

ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОЧНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ФОСФИДА ГАЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОТДЕЛЯЕМОГО РОСТА В СИСТЕМЕ Sn- Ga / InP

В.С. Антощенко, О.А. Лаврищев, Ю.В.Францев

НИИ ЭТФ, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г Алматы

Предложена методика расчета и проведена оценка толщины пленочных монокристаллических подложек фосфида галлия, сформированных методом отделяемого роста из раствора-расплава. Показана возможность выращивания матричных пленочных подложек толщиной менее 20 нанометров.

Введение

Синтез свободно расположенных монокристаллических матричных подложек соединений A^3B^5 толщиной равной десяткам нанометров и их использование для создания новых тонкопленочных приборов является актуальной задачей технологии полупроводников. Проведенные ранее исследования показали, что толщина пленочных подложек $AlAs$, выращенных в системе Sn-Al-Ga-As при $700^\circ C$ составляет около 80 нм. Сформированные на таких подложках слои арсенида галлия имели высокое кристаллическое совершенство, что было подтверждено фотOLUMИнесцентными исследованиями. Эксперименты, проведенные в системе Sn-In-Ga-P/GaP, косвенно показали, что на начальной изотермической стадии выращивания, на которой формируется пленочная подложка GaP, ее толщина находится в докритической области. Это следует из того, что пленка фосфида галлия остается сплошной, без каких либо дефектов после ее отделения от подложки InP. Иначе говоря, имея рассогласование решеток с иницилирующей подложкой равное 7,3%, до момента отделения от рабочей подложки пленочная подложка имеет псевдоморфную толщину, которая при таком высоком решеточном несоответствии по расчету должна составлять единицы нанометров. Данное обстоятельство позволяет надеяться на возможность создания сверхтонких подложек методом отделяемого роста.

Методика расчета

Нами была предпринята попытка рассчитать толщину пленочных подложек на основе сопоставления изотерм ликвидуса в четверных системах с инертным растворителем и экспериментальных зависимостей растворимости компонента B^5 в ростовом расплаве. Отправной точкой для расчета стал тот факт, что полученные в эксперименте точки ликвидуса в области кристаллизации автономных пленок имеют сильное расхождение с рассчитанными зависимостями соответствующих изотерм. Было установлено, что такое расхождение вызвано отклонением состава жидкой фазы от первоначального в процессе установления равновесия с подложкой. Также было найдено, что изменение состава расплава связано с переходом части алюминия в твердую фазу путем образования арсенида алюминия [1]. Такой переход может быть осуществлен тремя путями. Во-первых, в результате формирования на первичной подложке защитного слоя из более высокотемпературного соединения, образующего полупроводниковый твердый раствор в данной системе. Во-вторых, в результате объемной кристаллизации и, в-третьих, путем образования вторичного защитного слоя на рабочей подложке после отделения от нее монокристаллической пленочной матрицы. Вклад каждого из перечисленных механизмов различен для разных условий выращивания и в основном определяется составом первичной жидкой фазы, а именно концентрацией элемента третьей группы, образующего более высокотемпературное бинарное соединение. Таким образом, мы можем оценить лишь максимальную толщину пленочной матрицы, а ее истинная толщина будет в той или иной степени меньше расчетной. Тем не менее, такой расчет полезен, так как в ряде случаев вклад второго и третьего механизмов может быть незначительным.

Итак, методика расчета основана на предположении о том, что алюминий (галлий) из жидкой фазы в твердую фазу переходит в виде арсенида или фосфида алюминия (фосфида галлия), т.е. в процессе жидко- твердофазного превращения один атом алюминия (галлия) присоединяет один атом мышьяка или фосфора. Зная изменения концентрации компонентов в растворе его массу и площадь подложки, контактирующей с жидкой фазой можно рассчитать максимальную толщину изотермического слоя. На рис.1 такой переход формально показан стрелкой 1-2.

Для расчета зависимости толщины пленочной подложки от концентрации алюминия (галлия) в четверной системе было использовано приближение простого раствора. Предполагалось, что растворимость олова и висмута в твердом растворе пренебрежимо мала (менее 10^{-5} ат. долей) и, т.о. твердый раствор является трехкомпонентным. В то же время жидкий раствор является четверным. В этом подходе твердый раствор рассматривается как смесь молекул двух бинарных соединений. Также считалось, что равновесной твердой фазой является более высокотемпературное бинарное соединение.

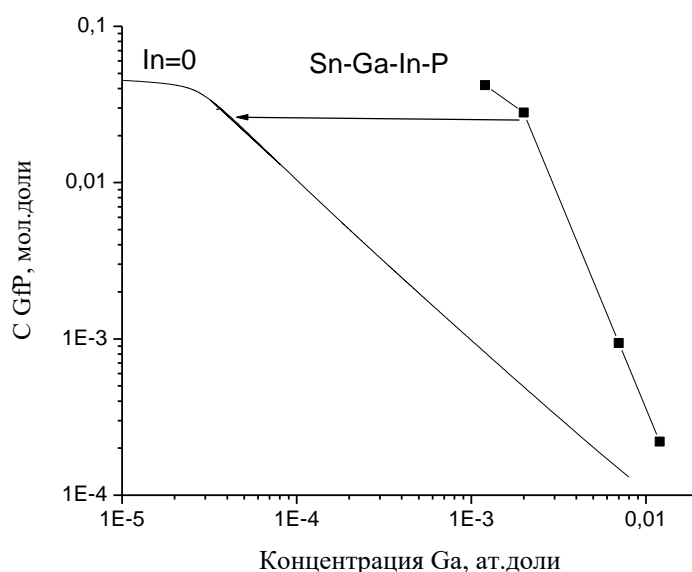


Рисунок 1 – Расчетная (слева) и экспериментальная (справа) изотермы ликвидуса в системе Sn-Ga-In-P для 873К.

Ранее нами было найдено [2], что экспериментальные зависимости для большинства четверных систем на основе инертных растворителей хорошо описываются формальным выражением вида

$$C_{Al(Ga)}^{ex P} (B^5) = C_{Al(Ga)}^{calc} (B^5) + K,$$

где параметр **K** - постоянная величина для данной четверной системы при данной температуре.

Тогда, например, экспериментальная кривая для системы Sn-Ga-In-P, приведенной на рис.1 может быть получена простым прибавлением константы **K** к вычисленной концентрации Ga для каждого значения концентрации P. В рассматриваемом примере экспериментальная зависимость удовлетворяет значению $K=0,006$

Для расчета был использован следующий алгоритм:

1. Для заданного K получают теоретическую и экспериментальную изотермы ликвидуса;
2. для каждой точки на экспериментальной кривой находят точку на расчетной изотерме, для которой изменение концентрации фосфора и галлия одинаково;
3. определяют абсолютную величину разности между найденным в п 2 значением концентрации фосфора и его значением, для взятой нами точки экспериментальной кривой;
4. изменение концентрации фосфора пересчитывают в толщину слоя, считая, что осаждение идет только на подложку.

Результаты расчета

Пример численного расчета, выполненного по вышеописанной методике, представлен на рисунке 2 для системы Sn-Ga-In-P для двух шагов итерации. По оси ординат здесь отложена концентрация перешедшего в твердую фазу фосфида галлия, а по оси абсцисс - исходное содержание Ga в жидкой фазе. Расчет был проведен для двух шагов итерации различающихся на порядок величины. Как видно из рис.2,а и б результаты расчета в обоих случаях практически совпадают. При $\delta=10^{-4}$ наблюдается больший разброс точек в области малых значений концентрации Ga, однако число полученных точек в этом случае больше. Поэтому в дальнейшем шаг итерации был выбран равным 10^{-4} .

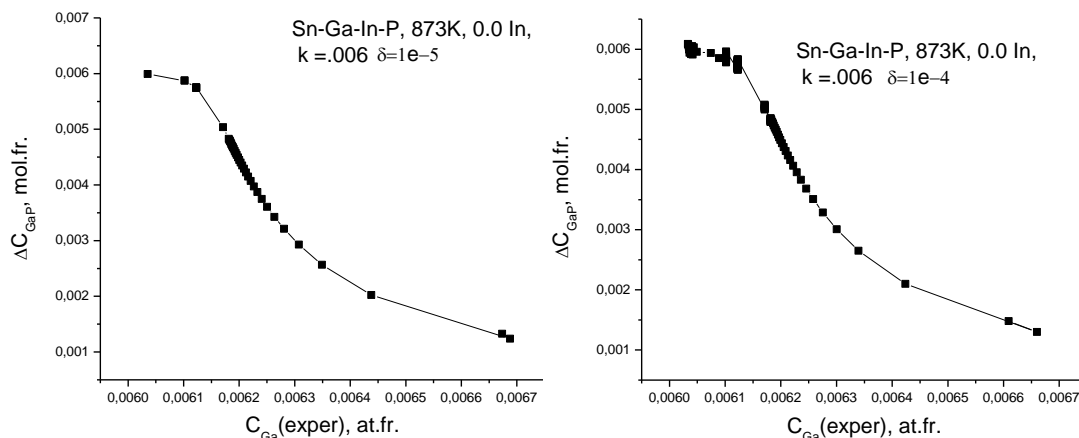


Рисунок 2 – Мольная доля GaP, перешедшего из жидкой фазы в твердую в процессе релаксации межфазной границы в зависимости от начального содержания Ga для двух значений шага итерации

Используя результаты расчета представленные на рис.2 была проведена оценка толщины псевдоморфной подложки GaP в 5 точках с разной концентрацией Ga в исходной жидкой фазе. Для четырех точек были проведены процессы отделяемого роста матричных подложек фосфида галлия (L41-L44) с использованием рабочих подложек из фосфида индия. Полученные результаты приведены на рис.3.

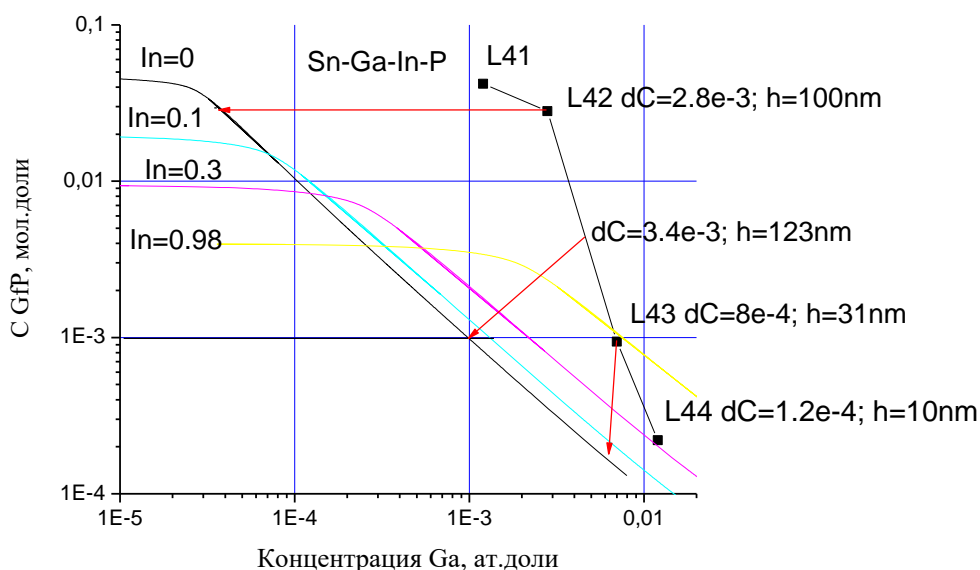


Рисунок 3 – Расчетная зависимость толщины пленочной подложки от начальной концентрации галлия в расплаве

Из рис.3 видно, что при содержании галлия более $3 \cdot 10^{-3}$ ат.долей толщина матричной подложки быстро уменьшается с ростом доли Ga в расплаве от 123нм до 10нм. Толщине 10нм соответствует процесс L44. В этом процессе была получена псевдоморфная матричная подложка GaP при очень слабом растворении рабочей подложки из InP. Глубина растворения составила менее 1мкм. Для процесса L42 характерно глубокое неоднородное по поверхности растворение рабочей достигающее 150мкм. Рассчитанная толщина пленочной подложки составила 100нм, что меньше чем для точки с концентрацией Ga равной $5 \cdot 10^{-3}$ ат.долей. Уменьшение рассчитанной толщины при малых концентрациях Ga объясняется тем, что галлия в расплаве становится недостаточно для формирования сплошного слоя, и матричная подложка приобретает ячеистую структуру. Толщина матричной подложки в этой области составов жидкой фазы была измерена с помощью атомно-силового микроскопа НТ-МДТ «ИНТЕГРА Терма». На рис.4 приведены топограммы поперечного среза образца L42, полученные

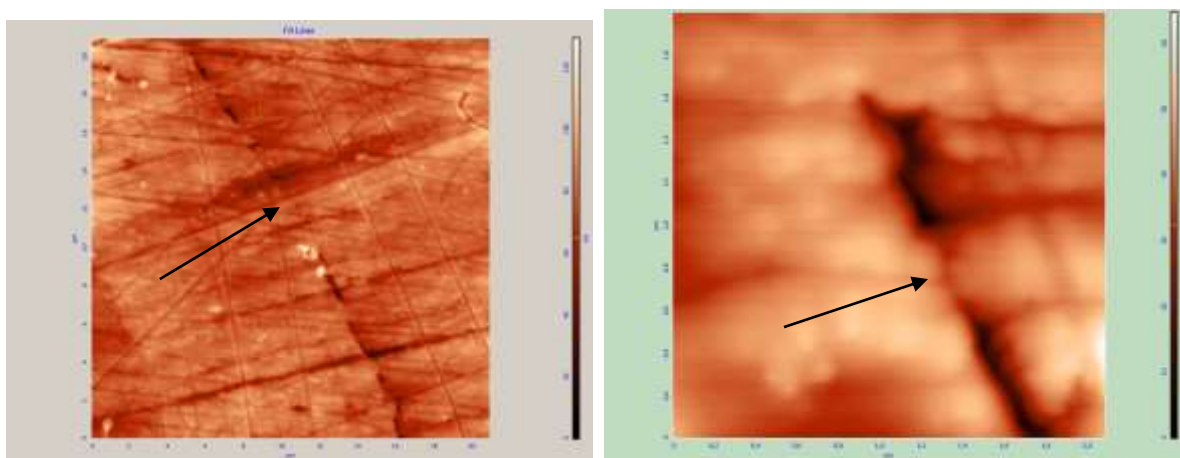


Рисунок 4 – Сканы участков матричной подложки GaP размером $20 \times 20 \mu\text{м}^2$ (а) и $2 \times 2 \mu\text{м}^2$ (б), полученные с помощью АСМ

полуконтактным методом. Для увеличения контраста изображения было применено слабое химическое травление поверхности среза. Стрелками показана места, где на пленке GaP кристаллизация отсутствует. Утолщенные темные области соответствуют областям кристаллизации фосфида индия. По результатам измерения на скане $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ толщина матричной подложки составила менее 20 нм. Это свидетельствует о том, что процесс протекал в условиях преимущественной объемной кристаллизации. При дальнейшем снижении концентрации Ga вместо сплошной пленки образуются отдельные участки, которые затем отделяются от подложки и перемещаются в объем жидкой фазы. В этих условиях формирование пленочных подложек становится невозможным.

Приведенные результаты показывают, что рассчитанная толщина пленочных подложек убывает с ростом концентрации галлия. Однако полученные в расчете значения являются завышенными из-за существования объемной кристаллизации в жидкой фазе, особенно в области малых содержаний Ga, что подтверждено выполненными измерениями.

Литература

1. Antoschtnko V.S., Taurbaev T.I. Skirnevskaya E.V. Formation peculiarities of III-V heterostructures by free film technology // 25th Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces (PCSI-25), Salt Lake City, Utah 18-22 Jan. 1998, Abstr. 1998.- P.89
2. Antoshchenko V.S., Taurbaev T.I. Separated growth of monocrystalline films in the system Sn-Ga-Al-As // Abstr. 1-st Int. Conf. on Epitaxial Cryst. Growth. April 1-7. 1990. Budapest, Hungary, 1990.- P.411-413.

Sn- Ga / InP ЖҮЙЕСІНДЕ БӨЛІНІП ӨСУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ГАЛЛИЙ ФОСФИДІНІҢ ҮЛДІРЛІК МОНОКРИСТАЛДЫҚ ТӨСЕНІШНІҢ ҚАЛЫНДЫҒЫН БАҒАЛАУ

В.С. Антощенко, О.А. Лавришев, Ю.В. Францев

Бөлінген өсу әдісімен дайындалған GaP монокристалды матрицалық субстраттардың қалыңдығын бағалау әдісі ұсынылады. 20 нм-ден аз матрицалық субстраттардың пайда болу мүмкіндігі көрсетілген.

EVALUATION OF GaP SINGLE CRYSTALLINE MATRIX SUBSTRATES THICKNESS PREPARED BY SEPARATED GROWTH METHOD IN THE SYSTEM Sn- Ga / InP

V.S. Antoshchenko, O.A. Lavrishchev, YU.V. Frantsev

The thickness estimation method of GaP single crystalline matrix substrates prepared by separated growth method is suggested. Possibility of less than 20nm matrix substrates formation is shown.