temperatury krystalizacji i wypełnieniu objętości między podłożami roztworem, w czasie t dokonano zmiany temperatury w piecu o wielkości ΔT , zgodnie z programem przedstawionym na rys. 4. Po upływie czasu t_c roztwór usuwano za pomocą wirówki. Na górnym podłożu powstawała warstwa epitaksjalna. Obserwowano natomiast zmniejszanie się grubości dolnego podłoża, tzn. następowało przemieszczanie materiału w polu grawitacyjnym z dolnego podłoża na górne.

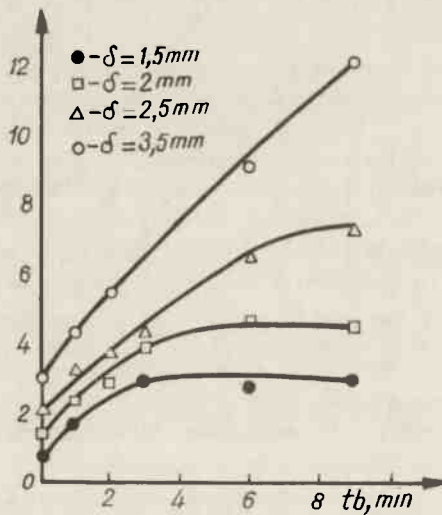
Na rysunku 5 przedstawiono grubość warstwy d_a otrzymanej na górnym podłożu w czasie jednego cyklu w zależności od czasu τ , w jakim ciecz znajduje się między podłożami, dla różnych wartości δ . Wraz ze zwiększeniem czasu τ grubość warstwy mono-

tonicznie zwiększa się i osiąga nasycenie, przy czym minimalny czas τ , dla którego można przyjąć, że $d'a = \text{const}$, wzrasta wraz ze wzrostem odległości między podłożami. Wyniki te świadczą o tym, że należy uwzględniać procesy inkubacyjne przy wzroście, a szczególnie przy wzroście z roztworów o dużych wartościach δ i $a/$.



Rys. 4. Reżim temperaturowy krystalizacji w II obszarze:

t_c - czas cyklu, t_p - czas zwiększenia temperatury w procesie jednego cyklu, t_k - czas wymuszonego ochłodzenia roztworu, t_b - czas stałej temperatury, t_n - moment usuwania roztworu z powierzchni warstw



Rys. 5. Zależność grubości warstw otrzymanych na górnym podłożu w czasie jednego cyklu od czasu stałej temperatury t_b dla wartości δ :

1 - 1,5 mm, 2 - 2 mm, 3 - 2,5 mm, 4 - 3,5 mm

Jest również możliwy inny mechanizm oddziaływania pola grawitacyjnego na wzrost warstw epitaksjalnych z ograniczonej objętości roztworu ciekłego. W momencie po -

czątkowym roztwór ciekły między podłożami posiada skład jednorodny. W procesie obniżania temperatury następuje krystalizacja warstw epitaksjalnych na górnym i dolnym podłożu, w wyniku której powstaje obniżenie koncentracji roztworzonego materiału w przylegających do podłoża obszarach roztworu.

W przypadku krystalizacji fosforu galu z roztworu fosforu w ciekłym galu, w pobliżu podłoża powstaje roztwór zubożony w fosfor o większej gęstości od wyjściowego. Na skutek działania pola grawitacyjnego w pobliżu górnego podłoża powstają prądy konwekcyjne. Ciężkie frakcje roztworu przesuwają się od podłoża do środka odległości między podłożami, a do podłoża przesuwa się lekka frakcja bogata w fosfor.

W czasie procesu w pobliżu dolnego podłoża rozmieszczają się frakcje roztworu cięższe, aniżeli w połowie odległości między podłożami. W związku z tym prądy konwekcyjne tu nie powstaną.

Przy otrzymywaniu warstw zgodnie z programem przytoczonym na rys. 4 wzrost na górnym podłożu będzie odbywać się do momentu wyrównania się koncentracji fosforu w całej objętości roztworu. Wraz ze wzrostem objętości roztworu będzie wzrastał czas wyrównywania koncentracji fosforu w roztworze. Ilustruje to rys. 5.

Górna granica II obszaru jest uwarunkowana powstawaniem zarodków krystalicznych fosforu galu w objętości roztworu, co prowadzi do zmniejszenia prędkości krystalizacji na górnym podłożu.

Różnica $2 dp = \frac{da+db}{}$ określa ilość materiału, który skryształizował w objętości roztworu. Różnica ta wzrasta w miarę wzrostu przesylenia.

Granica między II i III obszarem występuje przy przesyleniu 1-2%. Należy zauważyć, że przesylenie roztworu określono z wyrażenia (10), przy wprowadzaniu którego pominięto drugi człon wyrażenia (7). Oczywiście, że przy warunkach krystalizacji odpowiadających górnej granicy II obszaru, wkład tego członu jest istotny i obliczone wartości są w pewnym stopniu zawyżone.

Przy wzroście krystalizacji w III obszarze w roztworze powstawały dendryty fosforu galu. Grubość warstw epitaksjalnych otrzymanych w tym obszarze była znacznie mniejsza od warstw otrzymanych w obszarze II. Dominującym procesem jest w tym przypadku krystalizacja w objętości roztworu, a zatem obszar ten można nazwać obszarem krystalizacji jednorodnej.

Badania morfologii warstw uzyskanych z trzech rozpatrzonych obszarów krystalizacji wykazały, że wszystkie uzyskiwane warstwy były monokrystaliczne. Warstwy epitaksjalne uzyskiwane w obszarze quasi-równowagowym charakteryzowały się doskonałą jakością powierzchni. Nierówności na tych warstwach nie przekraczały $0,3 \mu\text{m}$.

Na powierzchni warstw otrzymanych na górnym podłożu w II obszarze obserwowano nierówności $0,3-3 \mu\text{m}$ w zależności od warunków krystalizacji. Natomiast nierówność w III obszarze wynosiła $5 \mu\text{m}$. Przy krystalizacji w III obszarze nie obserwowano wbu-dowywania się w warstwy epitaksjalne dendrytów powstających z objętości roztworu.

Warstwy otrzymywane na dolnym podłożu we wszystkich trzech obszarach różniły się doskonałością morfologiczną. Wysokość nierówności na tych warstwach wynosiła $0,3-0,5 \mu\text{m}$.

Tłumaczył i opracował: K. Nowysz

Literatura

1. Donohue J. A., Minder M. T. J.: *Cryst. Growth* 7, 2, 1970, 221
2. Demčenko A. M., Kesamanly F. P., Krizanovskij A. N., Makarenko V. G., Marončuk I. E.: *Sb. Materialy 5 Vsesojuznoj konferencii po elektroljuminescencii*. Stavropol 1974, 7
3. Sallil I. F., Falkevič E. S.: *Proizvodstvo poluprovodnikovogo kremnija*, M. Metallurgija 1970.