

©1995 г.

# ЯВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $A^{III}B^V$ И СЕГРЕГАЦИОННЫЙ ПРИПОВЕРХНОСТНЫЙ ГЕТЕРОПЕРЕХОД В GaAlAs

*В.Н.Бессолов, М.В.Лебедев, Б.В.Царенков*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 7 июля 1994 г. Принята к печати 14 июля 1994 г.)

Обнаружено явление твердофазной поверхностной сегрегации атомов основных компонентов твердого раствора  $A^{III}B^V$  при жидкостной эпитаксии на примере сегрегации Ga и Al в GaAlAs. Твердофазная поверхностная сегрегация заключается в перераспределении атомов основных компонентов твердого раствора при установлении термодинамического равновесия между объемом и поверхностью и возникает из-за неэквивалентности межатомных химических связей в объеме и у поверхности кристалла.

Установлено, что поверхностная сегрегация наиболее ярко проявляется при условии, что скорость роста слоя существенно меньше скорости переноса атомов Ga и Al в твердой фазе. Показано, что в результате поверхностной сегрегации содержание AlAs в приповерхностной области оказывается меньшим, чем в объеме (возникает сегрегационный гетеропереход); при этом содержание AlAs в объеме гетероструктуры увеличивается при уменьшении скорости роста слоя, а содержание AlAs в приповерхностной области зависит от ориентации поверхности эпитаксиального слоя.

## 1. Введение

Гетероструктурная электроника на основе полупроводников  $A^{III}B^V$ , которая определяет сегодняшнее и завтрашнее состояние опто- и микроэлектроники, в своем технологическом развитии в последнее время столкнулась с проблемой твердофазной поверхностной сегрегации основных компонентов твердых растворов  $A^{III}B^V$ .

Явление твердофазной поверхностной сегрегации атомов основных компонентов твердого раствора при его эпитаксиальном росте заключается в перераспределении этих атомов при установлении термодинамического равновесия между объемом и поверхностью и возникает из-за неэквивалентности межатомных химических связей в объеме и у поверхности кристалла. Это явление, хорошо известное в металлургии сплавов [1], в полупроводниках было обнаружено при выращивании слоев GaAlAs [2-4] и InGaAs [3,5,6] молекулярно-пучковой эпитаксией.

Твердофазная поверхностная сегрегация приводит к ряду следствий и прежде всего к возникновению приповерхностного гетероперехода.

При постановке данной работы мы *a priori* исходили из того, что явление твердофазной поверхностной сегрегации будет выражено более ярко при жидкостной эпитаксии, чем при молекулярно-пучковой, поскольку при жидкостной эпитаксии температура выращивания может быть выбрана существенно выше, что должно привести к более быстрому установлению термодинамического равновесия между объемом растущего слоя и его поверхностью. Подчеркнем, что в работах по жидкостной эпитаксии до сих пор рассматривалась только сегрегация на границе раздела жидкая фаза (раствор-расплав)/твердая фаза (подложка) и никогда не рассматривалась сегрегация в твердой фазе (между поверхностью и объемом).

Цель данной работы — обнаружить явление твердофазной поверхностной сегрегации в твердых растворах  $A^{III}B^V$  (на примере сегрегации Ga и Al в твердых растворах GaAlAs) при жидкостной эпитаксии и изучить условия возникновения поверхностной сегрегации.

## 2. Поверхностная сегрегация в твердом растворе

*2.1 Предварительные замечания.* Прежде чем рассматривать твердофазную поверхностную сегрегацию при эпитаксии, представим это явление в самом общем виде на следующем примере.

Пусть исходный кристалл твердого раствора GaAlAs имеет однородное распределение атомов Ga и Al; расколем его при некоторой температуре  $T$  и проследим за возможными изменениями его состояния, предполагая, что обмена атомами с внешней средой не происходит (рис. 1).

За начальное состояние примем такое, которое соответствует моменту раскалывания кристалла. В этот момент ( $t = 0$ ) остается еще однородным распределение не только атомов Ga и Al, но и химических потенциалов этих атомов (рис. 1а).

Сразу же после раскалывания начнется быстрая перестройка разорванных межатомных связей на поверхности кристалла.

Следующее состояние характеризуется окончанием (к моменту  $t = t^*$ ) реконструкции приповерхностных межатомных связей, но по-прежнему однородным распределением атомов Ga и Al (рис. 1, б). При этом межатомные связи Ga и Al с As на поверхности уже отличаются от связей в объеме, что приводит к возникновению градиента химических потенциалов Ga и Al в приповерхностной области. Для определенности положим, что связь атомов Ga с атомами As на поверхности будет более сильной, чем в объеме, а атомов Al — более слабой.

Под действием силы, численно равной градиенту энергии химической связи атомов Al и направленной от поверхности в объем, атомы Al будут переноситься от поверхности в объем, где их концентрация будет увеличиваться, что приведет к возникновению диффузионного напора атомов Al, направленного уже из объема к поверхности и препятствующего переносу атомов под действием градиента энергии связи. Процесс переноса будет продолжаться до тех пор, пока сила, вызываемая градиентом энергии связи, не уравновесится силой диффузионного

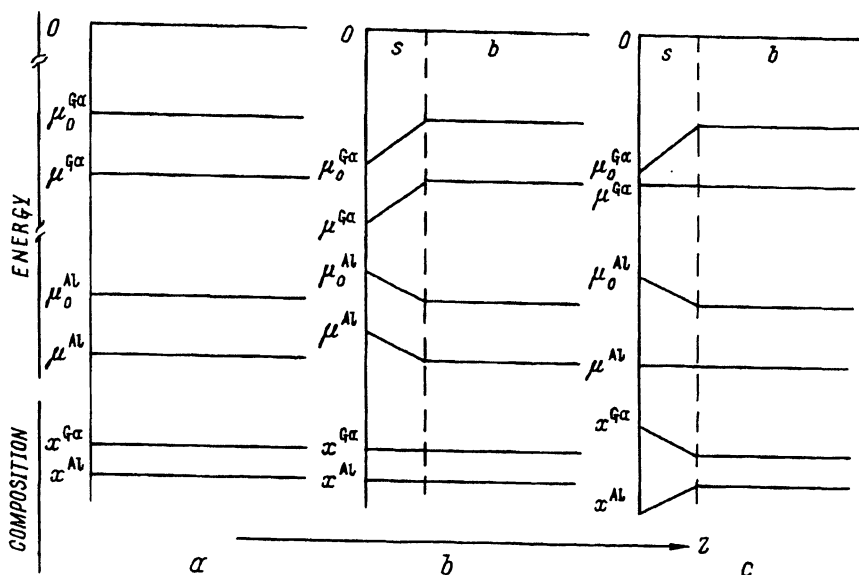


Рис. 1. а — схематическое изображение распределения химических потенциалов  $\mu$  и стандартных химических потенциалов  $\mu_0$  Ga и Al в кристалле твердого раствора GaAlAs и распределения атомной доли  $x$  этих компонентов по координате  $Z$  от поверхности ( $s$ ) в объеме ( $b$ ) в момент раскалывания кристалла ( $t = 0$ ); б — сразу после завершения реконструкции поверхности ( $t = t^*$ ); в — после установления термодинамического равновесия ( $t = \infty$ ).

напора и химический потенциал атомов Al окажется безградиентным, т.е. наступит состояние термодинамического равновесия (рис. 1, в). Все сказанное о переносе атомов Al справедливо и для атомов Ga с той лишь разницей, что соответствующие силы переноса имеют обратные знаки.

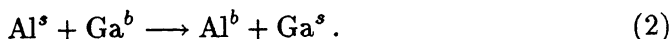
В наступившем состоянии термодинамического равновесия распределение атомов Ga и Al уже не будет однородным — это и есть поверхностная сегрегация атомов в твердой фазе.

В равновесии распределение атомов будет характеризоваться относительными равновесными концентрациями атомов Al для приповерхностной области ( $x_s^e$ ) и для объема ( $x_b^e$ ), которые связаны соотношением [1]

$$\frac{x_s^e(1-x_b^e)}{(1-x_s^e)x_b^e} = \exp \frac{\Delta E_s}{kT}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_s$  — энергия поверхностной сегрегации.

Поверхностная сегрегация в твердом растворе GaAlAs — результат реакции обмена атомами третьей группы между поверхностью ( $s$ ) и объемом ( $b$ ) кристалла:



Энергия, выделяющаяся при этой реакции, т.е. энергия сегрегации, определяется энергиями связи атомов в объеме и в приповерхностной области:

$$\Delta E_s = E_{\text{Al}, \text{GaAlAs}}^s + E_{\text{Ga}, \text{GaAlAs}}^b - E_{\text{Al}, \text{GaAlAs}}^b - E_{\text{Ga}, \text{GaAlAs}}^s. \quad (3)$$

2.2 Твердофазная поверхностная сегрегация при эпитаксии. Теперь рассмотрим рост кристалла твердого раствора GaAlAs.

За начальное состояние кристалла-подложки возьмем такое, при котором концентрация атомов на поверхности и в объеме одинакова, состав среды-источника находится в равновесии с поверхностью кристалла; поверхность не находится в равновесии с объемом. Выделим поверхностный моноатомный слой и проследим за его эволюцией в процессе роста кристалла. При эпитаксии из среды-источника происходит захват как атомов Ga, так и атомов Al движущейся ступенью роста в соотношении, определяемом условиями равновесия между поверхностью и средой (сегрегацией на границе поверхность/среда). После наращивания следующего моноатомного слоя выделенный слой уже перестает быть поверхностным и его состав оказывается неравновесным. Поэтому в приповерхностной области возникает градиент химического потенциала Al, т.е. появляется движущая сила переноса Al в глубь кристалла. После того как выделенный слой окажется глубоко в объеме, приповерхностный градиент химического потенциала перестает ощущаться выделенным моноатомным слоем, т.е. движущая сила переноса атомов в выделенном слое исчезает.

Возможность переноса атомов в твердой фазе зависит от соотношения между скоростью роста слоя  $V_g$  и скоростью переноса Al в твердой фазе  $V_d$ .

Если скорость роста слоя  $V_g \gg V_d$ , то движущая сила переноса атомов из выделенного слоя исчезнет быстрее, чем Al успеет перейти из этого слоя в объем, и поверхностной сегрегации в твердой фазе не будет (распределение атомов останется однородным) (рис. 2, a). Если же, наоборот,  $V_g \ll V_d$ , то Al успеет уйти от поверхности в объем, так что химические потенциалы в объеме и на поверхности выравниваются, но уже за счет перераспределения атомов между приповерхностной областью и объемом; при этом поверхностная сегрегация будет мак-

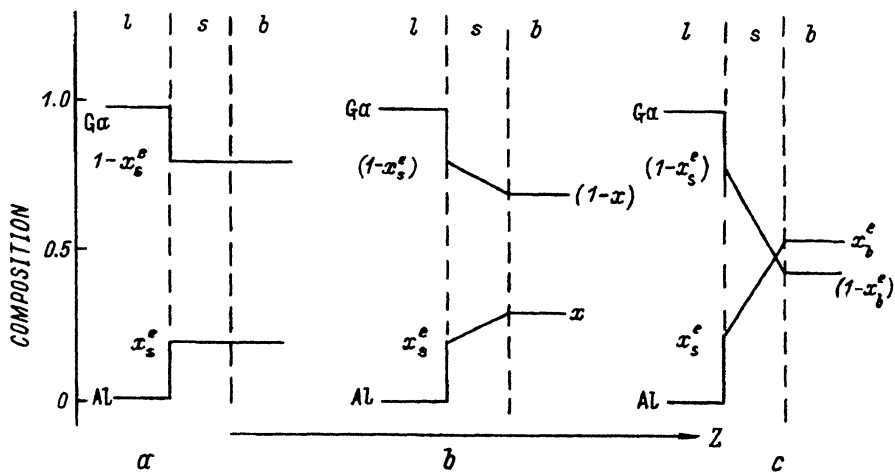


Рис. 2. Схематическое изображение распределения атомной доли Ga и Al в растворе-расплаве Ga-Al-As (l), в приповерхностной области (s) и в объеме кристалла (b) твердого раствора GaAlAs при жидкостной эпитаксии для различных соотношений между скоростью роста  $V_g$  и скоростью переноса атомов Al в твердой фазе  $V_d$ :  $V_g \gg V_d$  (a),  $V_g \approx V_d$  (b),  $V_g \ll V_d$  (c).

симальной (разница между составами объема слоя и его поверхности состав  $\Delta x^e = x_b^e - x_s^e$ ) (рис. 2,с).

При промежуточных скоростях роста содержание Al в объеме твердого раствора будет отличаться от  $x_b^e$  и будет возрастать с уменьшением скорости роста слоя (рис. 2,б).

Следует подчеркнуть, что явление поверхностной сегрегации при росте кристалла отличается от поверхностной сегрегации при раскалывании кристалла. Установление равновесия между поверхностью и объемом твердого раствора после раскалывания кристалла твердого раствора происходит только посредством перераспределения неизменяющегося числа составляющих кристалл атомов между поверхностью и объемом. Установление равновесия между поверхностью и объемом при росте кристалла происходит еще и за счет поступления атомов Al из среды-источника через поверхность в объем твердого раствора.

**2.3 Жидкостная эпитаксия и твердофазная поверхностная сегрегация.** Для обнаружения явления твердофазной поверхностной сегрегации при жидкостной эпитаксии в данной работе рассматривается процесс установления термодинамического равновесия между объемом твердого раствора и его приповерхностной областью. Для изучения этого процесса необходимо, чтобы скорость роста эпитаксиального слоя и скорость переноса атомов твердого раствора были сопоставимы. Дочтичь этого можно двумя путями — как за счет увеличения скорости переноса атомов твердого раствора, так и за счет снижения скорости роста слоя.

Скорость переноса атомов можно существенно увеличить за счет высокой температуры эпитаксии. Однако скорость роста при жидкостной эпитаксии, идущей в обычных условиях (полубесконечный объем раствора-расплава); всегда (независимо от температуры) существенно выше скорости переноса атомов Ga и Al в твердой фазе. Снизить скорость роста, не снижая скорости переноса атомов в твердой фазе, можно только за счет использования малого объема раствора-расплава. Наилучшим образом для этого подходит капиллярная жидкостная эпитаксия [7], которая позволяет настолько снизить скорость роста слоя при высокой температуре, что она становится уже сопоставимой со скоростью переноса атомов Ga и Al в твердой фазе.

### 3. Методика эксперимента

Для обнаружения и исследования явления твердофазной поверхностной сегрегации при жидкостной эпитаксии изучалось распределение Al в эпитаксиальных слоях GaAlAs в зависимости от скорости роста при двух разных ориентациях поверхности эпитаксиального слоя.

Для выращивания слоя GaAlAs использовался капилляр переменной в направлении  $Y$  толщины, образованный двумя подложками GaAs, между которыми находился раствор-расплав Ga-Al-As [7] (рис. 3). Именно переменная толщина капилляра дает возможность в одном эксперименте (т. е. при постоянстве всех прочих факторов) получать разную скорость роста слоя  $V_g$  для разных точек оси  $Y$ .

Слои GaAlAs выращивались путем непрерывного охлаждения насыщенного раствора-расплава Ga-Al-As со скоростью  $V_c$ . Для получения высокой скорости переноса атомов Al в твердой фазе температура

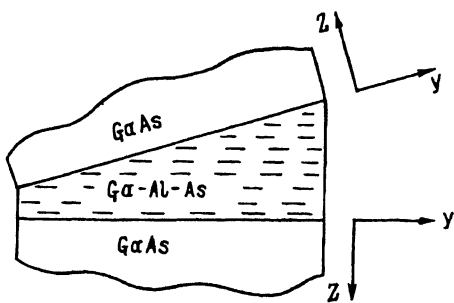


Рис. 3. Взаимное расположение подложек GaAs и раствора-расплава Ga-Al-As при эпитаксии.

эпитаксии выбиралась высокой ( $T_e \geq 900^\circ\text{C}$ ). Интервал охлаждения при эпитаксии  $\Delta T = 10 \div 15$  град.

Чтобы выяснить влияние ориентации поверхности эпитаксиального слоя на поверхностную сегрегацию, выращивание слоев проводилось совместно из двух капилляров: один капилляр был образован двумя подложками GaAs(100), а другой — двумя подложками GaAs(111)A; оба капилляра одновременно заполнялись одним и тем же насыщенным раствором-расплавом Ga-Al-As и затем охлаждались.

Для измерения содержания Al в твердом растворе использовалась фотолюминесценция при температуре жидкого гелия; для возбуждения фотолюминесценции использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 0.48 \mu\text{м}$ ). Содержание Al определялось по положению максимума спектра краевой фотолюминесценции, энергетическое положение которого отождествлялось с шириной запрещенной зоны твердого раствора. Распределение содержания Al по координате Y определялось путем измерения спектров в различных (в направлении Y) точках образца.

Распределение Al по координате Z (рис. 3) приблизительно оценивалось методом профилирующей оже-спектроскопии.

Для определения скорости роста  $V_g$  измерялась толщина слоя с помощью профилометра DEKТАК.

## 4. Эксперимент и результаты

**4.1 Поверхностная сегрегация Ga и Al.** Для обнаружения и исследования поверхностной сегрегации Ga и Al в твердых растворах GaAlAs использовался, как уже говорилось, капилляр. Этот капилляр был образован двумя подложками GaAs(100), разориентированными на  $15'$  в направлении [110]; толщина капилляра менялась в пределах от 50 до 200  $\mu\text{м}$  на длине 1,5 см; содержание Al в растворе-расплаве  $N_{\text{Al}}^I = 2.2 \cdot 10^{-3}$  ат.дол.; скорость охлаждения  $V_c = 0.2$  град/мин; температура начала эпитаксии  $T = 930^\circ\text{C}$ . Оказалось, что скорость роста эпитаксиального слоя  $V_g$  в направлении оси Z (рис. 3) изменялась вдоль оси Y от 0.25 до 0.9  $\text{\AA}/\text{с}$  по мере расширения капилляра.

Фотолюминесцентный анализ показал следующее.

Спектры фотолюминесценции слоев (рис. 4), выращенных с разными скоростями роста  $V_g$ , существенно различаются по форме. В спектрах слоев, выращенных при  $V_g \geq 0.6 \text{\AA}/\text{с}$ , содержится только один максимум  $M_U$ , энергия которого не зависит от скорости роста. В спектрах слоев, выращенных при  $V_g < 0.6 \text{\AA}/\text{с}$ , проявляются уже два максимума — высокоэнергетичный максимум  $M_B$ , энергия которого увеличива-

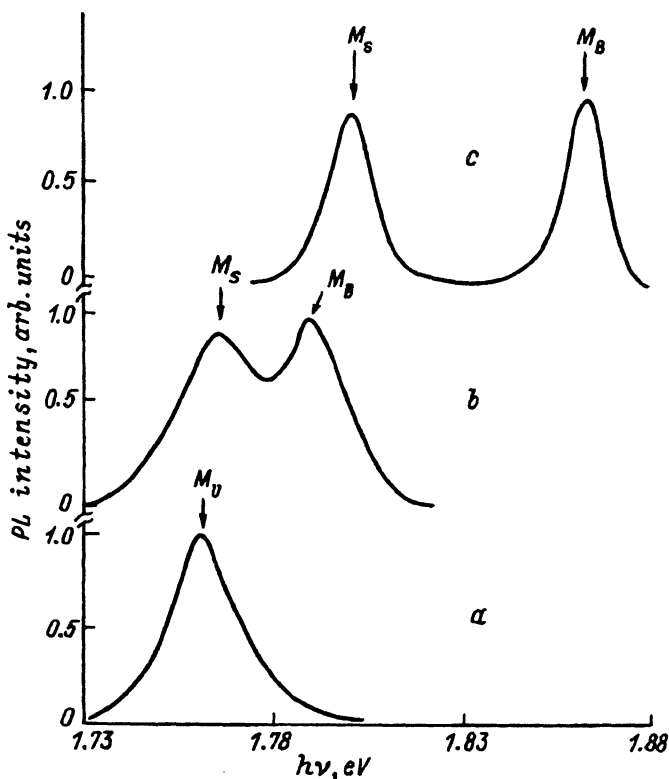


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К слоев GaAlAs(100), выращенных из одного раствора-расплава с различной скоростью роста  $V_g$ , Å/с: 0.6 (а), 0.4 (б), 0.25 (с).

ется по мере уменьшения  $V_g$  и низкоэнергетичный максимум  $M_S$ , энергия которого тоже увеличивается с уменьшением  $V_g$ , но существенно слабее.

Тот факт, что в спектрах люминесценции слоев, выращенных при  $V_g \geq 0.6$  Å/с, присутствует только один максимум, указывает на то, что эти слои достаточно однородны по составу. Энергетическое положение максимума  $M_U$  в таких слоях соответствовало содержанию AlAs  $x = 0.19$ .

Тот факт, что в спектрах люминесценции слоев, выращенных при  $V_g < 0.6$  Å/с, присутствуют уже два максимума, может означать, что в эпитаксиальном слое, выращенном при таких скоростях, возникают две области различного состава. Действительно, оже-анализ этих слоев показал, что приповерхностная область обеднена атомами Al по сравнению с объемом. Сравнение данных оже-анализа и фотолюминесценции позволило связать низкоэнергетичный максимум  $M_S$  с приповерхностной областью  $Ga_{1-x}Al_xAs$ , которая обеднена атомами Al, а высокоэнергетичный максимум  $M_B$  — с объемной областью твердого раствора  $Ga_{1-x_b}Al_{x_b}As$ . Энергетическое положение максимумов в спектрах слоев, выращенных со скоростью  $V_g = 0.25$  Å/с, соответствует содержанию AlAs  $x_s = 0.23$  и  $x_b = 0.28$ .

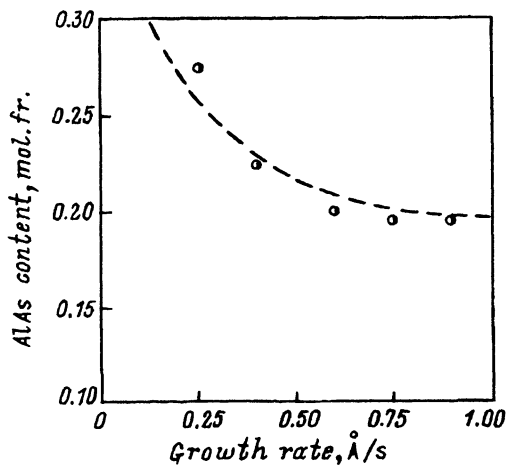


Рис. 5. Зависимость содержания AlAs ( $x_b$ ) в объемной части слоя GaAlAs(100) от скорости роста слоя: точки — эксперимент, линия — расчет по модели диффузионной релаксации [8]. Температура эпитаксии — 930°С.

Таким образом, этим экспериментом была выявлена твердофазная поверхностная сегрегация Ga и Al в твердых растворах GaAlAs при жидкостной эпитаксии.

Отметим, что содержание AlAs в объеме твердого раствора зависит от скорости роста эпитаксиального слоя (рис. 5).

Интересно, что выросший слой был варизонным по поверхности: содержание AlAs менялось вдоль оси  $Y$  от  $x = 0.28$  до  $x = 0.19$ . При этом в эпитаксиальных слоях GaAlAs, выращенных при скоростях роста  $V_g < 0.6 \text{ Å/s}$ , в направлении оси  $Z$  возникает сегрегационный гетеропереход, в котором содержание AlAs у поверхности ниже, чем в объеме. Скачок состава между поверхностной и объемной частями слоя увеличивается с уменьшением скорости роста и составляет  $\Delta x = 0.05$  при  $V_g = 0.25 \text{ Å/s}$ .

**4.2 Влияние ориентации эпитаксиального слоя на поверхностную сегрегацию Ga и Al.** Для изучения влияния ориентации поверхности эпитаксиального слоя на поверхностную сегрегацию использовались, как уже говорилось, два капилляра (один образован двумя подложками GaAs(100), а другой — двумя подложками GaAs(111)A, которые одновременно заполнялись при температуре  $T = 920^\circ\text{C}$  одним и тем же насыщенным раствором-расплавом Ga-Al-As ( $N_{\text{Al}}^I = 2 \cdot 10^{-3}$  ат.дол.) и охлаждались с  $V_c = 0.2$  град/мин. Скорость роста слоя в направлении оси  $Z$   $V_g$  на подложках GaAs(100) менялась вдоль оси  $Y$  в пределах  $0.7\text{--}2.5 \text{ Å/s}$ , а на подложках GaAs(111)A — в пределах  $0.07\text{--}0.40 \text{ Å/s}$ .

Фотолюминесцентный анализ показал следующее.

Спектры фотолюминесценции слоев, выращенных на подложке GaAs(100), содержат только один максимум  $M_U$ , положение которого не меняется во всем интервале изменения скорости роста и соответствует  $x = 0.22$  (рис. 6), что свидетельствует об однородности слоя по составу и согласуется с результатами п. 4.1 для  $V_g \geq 0.6 \text{ Å/s}$ .

Спектры фотолюминесценции слоев, выращенных на подложках GaAs(111)A, содержат максимумы  $M_B$  и  $M_S$  во всем интервале изменения скорости роста. Положение максимума  $M_S$  колеблется вблизи энергии, соответствующей  $x = 0.20$ , а максимум  $M_B$  смещается по мере уменьшения скорости роста слоя (рис. 6), что соответствует увеличе-



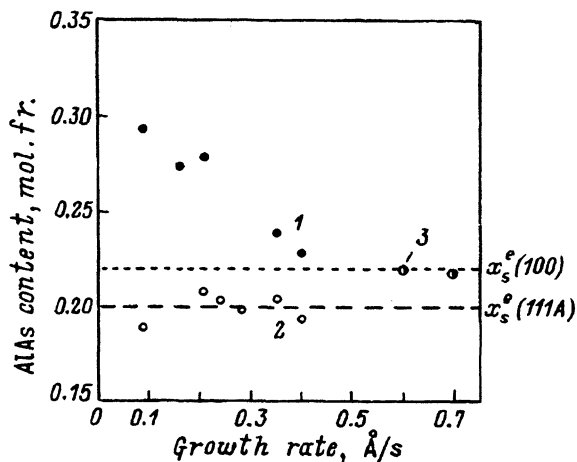


Рис. 6. Зависимость составов объемной ( $x_b$ ) и приповерхностной ( $x_s$ ) частей слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  от скорости роста слоя для двух различных ориентаций: 1 —  $x_b$  — ориентация (111)A, 2 —  $x_s$  — ориентация (111)A, 3 —  $x_s = x_b$  — ориентация (100). Температура эпитаксии —  $920^\circ\text{C}$ .

нию содержания AlAs в объеме слоя. Наличие в спектрах люминесценции двух максимумов свидетельствует о поверхностной сегрегации Ga и Al и, следовательно, о формировании сегрегационного гетероперехода в таких слоях. Энергетическое положение максимумов в спектрах слоев, выращенных со скоростью  $V_g = 0.07 \text{ \AA}/\text{с}$ , соответствует  $x_s = 0.18$  и  $x_b = 0.30$ , т.е. скачок состава в сегрегационном гетеропереходе составляет  $\Delta x = 0.12$ .

Видно (рис. 6), что равновесный состав твердого раствора для поверхности (100) ( $x_s^e(100) = 0.22$ ) выше, чем для поверхности (111)A ( $x_s^e(111)A = 0.20$ ) при данном составе раствора-расплава.

Таким образом, поверхностная сегрегация Ga и Al проявляется и в слоях GaAlAs, ориентированных в плоскости (111)A.

## 5. Обсуждение результатов

Итак, в случае, когда скорость роста слоя GaAlAs становится сопоставимой со скоростью переноса атомов Al в твердой фазе, в слое происходит поверхностная сегрегация. Поверхностная сегрегация проявляется в слоях, выращенных со скоростью роста  $V_g < 0.6 \text{ \AA}/\text{с}$  при температуре эпитаксии выше  $900^\circ\text{C}$ ; при этом скачок состава между приповерхностной и объемной областями тем больше, чем меньше скорость роста. Поверхностная сегрегация наблюдается в слоях, поверхность которых ориентирована как в плоскости (100), так и в плоскости (111)A; при этом равновесная концентрация атомов Al для поверхности (100) выше, чем для поверхности (111)A.

Экспериментальные результаты позволяют сделать качественные выводы, касающиеся процесса поверхностной сегрегации, и получить численные значения некоторых параметров, характеризующих это явление.

Вначале обсудим соотношение между составом на поверхности и составом в объеме слоя твердого раствора.

Состав на поверхности определяется фазовой диаграммой раствор-расплавы/поверхность, поскольку рост слоя происходит в квазиравновесных условиях на границе жидкая фаза/поверхность твердого раствора, и поэтому  $x_s = x_s^e$ .

Состав в объеме в отличие от состава на поверхности оказывается неравновесным ( $x_b < x_b^e$ ), поскольку достигнутая нами наименьшая скорость роста слоя  $V_g$  остается все еще сопоставимой со скоростью переноса атомов в твердой фазе  $V_d$  (если бы  $V_g$  была много меньше  $V_d$ , то содержание AlAs в объеме слоя  $x_b$  практически не отличалось бы от равновесного  $x_b^e$ ).

Определим численное значение  $x_b^e$ . Для этого воспользуемся моделью диффузионной релаксации [8], которая уже использовалась для описания поведения атомов Al при росте твердых растворов GaAlAs [7]. Согласно этой модели содержание AlAs в объеме слоя должно быть равно

$$x_b = x_b^e + (x_s^e - x_b^e) \exp\left(-\frac{D}{V_g h}\right), \quad (5)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии Al в твердом растворе GaAlAs,  $h$  — высота ступени роста.

Прежде чем пользоваться этой моделью, необходимо было установить ее применимость в нашем случае. Для этого по формуле (5) строились зависимости содержания AlAs в объеме слоя  $x_b$  от скорости роста слоя  $V_g$  при разных произвольных значениях  $x_b^e$  и сравнивались с экспериментальной зависимостью для поверхности (100) (рис. 5). Коэффициент диффузии Al принимался для температуры 920°C равным  $D = 1.2 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с [9]; высота ступени роста на поверхности (100) равна одному монослою, т. е. половине постоянной решетки GaAlAs ( $h = 2.83$  Å); равновесное содержание AlAs для поверхности  $x_s^e = 0.19$ . Хорошее согласие модели с экспериментальными данными достигается при  $x_b^e = 0.4$  (рис. 5). Отметим, что из численных расчетов по формуле (5) следует, что для достижения максимальной разницы между содержанием AlAs в приповерхностной и объемной областях слоя необходимо, чтобы скорость роста слоя  $V_g$  была менее 0.01 Å/с.

Теперь определим значение энергии сегрегации Ga и Al  $\Delta E_s$  в твердых растворах GaAlAs в процессе эпитаксии. Для этого воспользуемся формулой (1) и результатами эксперимента по двум ориентациям поверхности (рис. 6). Из этого эксперимента следует, что равновесное содержание AlAs в твердом растворе для поверхности (100)  $x_s^e(100) = 0.22$ , а для поверхности (111)A —  $x_s^e(111)A = 0.20$ . Равновесное содержание AlAs в объеме при данном составе жидкой фазы, определенное по формуле (5) при ранее принятых значениях  $D$  и  $h$ , оказалось равным  $x_b^e = 0.43$ . Энергия сегрегации, определенная по формуле (1) при температуре 1200 К, оказалась равной  $\Delta E_s = 0.11$  эВ для поверхности (100) и  $\Delta E_s = 0.13$  эВ — для поверхности (111)A. Эти значения хорошо согласуются с величиной  $\Delta E_s = 0.1 \pm 0.05$  эВ, определенной в [3] для поверхностной сегрегации в твердых растворах GaAlAs, выращенных молекулярно-пучковой эпитаксией.

Следует отметить, что концентрация атомов Al, захватываемых поверхностью (100), выше, чем концентрация атомов Al, захватываемых поверхностью (111)A при росте из того же раствора-расплава (рис. 6). Этот результат противоречит выводам работы [10], в которой на основе термодинамических расчетов был предсказан обратный результат.

Это противоречие, по-видимому, связано с тем, что развиваемый в работе [10] подход к анализу кристаллической структуры твердых растворов GaAlAs не может адекватно отразить свойства поверхностей разной ориентации.

Остается подчеркнуть, что жидкостная эпитаксия создает практически идеальные условия для эксперимента по изучению твердофазной поверхностной сегрегации основных компонентов твердых растворов полупроводников  $A^{III}B^V$ . Действительно, в идеальном эксперименте по изучению поверхностной сегрегации твердый раствор должен быть окружен равновесной ему средой-источником и выдерживаться при высокой температуре [1,3]. В условиях молекулярно-пучковой эпитаксии полупроводников  $A^{III}B^V$ , где явление поверхностной сегрегации было обнаружено ранее, эксперимент отличался от идеального, во-первых, тем, что давление паров компонентов существенно отличалось от равновесного, и, во-вторых, тем, что температуры были довольно низкими (для предотвращения улета элементов V группы с поверхности слоя); поэтому поверхностная сегрегация ограничивалась только быстрым обменом атомов между растущим и приповерхностным монослоями, а не между приповерхностной областью и объемом кристалла. Жидкостная эпитаксия, напротив, позволяет выдерживать полупроводник при сравнительно высоких температурах, а состав жидкой фазы не отличается, как правило, от равновесного по отношению к элементам III группы.

## 6. Заключение

Итак, в данной работе обнаружено явление твердофазной поверхностной сегрегации Ga и Al при жидкостной эпитаксии твердых растворов GaAlAs. Поверхностная сегрегация возникает в процессе установления термодинамического равновесия между приповерхностной областью и объемом растущего кристалла и заключается в перераспределении атомов Ga и Al между этими областями.

Твердофазная поверхностная сегрегация проявляется при жидкостной эпитаксии в условиях, когда скорость роста слоя настолько мала, что становится сопоставимой со скоростью переноса атомов Ga и Al в твердой фазе: при температурах эпитаксии выше  $900^\circ\text{C}$  поверхностная сегрегация проявляется в слоях, выращенных со скоростями меньше  $0.6 \text{ \AA}/\text{с}$ .

Поверхностная сегрегация приводит к формированию сегрегационного гетероперехода в растущем слое: содержание AlAs в приповерхностной области такой гетероструктуры меньше, чем в объеме; при этом содержание AlAs в приповерхностной области определяется ориентацией поверхности эпитаксиального слоя, а содержание AlAs в объеме гетероструктуры увеличивается при уменьшении скорости роста.

Авторы считают своим долгом поблагодарить Международный научный фонд Дж. Сороса за поддержку их работы индивидуальными грантами 1993 г.

## Список литературы

- [1] *Adsorption on metal surfaces: An integrated approach.*, ed. by E. Benard (Elsevier Sci. Pub., 1983) p. 44.
- [2] T.C. Chiang, R. Ludeke, D.E. Eastman. *Phys. Rev. B*, **25**, 6518 (1982).
- [3] J.M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, M. Van Rompay. *Phys. Rev. B*, **40**, 6149 (1989).
- [4] J.M. Gerard, J.Y. Marzin. *Phys. Rev. B*, **45**, 6313 (1992).
- [5] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, R. Ito. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 557 (1992).
- [6] M. Ilg, K.H. Ploog. *Phys. Rev. B*, **48**, 11512 (1993).
- [7] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. *Письма в ЖТФ*, **17**, 17 (1991).
- [8] А.А. Чернов. В кн.: *Современная кристаллография* (М., Наука, 1980) т. 3, с. 134.
- [9] T.E. Schlesinger, T. Kuech. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 519 (1986).
- [10] T. Nishinaga, K. Mochizuki, H. Yoshinaga, C. Sasaoka, M. Washiyama. *J. Cryst. Growth*, **98**, 98 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

### **A phenomenon of the surface segregation of basic ingredients of a solid solution $A^{III}B^V$ and the segregation subsurface heterojunction in GaAlAs**

*V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, B.V. Tzarenkov*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

---