Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 18, вып. 6, 351—357 (1983)

УДК 548.52:539.23

КИНЕТИКА РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $LiNbO_3$

Р. С. МАДОЯН, О. А. ХАЧАТУРЯН

НИИ физики конденсированных сред ЕГУ

(Поступила в редакцию 18 апреля 1983 г.)

В работе исследована кинетика процесса кристаллизации пленок ниобата лития из раствора в расплаве $LiVO_3 — LiNbO_3$, заключенного между двумя параллельными подложками. Получены выражения для толщины жидкой фазы, из которой идет осаждение на подложки, и критического зазора между подложками. Рассчитаны параметры ростовой системы и толщины пленок.

Процессы массопереноса играют важную роль при получении кристаллов и пленок [1, 2]. Оказывая непосредственное влияние на толщину и скорость роста, они тем самым определяют их параметры, структуру и свойства. Изучение закономерностей протекания процессов в жидкой фазе и на межфазной поверхности дает возможность выбора оптимальных вариантов управления процессами роста и получения эпитаксиальных слоев с заданными свойствами.

Большинство работ, посвященных кинетике роста эпитаксиальных пленок из раствора в расплаве, основано на диффузионном приближении, при котором скорость роста пленки лимитируется диффузионным массоподводом растворенного компонента к фронту кристаллизации [3—6].

Кинетика роста пленок $LiNbO_3$ рассмотрена нами также в диффузионном приближении. Установлена область ее применимости, в пределах которой влияние конвективных процессов несущественно. Расчеты проведены с учетом особенностей ростовой системы для капиллярного варианта эпитаксии, позвсляющего с большой точностью воспроизводить рассчитанные условия эпитаксии.

Рассмотрим кристаллизационную систему в виде двух параллельно установленных подложек с заключенным между ними раствором — расплавом. Зазор между подложками существенно меньше их размеров, что соответствует реальным условиям и позволяет перейти к одномерной задаче. Система предполагается изотермической без локальных переохлаждений, и начальная концентрация C_0 одинакова по всей толщине раствора.

В реальных системах имеет место смещение фазового и химического равновесий при ориентированной кристаллизации. В предлагаемой модели концентрация у поверхности подложки должна быть больше равновесной на некоторую величину U (характеристическое пересыщение), зависящую от материала и ориентации подложки.

Тогда при охлаждении системы в капилляре, состоящем в общем случае из различных подложек, устанавливается несимметричный профиль

концентрации. В квазистационарных условиях решение уравнения диффузии позволяет получить выражения для толщин жидкой фазы l_1 и l_2, из которых идет осаждение на каждую подложку:

$$l_{1,2} = \frac{1}{2}\left[\delta \pm \frac{2D(U_2 - U_1)m}{\alpha\delta}\right], \qquad (1)$$

где U_1, U_2 — характеристические пересыщения у поверхностей подложек, $\delta = l_1 + l_2$ — зазор между подложками, D — коэффициент диффузии, m — наклон кривой ликвидуса, α — скорость охлаждения.

При осаждении на однотипные подложки ($U_1 = U_2$) из (1) следует $l_{1,2} = \delta/2$. С увеличением величины зазора пересыщение в жидкой фазе растет и при некотором значении $\delta_{кр}$ становится равным критической величине, при которой начинается кристаллизация в объеме жидкой фазы.

Величина критического зазора определяется выражением

$$\delta_{кр} = 2\left[D\frac{m}{\alpha}(\Delta C_{m0} - U)\right]^{1/2}, \qquad (2)$$

где ΔC_{m0} — критическое пересыщение. Кристаллизация в объеме приводит к образованию нового фронта по центру капилляра, образуется новое распределение концентрации, осаждение на каждую подложку идет из слоя толщиной

$$l_{эф} = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta}{2} - \frac{4DUm}{\alpha\delta}\right). \qquad (3)$$

Эффективная толщина жидкой фазы $l_{эф}$ определяет объем жидкой фазы, из которого фактически идет осаждение на подложку, и тем самым позволяет рассчитать толщины пленок и параметры ростовой системы.

1. Расчет толщины и параметров ростовой системы

А. Определение толщины слоев. В работе [6] при условии $h \ll l$ было получено в интегральной форме выражение для толщины эпитаксиальной пленки. Замена t на $\tau = t - Um/\alpha$ и последующее интегрирование дают

$$h = \frac{\alpha}{C_0(1-k)m}\left[l\tau + \frac{2l^3}{D}\left(\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp(-\lambda_n^2 D\tau/l^2)}{\lambda_n^4} - \frac{1}{6}\right)\right], \qquad (4)$$

где k — коэффициент сегрегации.

Первое слагаемое выражения (4) соответствует толщине пленки при равновесном процессе кристаллизации. В экспериментах толщина слоя оказывается, как правило, меньше равновесной, что связано с неравновесными условиями кристаллизации [4—6]. Весь процесс кристаллизации можно разделить на два этапа: нестационарный, при котором формируется концентрационный профиль, и стационарный, во время которого профиль не меняется. Коэффициент эффективности, определяемый как отношение экспериментальной и расчетной толщин, с увеличением длительности охлаждения или уменьшением величины зазора растет.

Для получения пленок $LiNbO_3$ с толщиной, соответствующей равновесной, можно увеличить длительность выдержки при постоянной температуре по окончании охлаждения. Концентрация в растворе выровнится и станет равной $U + C_k$, где U — пересыщение у фронта кристаллизации, а C_k — концентрация насыщения, соответствующая по кривой ликвидуса конечной температуре эпитаксии.

В формуле для толщины пленки при равновесном процессе

$$h_p = \frac{\rho_ж}{2\rho_T}\,\delta\,\frac{C_0 - C_1}{1 - C_1}\,\frac{M_1}{C_1(M_1 - M_2) + M_2}, \qquad (5)$$

где $\rho_ж$ и ρ_T — плотности раствора-расплава и осаждаемого слоя, M_1 и M_2 — молекулярные веса соответственно $LiNbO_3$ и $LiVO_3$, $C_1 = U_1 + C_k$, а вместо $\delta/2$ используется значение l из (1).

Б. Определение пересыщения U и коэффициента диффузии. Пусть капилляр с зазором δ состоит из двух одинаковых подложек с характеристическим пересыщением U. Выражение (5) определяет зависимость толщины пленки от конечной концентрации раствора. Подставляя экспериментальные значения толщины пленки, можно найти значение конечной концентрации $C_k + U$. Разность между полученным значением и $C_k = C_0 - \alpha l/m$ равна характеристическому пересыщению.

Для точного определения значения U необходимо, как указывалось выше, проводить выдержку по окончании охлаждения. С увеличением ее длительности приращение толщины должно уменьшиться, что связано с выравниванием концентрации.

В ряде работ диффузия изучалась на монокристаллических образцах с включениями капелек маточного раствора [7]. Нами проводилась оценка коэффициента диффузии на основе экспериментально определяемых параметров пленки.

При эпитаксии на различные подложки толщины пленок зависят от положения точки максимального пересыщения. Из (1) следует

$$D = \frac{\alpha\delta\,(l_1 - l_2)}{2\,U_{21}m}. \qquad (6)$$

Значения l_1 и l_2 определяются с помощью (5) на основе экспериментально измеренных значений толщин слоев (с заменой $\delta/2$ на l). Как и при определении U, по окончании охлаждения необходимо проводить выдержку для завершения диффузных процессов.

При изучении связи ростовых параметров с характером массопереноса установлено, что в раствор-расплавных системах вклад конвективных потоков при малых зазорах незначителен и резко возрастает с увеличением δ [8, 9]. Скорость роста пленки легко определяется из (4) или (5). Линейная зависимость $u = f(\delta)$ свидетельствует о том, что массоподвод при этих условиях лимитируется молекулярной диффузией. С увеличением δ происходит отклонение от линейности, связанное с естественной конвенцией в растворе, возникающей в условиях гравитации и различия плотности растворенного вещества. В растворе могут образоваться центры кря-

сталлизации, которые конвективными потоками будут распределяться по всему объему жидкой фазы.

Помимо величины критического зазора δ^*, определяющего область диффузионного режима, важным фактором является параметр стационарности Dt/l^2. Время возникновения постоянного профиля концентрации для зазора $\delta = 2l$ определяется условием $Dt/l^2 = 1$ [6]. С увеличением времени процесса ($t > l^2/D$) процесс приближается к стационарному.

2. Экспериментальное определение параметров кристаллизации

Для расчета толщины и скорости роста пленки $LiNbO_3$ необходимо иметь значения коэффициента диффузии $LiNbO_3$ в расплаве $Li_2O—V_2O_5$ и характеристическое пересыщение U, зависящее от материала и ориентации подложки. Экспериментальное определение этих величин на основе построенной модели требует проведения процессов роста в условиях, максимально приближенных к стационарным. В качестве подложек использовались пластины $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ различных ориентаций.

На рис. 1 приведена зависимость толщины пленки $LiNbO_3$ от величины зазора δ между подложками. В отсутствие конвективных потоков эта

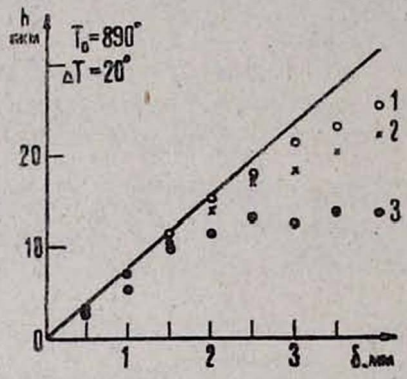

Рис. 1. Зависимость толщины пленки $LiNbO_3$ на z-$LiTaO_3$ от расстояния между подложками в капилляре при скорости охлаждения $\alpha_1 = 0{,}2$ град/мин — 1, $\alpha_2 = 0{,}4$ град/мин — 2, $\alpha_3 = 0{,}6$ град/мин — 3.

зависимость должна иметь линейный характер. Из графика следует, что при скорости охлаждения $\alpha = 0{,}2$ град/мин вклад конвективного массоподвода незначителен вплоть до значения $\delta^* = 3$ мм. Для $\alpha = 0{,}4$ град/мин значение δ^* уменьшается, что обусловлено, по-видимому, увеличением в растворе-расплаве температурных градиентов и связанных с ними неоднородностей плотности жидкой фазы в капилляре. При $\alpha = 0{,}6$ град/мин толщина пленки существенно не меняется при $\delta \geqslant 2$ мм, что связано с началом кристаллизации в объеме раствора-расплава. Уменьшение толщины пленки при $\delta = 3$ мм меньше, чем ожидалось на основе предложенной модели. Это может быть связано с неполным покрытием поверхности максимального пересыщения объемными зародышами [4]. В этом случае эффективная толщина слоя $l_{эф}$, из которого идет осаждение на пленку, должна расти, а средняя концентрация по центру капилляра должна быть несколько выше равновесной. Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что при скорости охлаждения $\alpha = 0{,}2$ град/мин и величине зазора $\delta \leqslant 3$ мм ниобат лития осаждается в соответствии с диффузионным механизмом роста и без кристаллизации в объеме.

Осаждение всего избыточного вещества на подложки требует длительного проведения процесса. Однако при долгой выдержке подложек в контакте с жидкой фазой при конечной температуре эпитаксии массообмен между жидкой фазой и поверхностью пленки приводит к шероховатости пленки и неоднородности толщины. Для определения оптимального времени выдержки θ исследовалась зависимость толщины пленки от времени выдержки при различных скоростях охлаждения системы [10]. При $\alpha = 0{,}2$ град/мин осаждение прекращалось через 10 мин после прекращения охлаждения.

Дальнейшая выдержка приводит к расхождению толщин пленок на верхней и нижней подложках, что должно быть связано с направленным вниз под действием силы тяжести потоком постоянно возникающих и распадающихся квазичастиц, а следовательно, с неоднородностью концентрации. При $\alpha = 0{,}4$ град/мин толщина достигает максимального значения через 20 мин и в дальнейшем не меняется. За 15—20 мин толщина достигает максимального значения и при скорости охлаждения $\alpha = 0{,}6$ град/мин. В этом случае дальнейшая выдержка приводит к уменьшению толщины пленки, что должно быть связано с перераспределением вещества между пленкой и мелкими кристалликами в объеме жидкой фазы.

В условиях квазистационарного процесса нами было оценено характеристическое пересыщение для z- и y-плоскостей $LiTaO_3$. Исследовалась зависимость толщины пленки от величины зазора при одинаковых подложках. Начальная температура эпитаксии составляла 890°, конечная — 860°, скорость охлаждения — 0,16 град/мин, время охлаждения — 3 ч, выдержка по окончании процесса — 15—20 мин. Полученные результаты приведены на рис. 2. Прямая 1 соответствует расчету по формуле (5). Так

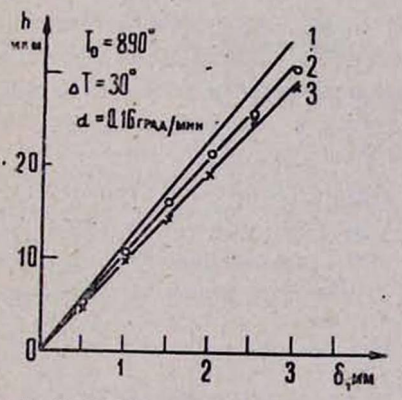

Рис. 2. Зависимость толщины пленки $LiNbO_3$ от расстояния между подложками при осаждении на $LiTaO_3$: 1 — расчет по формуле (5); 2 — подложка y-$LiTaO_3$; 3 — подложка z-$LiTaO_3$.

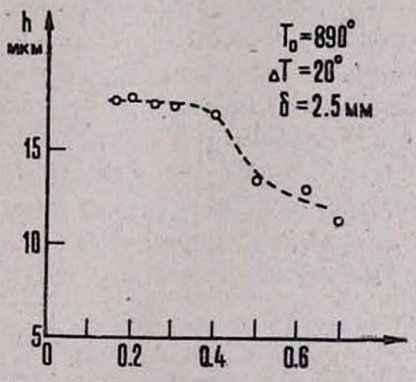

Рис. 3. Зависимость толщины пленки $LiNbO_3$ от скорости охлаждения системы.

как предполагается, что осаждение происходит по диффузионному механизму, то экспериментальные зависимости имеют линейный характер. Толщина пленки на y-плоскости $LiTaO_3$ несколько выше, чем на z-плоскости. Концентрация ниобата лития у поверхности y- и z-подложек на основе построенной модели больше равновесной соответственно на 0,24 и 0,39 мол%.

Характеристические пересыщения оказывают большое влияние на толщину и скорость роста при осаждении в капилляре, состоящем из различных подложек. Несимметричный профиль распределения концентрации приводит к тому, что осаждение на подложки происходит из слоев раствора различной толщины. В таблице приведены полученные значения тол-

Таблица

Параметры ростовой системы и толщина пленки $LiNbO_3$ при выращивании из капилляра на подложки (0001) и (1$\bar{2}$10) $LiTaO_3$

δ (мм)	h_p (мкм)	α (град/мин)	h_y (мкм)	h_z (мкм)	l_1 (мм)	l_2 (мм)	$D\cdot10^{+5}$ (см^2/с)	$\Delta D\cdot10^{+5}$ (см^2/с)
1,5	17,19	0,16	22,1±1,5	7,3±0,5	1,13	0,37	0,87	±0,10
1,5	17,19	0,2	21±1,5	7,5±0,5	1,11	0,39	1,02	±0,15
1,5	17,19	0,4	19,5±1	10,2±1	0,98	0,52	1,35	±0,3
2	22,92	0,16	29,5±1,5	12,3±0,3	1,41	0,59	1,26	±0,1
2	22,92	0,2	29±2	11,5±0,5	1,43	0,57	1,65	±0,15
2	22,92	0,4	27±1,5	12,5±0,5	1,37	0,63	2,81	±0,35

щин при осаждении на y- и z-подложки $LiTaO_3$. При скорости осаждения 0,16 град/мин толщины могут различаться в 3 раза [11]. На основании полученных результатов по формуле (6) было получено значение для коэффициента диффузии $D = (1{,}5 \pm 0{,}7)\cdot10^{-5}$ см^2/сек. Коэффициент диффузии определяет диффузию конкретных атомов (ионов, молекул) в среде. Однако в рамках построенной модели оцененное значение условно характеризует диффузию молекулярного ниобата лития и существенно упрощает расчеты параметров пленок. При гетероэпитаксии картина не меняется. Так как введение в раствор-расплав танталата лития повышает температуру ликвидуса системы [12], то пересыщенность жидкой фазы препятствует растворению подложки, ее состав не меняется и осаждается слой чистого ниобата лития. Твердый раствор образуется в узкой переходной области за счет диффузии через границу раздела в твердой фазе.

На рис. 3 показана зависимость толщины пленки от скорости охлаждения. При $\alpha \leqslant 0{,}4$ град/мин толщина практически не меняется, а при $\alpha = 0{,}5$ град/мин она резко падает, что связано с достижением критического перенасыщения и кристаллизации в объеме. Из формулы (2) следует

$$\Delta C_{m0} = \frac{\delta_{кр}\,\alpha}{2Dm} + U. \qquad (7)$$

Подставляя значения $\delta_{кр} = 2{,}5$ мм, $\alpha = 0.5$ град/мин, $D = 1{,}5\cdot10^{-5}$ см^2/с, $m = 11{,}6$ град/моль, $U_z = 0{,}39$, получаем $\Delta C_{m0} = 1{,}89$. Отсюда можно найти критические значения зазоров для различных скоростей охлаждения.

3. Заключение

Модель кинетики роста $LiNbO_3$ хорошо согласуется с экспериментальными данными при гетероэпитаксии на подложки $LiTaO_3$. Наиболее точ-

ное согласие теории с экспериментом следует ожидать для гомоэпитаксиального роста, однако в этом случае очень сложно установить влияние ориентации на скорость роста, так как идентичность кристаллической решетки пленки и подложки обуславливает осаждение слоя при относительно низких пересыщениях.

Анализ результатов показывает, что определяющими кинетику роста факторами являются материал подложки, ориентация поверхности и диффузионный массоперенос в жидкой фазе. При малых скоростях охлаждения и величинах зазора $\delta < \delta_{кр}$ отклонение зависимости $h = f(\delta)$ от линейной обусловлено конвекцией, а при $\alpha = 0{,}6$ град/мин уменьшение толщины пленки происходит за счет кристаллизации в объеме жидкой фазы. Модель позволяет с достаточной точностью прогнозировать толщину слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Комаков П. К., Веревочкин Г. Е., Горлинов Л. А.* Тепло и массоперенос при получении монокристаллов, Изд. Металлургия, М., 1971.
2. *Литвин А. А.* и др. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 16, 204 (1980).
3. *Жовнир Г. И., Марончук И. Е.* Автометрия, № 6, 22 (1980).
4. *Malinin A. Ju. et al.* Krist. und Techn., 13, 915 (1978).
5. *Malinin A. Ju.. Nevsky O. B.* Krist. und Techn., 13, 921 (1978).
6. *Moon R. T.* Cryst. Growth, 27, 62 (1974).
7. *Тимофеева В. А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов. Изд. Наука, М., 1978.
8. *Литвин А. А., Марончук И. Е.* Кристаллография, 22, 425 (1977).
9. *Мильвидский М. Г., Орлов В. П., Цепилевич В. Г.* Изв. АН СССР, Неорг. матер., 16, 1159 (1980).
10. *Хачатурян О. А., Мадоян Р. С.* Тезисы докладов V Всесоюзн. совещ. по росту кристаллов, Тбилиси, 1977, т. 2, стр. 309.
11. *Хачатурян О. А., Мадоян Р. С.* Электронная техника, сер. 6, вып. 4, 41 (1978).
12. *Kondo S. et al.* Cryst. Growth, 46, 314 (1979).

$LiNbO_3$-Ի ԷՊԻՏԱՔՍԻԱԼ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԱՃՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Ս. ՄԱԴՈՅԱՆ, Օ. Ա. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտված է լիթիումի նիոբատի թաղանթների բյուրեղացման պրոցեսը $Li_2O—V_2O_5$ հալույթային լուծույթից, որը գտնվում է երկու զուգահեռ $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ տակդիրների միջև: Դիֆուզիոն մոտավորությամբ կառուցված է հեղուկ փուլի սահմանափակ ծավալից ստացիոնար բյուրեղացման մոդելը: Ստացված են արտահայտություններ հեղուկ փուլի էֆեկտիվ հաստության ($l_{эф}$), որից նստեցվում են թաղանթները, և ծավալային բյուրեղացման սկիզբը բնորոշող տակդիրների միջև եղած կրիտիկական հեռավորության ($\delta_{кр}$) համար: Փորձնական տվյալների անալիզը ցույց է տալիս, որ աճման կինետիկայի որոշիչ գործոններն են դիֆուզիոն մասսատեղափոխությունը հեղուկ փուլում, կոնվեկցիան և տակդիրի մակերևույթային ակտիվությունը:

KINETICS OF $LiNbO_3$ EPITAXIAL FILM GROWTH

R. S. MADOYAN, O. A. KHACHATURYAN

Kinetics of the process of lithium niobate film crystallization from the solution in the $Li_2O—V_2O_5$ melt enclosed between two parallel substrates was investigated. Expressions for the effective thickness of the liquid phase l_{ef}, from which the deposition on substrates starts, and the critical gap δ_c, at which the crystallization in the volume begins, are obtained. The analysis of experimental data show that the diffusive mass transfer in the liquid phase, the convection and the activity of substrate surface are the factors defining the growth kinetics.