

06.2; 11

СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ *GaAs*
ПОСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОДЛОЖКИ
С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ-РАСПЛАВАМИ
В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Ю.Б. Болховитянов, А.Е. Долбак

Состав поверхности пленок *GaAs*, выращиваемых из жидкой фазы, содержащей изовалентные добавки, может отличаться от объема пленок вследствие специфических свойств поверхности твердой фазы.

В [1] демонстрируется профиль распределения висмута в приповерхностной области пленки *GaAs*, выращенной из раствора-расплава *GaAs-Bi*, согласно которому висмут наблюдается в приповерхностной области *GaAs* глубиной в несколько десятков ангстрем в концентрациях, превышающих его предельную растворимость в *GaAs*. Предлагаемый в [1] механизм появления такой концентрации висмута предполагает захват этого элемента в концентрации, превышающей объемную равновесную, в процессе эпитаксиального роста слоя с последующим оттеснением *Bi* к границе раздела жидкое-твердое.

Однако такой механизм легко опровергается экспериментом в следующей его постановке. Профиль концентрации по глубине методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) (оже-спектрометр *LAS-2000* фирмы „Рибер“) измерялся на двух участках подложки: в том месте, где был выращен слой *GaAs*, и там, где не было контакта с расплавом. (Рост пленки *GaAs* (100) ориентации осуществлялся при 700 °С). В обоих случаях висмут обнаруживался, его распределение по глубине было одинаково, что хорошо видно на рис. 1. На поверхности твердой фазы концентрация висмута в обоих случаях находилась в пределах 11–13%, а ее понижение до предела обнаружения в оже-спектрометре происходило на глубине чуть более 1 нм. (Предел чувствительности по *Bi* был, по нашим оценкам, не хуже 1%). Висмут также обнаруживался на подложках не контактировавших с расплавом.

То, что висмут обнаруживается по данным оже-анализа на участках поверхности кристалла *GaAs*, не имевших контакта с жидкой фазой, свидетельствует, по-видимому, об его адсорбции из газовой фазы на поверхности выросшей пленки *GaAs* или другой поверхности *GaAs*, что, конечно же, не исключает его первичную адсорбцию из жидкой фазы в случае непосредственного контакта жидкое-твердое.

Появление элементов, находящихся в жидкой фазе, на поверхности подложек, их не содержащих, наблюдалось нами ранее и широко изучалось (см., например, [2–4]). Так, при изотермическом контак-

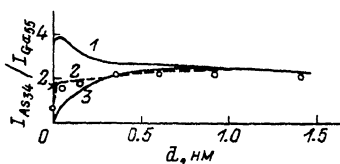
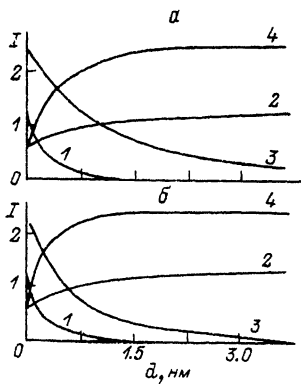


Рис. 1. Оже-профили распределения висмута (1), кислорода (3), галлия (2) и мышьяка (4) в приповерхностной области кристалла $GaAs$. а - поверхность пленки $GaAs$, выращенной из раствора $GaAs$ в висмуте; б - поверхность подложки $GaAs$, не контактировавшей с раствором-расплавом.

Рис. 2. Профили отношения интенсивностей низкоэнергетических пиков мышьяка и галлия, As (34 эВ), Ga (55 эВ), по глубине подложки $GaAs$. 1 - раствор $In-Ga-As$, 2 - раствор $GaAs$, 3 - раствор $Ga-Sb-As$. Кружки - раствор $Bi-Ga-As$ (пленка $GaAs$, профили которой изображены на рис. 1, а), крестик - соотношение I_{As34}/I_{Ga55} для поверхности пленки $GaAs$, выращенной из раствора в висмуте при $800^\circ C$.

те недосыщенной жидкой фазы $Ga-As$ и подложки GaP на последней обнаруживался мышьяк как в местах непосредственного контакта жидкое-твердое, так и вне его [3], а также на контрольных подложках GaP , расположенных в реакторе вдали от жидкой фазы. То же можно сказать о таких элементах как P , In и Sb при контакте $In-Ga-As-P/GaAs$, $In-Ga-As/GaAs$, $Ga-As-Sb/GaAs$ [3, 4]. Следует отметить, что примеси индий и сурьма обнаруживались нами методом ЭОС на поверхности арсенида галлия и других подложек, использовавшихся в опытах совместно с жидкими фазами, не содержащими эти элементы. Но при этом In или Sb находились в растворе-расплаве в предыдущем опыте. Таким образом, наблюдается „память“ системы на летучий элемент, присутствовавший в предыдущих опытах, путем адсорбции его следов поверхностью кристалла. Очевидно, именно по этой причине в [1] на поверхности $GaAs$ обнаруживали сурьму после отжига арсенида галлия в установке жидкофазной эпитаксии.

Эффект появления легколетучего элемента на первоначально чистой поверхности кристалла можно считать естественным, т.к. чистой

тая поверхность кристалла $GaAs$ легко адсорбирует имеющиеся в газовой фазе посторонние элементы: кислород, углерод (газовая фаза атмосферы комнаты), что хорошо известно, и как теперь ясно, и другие легколетучие элементы из газовой фазы реактора, к которым относится и висмут.

Теперь о толщине приповерхностного слоя, содержащего посторонний элемент. Как показывают наши предыдущие исследования по оже-профилированию приповерхностной области подложек после изотермического контакта с многокомпонентными жидкими фазами [2-4] и как видно из рис. 1, элементы, содержащиеся в жидкой фазе и отсутствовавшие в подложке, обнаруживались на толщинах не более 1-3 нм. Наблюдалась четкая корреляция падения интенсивности пика такого элемента и пика кислорода. То есть обнаруживаемый элемент находился внутри слоя естественного оксида, образовавшегося на образце в процессе его переноса из установки ЖФЭ в камеру оже-спектрометра. (Исключение составляет контакт $Al-Ga-As/GaAs$ и $Ga-Sb/InAs$, в процессе которого на поверхности подложки всегда образуется более толстый слой эпитаксиального происхождения. Подробно это освещено в [5, 6]). Толщина оксида на наших свежeverащенных образцах, по данным эллипсометрии, составляла не более 2 нм. Так как при образовании оксида происходит частичное перемешивание элементов в пределах его толщины, то о первоначальном концентрационном профиле тонкого адсорбционно-диффузионного слоя дополнительного элемента, по данным оже-профилирования, можно судить с известной осторожностью. Единственное, что можно определенно утверждать, это то, что его толщина не превышает толщину естественного оксида. Можно предположить, что из адсорбированного слоя в течение последующего отжига или остывания образца идет диффузия элемента на глубину нескольких монослоев в концентрациях, разрешенных величинами равновесной объемной растворимости.

На рис. 2 приведены профили распределения отношения низкоэнергетических оже-пиков мышьяка и галлия $I_{As_{34}}/I_{Ga_{55}}$ по глубине кристаллов $GaAs$ для случаев контакта подложки с разными жидкими фазами. Эти низкоэнергетические пики имеют малую глубину выхода оже-электронов (менее 0.6 нм), и их отношение отражает изменения в концентрации атомов галлия и мышьяка в приповерхностной области исследуемого образца. Пунктиром обозначено изменение соотношения этих пиков для контрольного образца - пленки $GaAs$, выращенной из раствора $GaAs-Ga$ (кривая 2). Как видно из рисунка, использование жидкой фазы, обогащенной индием, привело к росту этого соотношения (кривая 1), а наличие сурьмы в жидкой фазе имело обратный эффект (кривая 3) в сравнении с контрольным образцом. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что и индий и сурьма образуют твердые растворы замещения в тонком приповерхностном слое, который мы называем диффузионным [3]. Кружками на рис. 2 отмечены величины отношения тех же элементов для пленки $GaAs$, оже-профили которой представлены на рис. 1, а (крестиком на рис. 2 отмечено отношение $I_{As_{34}}/I_{Ga_{55}}$

на поверхности пленки $GaAs$, выращенной из раствора в висмуте при $800^{\circ}C$). Видно, что точки, характеризующие приповерхностную область образцов арсенида галлия, выращенного из висмута, пожатся близко к контрольному образцу, т.е. присутствие висмута на поверхности $GaAs$ не изменяет соотношения мышьяка к галлию, как это наблюдалось с участием жидких фаз, обогащенных индием или сурьмой. Этот факт свидетельствует в пользу отсутствия в приповерхностной области твердой фазы твердых растворов арсенида галлия с висмутом при концентрациях Bi , превышающих его объемную растворимость в $GaAs$, и подтверждает предположение об адсорбционной природе нахождения висмута на поверхности пленки $GaAs$, выращенной из висмутосодержащей жидкой фазы.

Таким образом, висмут и другие элементы, содержащиеся в жидкой фазе, попадают на поверхность кристалла в концентрациях, превышающих их равновесные объемные значения, путем их адсорбции этой поверхностью из жидкой и газовой фазы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А р и с т а р х о в а А.А., Б и р ю л и н Ю.Ф., В о л к о в С.С. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 19. С. 1794-1799.
- [2] Б о л х о в и т я н о в Ю.Б., В а у л и н Ю.Д., О л ь ш а н е ц к и й Б.З., С т е н и н С.И. // Поверхность. 1984. № 12. С. 68-71.
- [3] Б о л х о в и т я н о в Ю.Б., В а у л и н Ю.Д., О л ь ш а н е ц к и й Б.З., С т е н и н С.И. // Поверхность. 1985. № 9. С. 47-53.
- [4] В о л к х о в и т ы а н о в Yu.B., V a u l i n Yu.D., O l s h a n e t s k i i B.Z. // Phys. stat. solidi.(a). 1984. V. 84. P. K13-K16.
- [5] В о л к х о в и т ы а н о в Yu.B., В о л к х о в и т ы а н о в а R.I., V a u l i n Yu.D. et al. // J.Cryst. Growth. 1986. V. 78. P. 335-341.
- [6] Б о л х о в и т я н о в Ю.Б., Ю д а е в В.И. Начальные стадии формирования новой фазы при жидкофазной гетероэпитаксии соединений A^3B^5 . Новосибирск: СО АН СССР, 1986. 113 с.

Институт физики
полупроводников СО АН СССР,
Новосибирск

Поступило в Редакцию
7 июня 1989 г.