

2.4. Механизмы роста пленок на подложках

Формирование тонких пленок на поверхности подложек наиболее часто происходит в две стадии:

- а) *стадия образования зародышей*, на которой возникают критические зародыши, способные к дальнейшему росту;
- б) *стадия роста пленки*, на которой критические зародыши разрастаются и сливаются друг с другом с образованием сплошной пленки.

Однако зародышевый механизм не является единственно возможным. На шероховатой или дефектной поверхности подложек могут работать специфические механизмы роста, не требующие начального образования зародышей.

Кратко рассмотрим специфические особенности трех механизмов роста пленок, известных как:

- зародышевый механизм роста *Фольмера-Вебера*;
- послойный механизм роста *Франка — ван-дер-Мерве*;
- спиральный механизм роста *Странски - Крастанова*.

Зародышевый механизм роста Фольмера-Вебера реализуется на атомно-гладких плотноупакованных гранях совершенного кристалла, каковыми являются грани с малыми индексами Миллера. Рост пленок в этом случае происходит через начальное образование двухмерных или трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Реально вероятность образования зародышей, а вместе с ней и скорость роста пленки, ничтожно малы вплоть до пересыщений, достигающих единиц и даже десятков процентов.

В основе образования, разрастания и слияния (коалесценции) зародышей лежат следующие процессы:

- а) *массоперенос* в первичной фазе (с помощью атомно-молекулярного пучка, диффузионного или конвективного потока), определяющий доставку вещества к поверхности подложки растущего слоя;
- б) *адсорбция* частиц первичной фазы на поверхности, определяющая процесс образования критических зародышей;
- в) *поверхностная диффузия* адсорбированных атомов, определяющая доставку частиц к критическим зародышам с превращением их в центры кристаллизации.

Результирующая скорость роста пленки лимитируется наиболее медленным из этих трех процессов. Установление равновесия между физически адсорбированными атомами и первичной фазой обычно происходит достаточно быстро (в течение микросекунд). Поэтому в реальных условиях рост пленок контролируется либо процессами массопереноса в первичной фазе (при кристаллизации из жидкой фазы и химическом осаждении из газовой фазы), либо поверхностной диффузией (при физическом осаждении из атомно-молекулярных пучков).

Для зародышевого механизма можно указать следующую последовательность этапов роста пленки.

1. Атомы, размещенные на поверхности с концентрацией N_a , взаимодействуют между собой, сталкиваясь в процессе диффузии, и образуют *кластеры* (скопления атомов), состоящие из i частиц. Метастабильные кластеры, находящиеся в равновесии с адсорбционным слоем, образуют *критические зародыши* с энергией образования $\Delta G_{кр}$ концентрация которых равняется $N_{кр} = N_a \exp(-\Delta G_{кр} / kT)$.

2. Критические зародыши разрастаются за счет соседних с ними атомов, присоединяющихся в результате диффузии. По мере разрастания зародыши

превращаются в *островки*, форма и размеры которых зависят от свойств подложки, зародышевой фазы и условий роста. Отдельные малые островки могут сами мигрировать по поверхности подложки. Энергия образования ориентированных зародышей меньше, чем разориентированных, поэтому первые растут быстрее. В результате этого большие островки в среднем ориентированы по отношению к кристаллографическим направлениям подложки более правильно, чем островки и зародыши малых размеров.

3. При соприкосновении островков происходит их *коалесценция* (слияние), в результате чего малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. Коалесценция соседних сильно разориентированных островков может давать на их границах дислокации несоответствия. На этапе коалесценции островков образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки с пустотами, ограниченными кристаллографическими гранями.

4. Последняя стадия роста обеспечивает *заполнение пустот* островковой сетки, в результате чего возникает сплошная пленка осаждаемого материала.

При кристаллизации из парогазовой фазы структурный порядок в пленках обеспечивается в основном подвижностью адатомов по подложке. Их высокая подвижность способствует преимущественному росту ориентированных зародышей. В зависимости от ориентирующих свойств подложки получают либо монокристаллические эпитаксиальные, либо поликристаллические пленки. Когда подвижность адатомов снижается настолько, что атомы конденсируются непосредственно в точке их падения, практически не диффундируя, возникает большое число зародышей, дающих поликристаллическую мелкозернистую или даже аморфную пленку. Такое происходит, во-первых, при низкой температуре и, во-вторых, при наличии примесных атомов на подложке, стабилизирующих зародыши и снижающих подвижность адатомов. Отжиг пленки при высокой температуре превращает ее структуру в крупнозернистую.

Наряду с описанным выше механизмом конденсации пар-кристалл (ПК-механизм), в ряде случаев экспериментально наблюдается механизм конденсации пар-жидкость-кристалл (ПЖК-механизм). Этот механизм обычно работает при достаточно высоких температурах подложки, таких что $T > (2/3)T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления объемного конденсируемого материала. Это объясняется тем, что температура плавления малых зародышей ниже температуры плавления объемной фазы и приближается к ней по мере увеличения размеров зародыша. Поэтому на начальной стадии конденсации фазой, равновесной с паром, является жидкость в форме островков, которые при разрастании затвердевают, образуя поликристаллическую или аморфную пленку. Выделяющаяся теплота конденсации повышает температуру процесса, что содействует осуществлению ПЖК-механизма.

При двумерном росте на идеальной плотноупакованной грани в ряде случаев, особенно для неполярных кристаллов, зародышевый механизм может вырождаться в послойный механизм, описанный ниже. В центре совершенной грани при определенном пересыщении возникает двухмерный зародыш, который разрастается в монослой путем диффузионного присоединения адатомов к моноатомной ступени. Перемещение краев зародыша в форме движения ступени, определяющее скорость зарастания монослоя, обычно происходит довольно быстро. Скорость роста пленки в целом лимитируется зарождением двухмерного зародыша на поверхности совершенной грани, дающего начало росту нового монослоя.

Послойный механизм роста (механизм Франка — ван-дер-Мерве) реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера. Эти грани представляются в виде совокупности атомных ступеней, образованных участками плотноупакованных плоскостей с малыми индексами Миллера, как показано на рис. 1а.

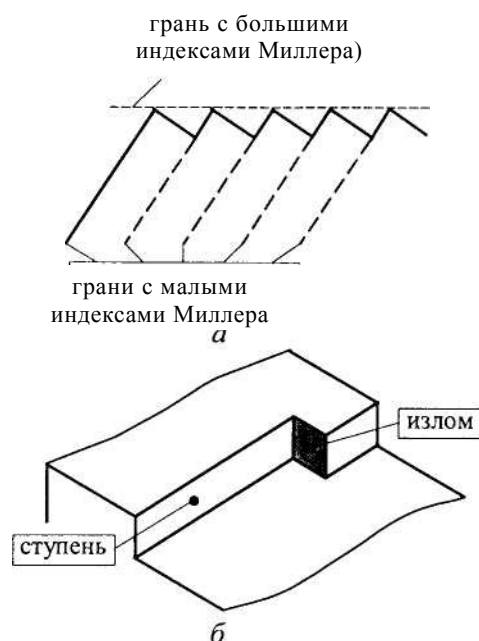


Рис. 1. Совокупность моноатомных ступеней на грани кристалла с большими индексами Миллера (а) и излом моноатомной ступени (б)

При низкой температуре, близкой к $T=0$ К, фронт ступеней является атомно-гладким. Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях (рис. 1б).

При послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей, так что процесс роста пленки состоит из следующих последовательных стадий, схематически показанных на рис. 2а:

- 1) адсорбция частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде адатомов;
- 2) поверхностная диффузия адатомов к ступени с закреплением в ее углу;
- 3) движение атомов вдоль ступени с окончательным закреплением их в изломе.

Поскольку ступень образует двухгранный угол, а излом - трехгранный, то атом *в*, находящийся в изломе, сильнее связан с подложкой, чем атом *б*, расположенный в углу ступени, а последний сильнее, чем атом *а*, адсорбированный гладкой поверхностью. В процессе осаждения каждая ступень на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, непосредственно поступающими из первичной фазы, минуя стадию зародышеобразования. Результатом последовательного застраивания и перемещения ступеней является новый атомный слой. Перечисленные выше стадии показаны в виде стрелок (1), (2), (3) на рис. 2а.

Так как на гранях с большими индексами Миллера при любой температуре существуют ступени, показанные на рис. 1а, то все они полностью не зарастают и процесс роста этих граней идет непрерывно при любых даже очень малых пересыщениях. Более того, колебания внешних условий (температуры или концентрации осаждаемых частиц в питающей фазе) разрушают идеальные атомно-гладкие грани, придавая им атомно-шероховатую ступенчатую структуру. Атомно-шероховатая грань с большим числом равномерно распределенных изломов на поверхности растет в перпендикулярном направлении, так как осаждающиеся атомы присоединяются к атомам подложки практически в любой точке своего падения, находя там энергетически выгодное место для закрепления. Такой механизм называется *нормальным ростом*, так как застраивание всей совокупности ступеней происходит по нормали к поверхности, в отличие от тангенциального движения ступени при послойном механизме роста.

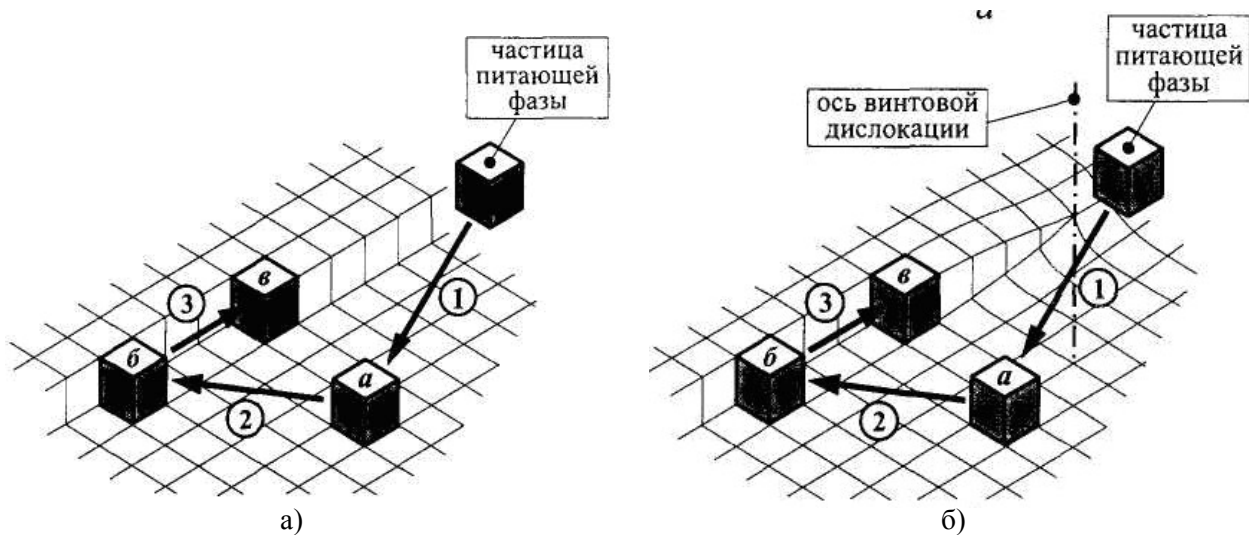


Рис. 2. Схема осаждения частицы первичной фазы на подложку с моноатомной ступенью (последный рост) (а) и с винтовой дислокацией (спиральный рост) (б): (1) - адсорбция, (2) - поверхностная диффузия, (3) - движение вдоль ступени; *a* - атом на поверхности подложки, *б* - атом в углу ступени, *в* - атом в изломе ступени

Разновидностью послойного механизма является *спиральный механизм роста*, реализуется на подложках, имеющих на своей поверхности выходы винтовых дислокаций. Как показали эксперименты, в ряде случаев рост пленок из парогазовой фазы даже на гранях с малыми индексами Миллера становится заметным уже при весьма малых пересыщениях (порядка одного процента), когда зародышевый механизм практически исключен. Исследования подтвердили решающую роль винтовых дислокаций в подобных экспериментальных ситуациях.

Как показано на рис. 2б), выход винтовой дислокации создает на поверхности подложки ступень с изломом, исчезающую в процессе ее спирального застраивания. Наличие исчезающей ступени делает ненужным образование зародышей, так что рост слоев происходит при любых даже очень малых пересыщениях.

Последовательные стадии дислокационного роста полностью совпадают с тремя рассмотренными стадиями послойного роста (рис. 2а) и изображены на рис. 2б такими же стрелками с цифрами (1), (2), (3). Однако, если при послойном росте ступень перемещается параллельно самой себе, то при дислокационном механизме ступень вращается вокруг оси винтовой дислокации, образуя спиральную поверхность роста, сужение которой заканчивается так называемой пирамидой роста.

Механизм Странски-Красанова представляет собой промежуточный механизм роста. Он заключается в том, что сначала на поверхности идет рост по послойному механизму, затем после образования смачивающего слоя (толщиной в один или несколько моноатомных слоев) происходит переход к островковому механизму роста. Условием реализации такого механизма является значительное (в несколько процентов) рассогласование постоянных решетки осаждаемого материала и материала подложки (например Ge и Si, InAs и GaAs). При этом в смачивающем слое возникают упругие напряжения — слой деформируется так, чтобы постоянная его решетки соответствовала постоянной решетки подложки. Если энергия деформации смачивающего слоя ниже поверхностной энергии, то ожидается дальнейший послойный рост пленки (рис.3а). Релаксация упругих напряжений в этом случае происходит в результате образования дислокаций несоответствия на границе раздела. Если же энергия деформации высока, то после образования смачивающего слоя, компенсация напряжений приводит к образованию трёхмерных островков (рис.3б). Таким образом, движущей силой образования трехмерных

островков является объемная упругая релаксация, т. е. уменьшение упругой энергии при формировании островков по сравнению с упругой энергией однородно напряженной эпитаксиальной пленки.

Механизм Странски-Крастанова лежит в основе формирования полупроводниковых квантовых точек.

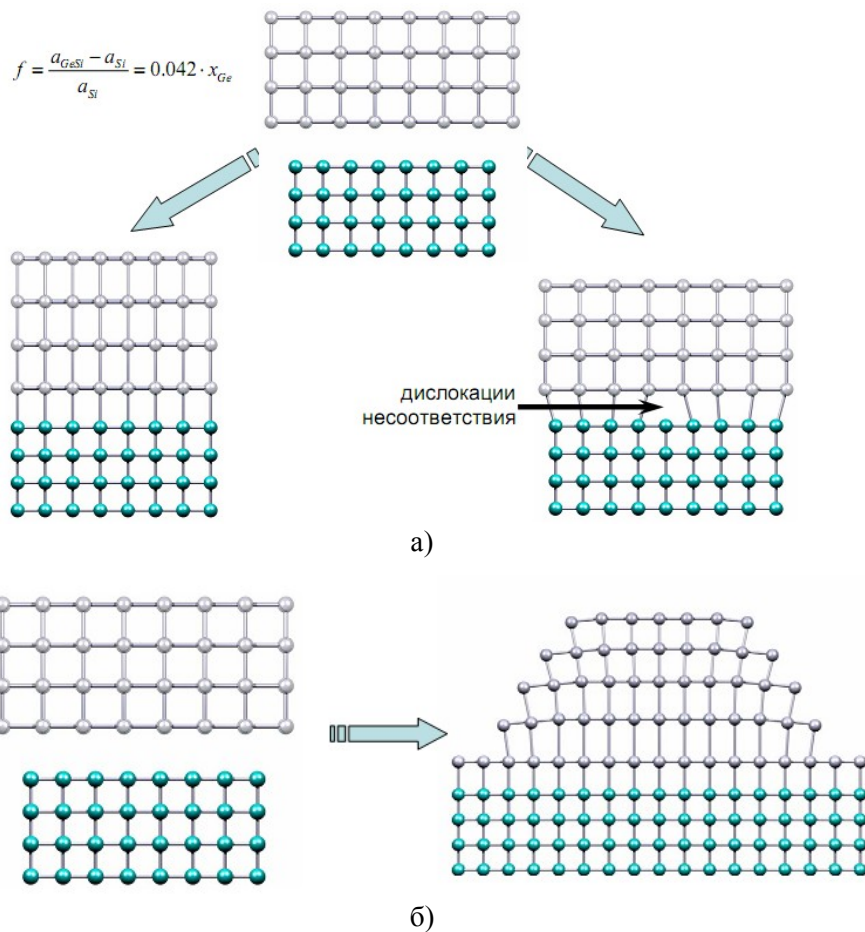


Рис.3. Релаксация упругих напряжений при послойном росте - а) и при росте по механизму Странски-Крастанова — б)

2.5. Эпитаксия

Эпитаксия – процесс роста монокристаллических слоев на монокристаллических подложках.

Если на подложке выращивается слой из того же материала, что и сама подложка, процесс называется *автоэпитаксией (гомоэпитаксией)*. Если материалы подложки и пленки различны – *гетероэпитаксией*.

Основными параметрами, определяющими процесс эпитаксии являются структурно-геометрическое подобие кристаллических решеток подложки и пленки, характер кристаллохимических связей, состояние поверхности подложки.

В основе эпитаксии лежит механизм послойного роста (механизм Франка — Ван дер Мерве).

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) является одним из современных и перспективных технологических методов выращивания тонких монокристаллических слоев и полупроводниковых структур на их основе. Молекулярно-лучевая эпитаксия основана на процессе взаимодействия нескольких молекулярных пучков с монокристаллической подложкой. Формирование молекулярных пучков происходит в процессе управляемого испарения вещества из одного или из нескольких источников, создающих молекулярные пучки, в условиях сверхвысокого вакуума. Рост эпитаксиальных слоев происходит на нагретой (до температуры 500-650 °С) монокристаллической подложке при реакции между несколькими молекулярными пучками различной интенсивности и состава. Схема процесса МЛЭ показана на рис. 1.

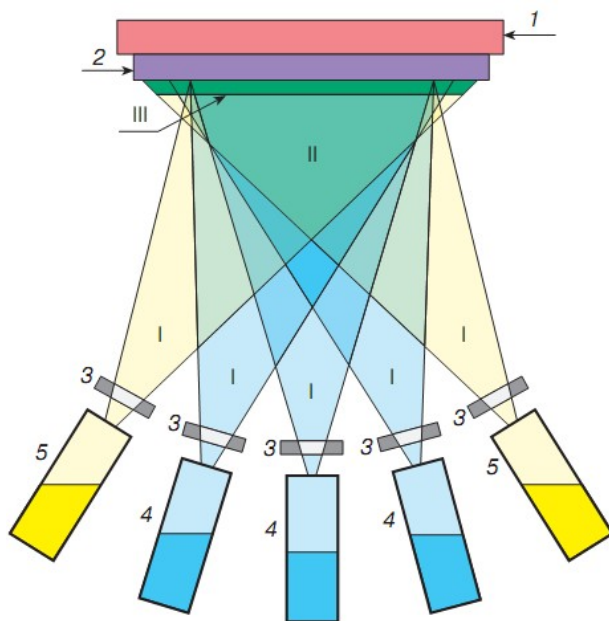


Рис.1. Схема процесса молекулярно-лучевой эпитаксии

1 — нагреватель, 2 — подложка, 3 — заслонки, 4,5 — испарительные ячейки

I — зона генерации молекулярных пучков, II — зона смешивания, III — зона кристаллизации

Молекулярно-лучевая эпитаксия обеспечивает:

1) получение монокристаллических слоев высокой чистоты, так как их рост осуществляется в сверхвысоком вакууме при высокой чистоте потоков веществ;

2) выращивание многослойных структур с резкими изменениями состава на границах слоев благодаря относительно низкой температуре роста, препятствующей взаимной диффузии;

- 3) получение гладких бездефектных поверхностей при гетероэпитаксии, что обусловлено ступенчатым механизмом роста;
- 4) получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной за счет точности управления потоками и относительно малых скоростей роста;
- 5) создание структур со сложными профилями состава и (или) легирования.

В настоящее время доминирующей областью использования данного метода является получение структур низкой размерности на основе соединений $A^{III}B^V$.

Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) также широко применяется для выращивания эпитаксиальных слоев соединений $A^{III}B^V$ в том числе, арсенида галлия. Суть метода заключается в пиролизе смеси металлоорганических соединений и гидридов в атмосфере водорода при температурах 600-800 °С. Данная реакция проводится в проточном охлаждаемом реакторе (горизонтального или вертикального типа) при атмосферном или пониженном давлении (рис.2). Продукты реакции кристаллизуются на поверхности нагретой подложки.

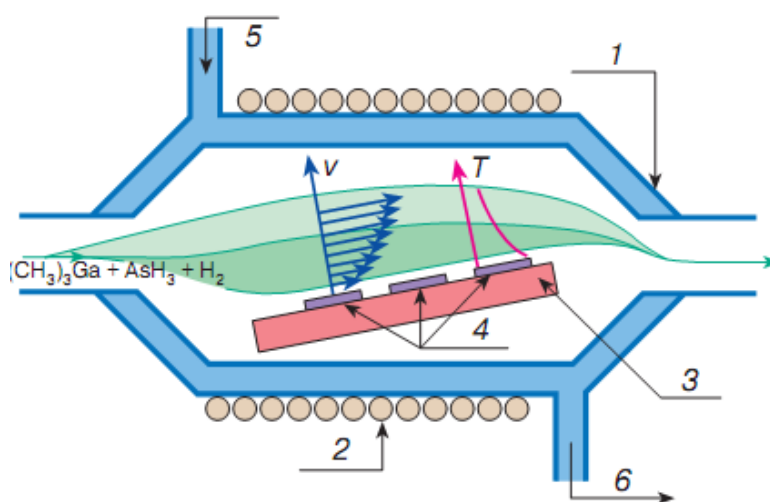
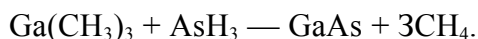


Рис.2. Схема процесса газофазной эпитаксии

1 — кварцевый корпус, 2 — катушка ВЧ генератора, 3 — подложкодержатель, 4 — подложки, 5,6 — водяное охлаждение

Химическая реакция роста арсенида галлия, например, из триметилгаллия и гидрида мышьяка может быть записана в следующем виде:



ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе, являясь по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) более простой и более производительной, в последнее время успешно с ней конкурирует.