

И. Н. АРСЕНТЬЕВ, Е. С. КАЛЕВИЧ, С. Г. КОННИКОВ,
В. М. ЛАНТРАТОВ, Т. Б. ПОПОВА, В. К. ТИБИЛОВ, В. П. УЛИН
(Ленинград)

ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $A_{III}B_V$

Эффекты анизотропной сегрегации компонентов проявляются при росте кристаллов самых разнообразных веществ из растворов, расплавов и особенно отчетливо из газовой фазы. Тем не менее до последнего времени их исследование ограничивалось изучением ориентационных зависимостей коэффициентов межфазного распределения компонентов, имеющих ограниченную растворимость в кристалле (примесей). Однако то обстоятельство, что атомы примесей являются одновременно дефектами решетки кристалла, заметно усложняет их поведение в процессе кристаллизации вещества-растворителя, при этом не всегда оказывается возможной однозначная трактовка полученных в эксперименте результатов.

Поэтому можно ожидать, что более определенную информацию о механизмах неравновесной сегрегации дадут исследования в системах с непрерывным рядом твердых растворов, образованных однотипными в кристаллохимическом отношении компонентами, для которых заметно упрощается интерпретация ориентационных зависимостей состава в пирамидах роста кристалла и появляется возможность проведения в ряде случаев их количественного термодинамического анализа.

Известно, что процессы самодиффузии в соединениях $A_{III}B_V$ характеризуются столь высокими значениями энергии активации, что для любых реальных скоростей нормального роста эпитаксиальных слоев (V_p) практически всегда выполняется неравенство $V_p \gg V_D = D/d$, где D — коэффициент самодиффузии элементов III и V групп, d — межплоскостное расстояние в направлении роста грани [1]. Такое соотношение скоростей обеспечивает в случае твердых растворов «замораживание» в объеме закристаллизовавшегося эпитаксиального слоя составов, соответствующих коэффициентам распределения компонентов между мономолекулярным поверхностным слоем кристалла и примыкающей к фронту кристаллизации частью объема исходной фазы. Следовательно, экспериментально наблюдаемые величины коэффициентов межфазного распределения компонентов связаны с кристаллографической ориентацией ростовой поверхности и с характером существующего в процессе роста грани адсорбционного слоя, образованного компонентами исходной фазы.

О связи анизотропии сегрегационных явлений с отсутствием объемно-поверхностного равновесия твердых растворов в процессе их кристаллизации сообщалось в [2, 3]. Однако количество работ, в которых использовались бы представления о поверхностной сегрегации для объяснения особенностей межфазного распределения компонентов (в частности, легирующих примесей), пока невелико.

Равновесное распределение компонентов в реальном кристалле невозможно описать, оперируя лишь его объемными характеристиками (координационные числа, энергия связей, параметры взаимодействия), поскольку нельзя пренебречь адсорбцией компонентов из среды, окружающей растущий кристалл, реконструкцией поверхностей граней и существованием на них элементарных ступеней и макроступеней. Те же причины затрудняют однозначную интерпретацию наблюдаемой анизотропии состава растущего кристалла.

В настоящей работе предпринята попытка применить наиболее общие положения теории поверхностных явлений в растворах к описанию сегрегационных процессов на поверхностях граней кристаллов твердых растворов с учетом особенностей их реальной структуры.

Решение задачи о равновесной форме бесконечной поверхности кристалла показывает [4], что такая поверхность может быть оформлена макроскопическими ступенями, образующими на ней те же ребра и угловые точки, что и грани ограниченного кристалла равновесной формы, либо в случае отсутствия взаимодействия существующих на ней элементарных ступеней остается макроскопически плоской. Следовательно, при $T > 0$ (когда ребра выпуклых двухгранных углов и вершины размыты) независимо от характера макроструктуры равновесную поверхность произвольно выбранной грани полуграниченного кристалла можно представить как совокупность плотноупакованных участков и ограничивающих их элементарных ступеней, плотность изломов которых зависит от конфигурации и температуры. Тогда, учитывая соответствующие различия в энергетических состояниях «молекул» (элементов структуры кристалла), существующих в его поверхностном слое, будем рассматривать в общем случае такой слой как многофазный. Каждую поверхностную фазу можно характеризовать величинами избыточной по отношению к фазу свободной энергии (поверхностной, краевой или угловой) и связанного с ней натяжения (поверхностного — σ , линейного — ψ или углового — ϵ). Удельные свободные энергии поверхностных фаз эквивалентны работам внешних сил, необходимых для перевода соответственно n_0^σ , n_0^ψ или n_0^ϵ «молекул» из состояния в объеме кристалла в состояния, отвечающие положениям на плотноупакованных поверхностях, плотноупакованных ступенях или изломах. Здесь

$$n_0^\sigma = N_A/\omega = \sum_i n_{0i}^\sigma, \quad n_0^\psi = N_A/\lambda = \sum_i n_{0i}^\psi, \quad n_0^\epsilon = N_A = \sum_i n_{0i}^\epsilon,$$

где N_A — число Авогадро, ω — молярная поверхность плотноупакованной грани, λ — молярная длина плотноупакованной ступени; $n_{0i} = n_0 x_i$, где x_i — мольная доля i -го компонента в соответствующей фазе равновесного состава.

Величина натяжения поверхностной фазы может быть определена при этом как та часть энергии, затрачиваемой на разрыв связей при объемно-поверхностном переходе в ее состав n_0 -го числа «молекул», которая остается нескомпенсированной в результате последующего протекания самосогласованных процессов адсорбции частиц контактирующей с кристаллом фазы, реконструкции и релаксации его поверхностного слоя. Причем в модели, не учитывающей возможное повышение концентраций вакансий или междоузельных атомов в поверхностных слоях, равновесных по объему, величины свободных энергий и натяжений поверхностных фаз однокомпонентного кристалла совпадают. Условия внутреннего равновесия рассматриваемых фаз можно представить в соответствии с [5] следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} -S^\sigma dT + V^\sigma dP - \sum m_i^\sigma d\mu_i = \Omega d\sigma, \\ -S^\psi dT + V^\psi dP - \sum m_i^\psi d\mu_i = L d\psi, \\ -S^\epsilon dT + V^\epsilon dP - \sum m_i^\epsilon d\mu_i = \sum m_i^\epsilon d\epsilon. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь Ω — площадь поверхности плотноупакованной грани, L — длина плотноупакованной ступени, m — число молей.

Аналогично для объемных фаз (твердой α и жидкой или паровой β)

$$\begin{cases} -S^\alpha dT + V^\alpha dP - \sum m_i^\alpha d\mu_i = 0, \\ -S^\beta dT + V^\beta dP - \sum m_i^\beta d\mu_i = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Системы независимых уравнений (1) и (2) полностью описывают равновесие многокомпонентного кристалла со средой его существования. Отсюда видно, что введение в качестве новых переменных состояния σ , ψ , ε не меняет вариантности исследуемой системы и приводимое здесь деление поверхностного слоя кристалла на отдельные фазы не противоречит правилу фаз.

Используя дифференциальные соотношения (1), можно [6] вывести уравнения концентрационных зависимостей химических потенциалов компонентов в поверхностных фазах твердого раствора. Если для рассматриваемых здесь одно- и двумерных фаз выполняется правило Вегарда, то

$$\begin{cases} \mu_i^\sigma = \mu_i^0 - (\sigma - \sigma_i) \omega_i + RT \ln \gamma_i^\sigma x_i^\sigma, \\ \mu_i^\psi = \mu_i^0 - (\psi - \psi_i) \lambda_i + RT \ln \gamma_i^\psi x_i^\psi, \\ \mu_i^\varepsilon = \mu_i^0 - (\varepsilon - \varepsilon_i) + RT \ln \gamma_i^\varepsilon x_i^\varepsilon, \end{cases} \quad (3)$$

где x_i^σ , x_i^ψ , x_i^ε — концентрации i -го компонента в соответствующих поверхностных фазах; γ — коэффициенты активности; σ , ψ , ε — поверхностное, линейное и угловое натяжения твердого раствора; σ_i , ψ_i , ε_i — соответствующие свободные энергии поверхности кристалла чистого i -го компонента.

Для компонентов в объеме твердого раствора справедливо соотношение

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i^\alpha x_i^\alpha. \quad (4)$$

Из сравнения (3) и (4) видно, что в условиях равновесия, когда $\mu_i^\alpha = \mu_i^\sigma = \mu_i^\psi = \mu_i^\varepsilon$, $x_i^\alpha \neq x_i^\sigma \neq x_i^\psi \neq x_i^\varepsilon$, составы твердого раствора в объеме кристалла, на поверхности плотноупакованных граней, торцах элементарных ступеней и в изломах ступеней в общем случае неодинаковы. Если твердый раствор на поверхности и в объеме близок к идеальному, то анизотропия равновесных поверхностных составов обусловлена в основном анизотропией зависимостей $[\omega\sigma(x)]^{(hkl)}$, $[\lambda\psi(x)]_n^{(hkl)}$, $\varepsilon(x)^{(hkl)}$ (\mathbf{n} — направление нормали к ступени).

Анизотропия молярной работы образования положений полукристалла ε может быть связана, во-первых, с полярностью кристаллов $A_{III}B_V$ и, во-вторых, с анизотропным характером взаимодействия молекул на изломах друг с другом и с частицами адсорбционного слоя. Заметим, что входящие в уравнения (3) величины σ_i , ψ_i , ε_i можно считать постоянными при неизменной температуре и совпадающими с соответствующими свободными энергиями чистого i -го компонента лишь тогда, когда средой существования твердого раствора является вакуум или пар собственных недиссоциированных молекул, а также, если состав, степень адсорбционного покрытия и взаимодействие между молекулами адсорбата не зависят от состава твердого раствора. Последняя ситуация тождественна возникающей при адсорбции компонентов газового или жидкого раствора на поверхности твердого нерастворимого адсорбента, при которой, как показано в [6], в изотермических условиях сохраняется тот же вид зависимости, связывающей x_i^σ и x_i^α , что и для систем с общим для обеих объемных фаз пограничным слоем. В общем же случае, когда с изменением состава твердого раствора изменяется и состав покрывающих его грани адсорбционных слоев, величины σ_i , ψ_i и ε_i в уравнениях (3) можно интерпретировать как приведенные значения избыточных свободных энергий поверхностных фаз чистого i -го компонента, которыми те обладали бы при таких же условиях адсорбции, что и на поверхности твердого раствора заданного состава.

Из (3) и (4) следует, что в случае бинарных твердых растворов

$$x_1^\sigma \gamma_1^\sigma / (x_2^\sigma \gamma_2^\sigma)^{\omega_1/\omega_2} = x_1^\alpha \gamma_1^\alpha / (x_2^\alpha \gamma_2^\alpha)^{\omega_1/\omega_2} \exp \left[\frac{(\sigma_2 - \sigma_1) \omega_1}{RT} \right]. \quad (5)$$

Аналогичные выражения можно записать для равновесных составов других поверхностных фаз, заменяя соответственно σ на ψ или ϵ , а ω на λ или 1.

Поскольку для квазибинарных растворов $A_{III}B_V$ отношения $\omega_1/\omega_2 = a_1^2/a_2^2$ и $\lambda_1/\lambda_2 = a_1/a_2$ (a — параметр решетки) близки к 1, полученные уравнения можно упростить. В этом случае (5) примет вид

$$\frac{x_1^\sigma \gamma_1^\sigma}{x_2^\sigma \gamma_2^\sigma} = \frac{x_1^\alpha \gamma_1^\alpha}{x_2^\alpha \gamma_2^\alpha} \exp \left[\frac{(\sigma_2 - \sigma_1) \omega}{RT} \right], \quad (6)$$

где ω — молярная поверхность плотноупакованной грани твердого раствора.

Из (6) видно, что равновесные составы поверхностных фаз отличаются от объемных равновесных составов в сторону больших концентраций компонента, обладающего меньшей поверхностной энергией, т. е., как правило, меньшей энергией решетки.

Появление адсорбционных покрытий и реконструкция поверхностных слоев кристаллов твердого раствора в общем случае должны приводить к уменьшению $|\sigma_2 - \sigma_1|$, а следовательно, и $\Delta x = |x^\sigma - x^\alpha|$, так как в соответствии с правилом Полинга изменение энергий адсорбции в ряду однотипных адсорбентов симбатно изменению энергий их решеток.

Получение образцов и методика эксперимента. Анизотропия сегрегационных процессов исследовалась на эпитаксиальных слоях твердых растворов $A_{III}B_V$, выращенных одновременно на отдельных различных образом ориентированных подложках из единой исходной фазы. Кроме того, образцы твердых растворов, имеющие области, образованные пирамидами роста различных граней, были получены методами селективной эпитаксии при заращивании канавок, выявившихся при травлении в окнах маскированных SiO_2 подложек (100) и (111) A и B , а также в результате спонтанной переогранки в процессе кристаллизации эпитаксиального слоя в окнах.

Эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (на GaAs), $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ (на GaAs и $\text{GaP}_y\text{As}_{1-y}$), $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ (на InP) были получены жидкостной эпитаксией, а слои $\text{GaP}_y\text{As}_{1-y}$ выращивались методом химических транспортных реакций в системе $(\text{GaP}-\text{HCl}-\text{H}_2) - (\text{GaAs}-\text{HCl}-\text{H}_2)$ на подложках GaAs.

Состав эпитаксиальных слоев определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализа на установках JXA-5A и «Самебах». При определении концентрации компонентов по измеренным относительным интенсивностям рентгеновского излучения вводились поправки на атомный номер, поглощение и вторичную флуоресценцию методом построения теоретических калибровочных кривых и методом последовательных приближений. Особенности количественного анализа четверной системы $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_y\text{As}_{1-y}$, величины точности и локальности анализа описаны в статье [7]. Системы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaP}_y\text{As}_{1-y}$ можно рассматривать как частные случаи четверной системы при $y = 0,1$; $x = 1$. Поведение Al при анализе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ аналогично поведению P в $\text{GaP}_y\text{As}_{1-y}$.

В данной работе основной интерес представляло определение разницы в составе слоев или их отдельных областей. Эту разницу можно представить в виде

$$\Delta C^A = C_1^A - C_2^A = K_1^A P(Z, X, \Phi) - K_2^A P(Z, X, \Phi) = \Delta K^A P(Z, X, \Phi),$$

где C_1^A, C_2^A — концентрации; K_1^A, K_2^A — относительные интенсивности излучения элемента A ; $P(Z, X, \Phi)$ — суммарная поправка количественного анализа, одинаковая для твердых растворов близкого состава. Таким образом, ошибка в определении ΔC^A вызвана ошибкой в измерении ΔK^A , которая является случайной и определяется в основном статистикой счета

Таблица 1

Вещество	Аналитическая линия	E_0	K	σ^K	σ^K/K
GaAs	Ga(K_α)	20	0,542	0,0065	0,012
	As(K_α)		0,498	0,0060	0,012
InP	In(L_α)	20	0,721	0,0036	0,005
	P(K_α)		0,164	0,0025	0,015
Ga _{0,2} In _{0,8} As _{0,7} P _{0,3}	Ga(K_α)	20	0,103	0,0014	0,014
	As(K_α)		0,318	0,0041	0,013
	In(L_α)		0,497	0,0025	0,005
	P(K_α)		0,036	0,0006	0,017
Al _{0,16} Ga _{0,84} As	Al(K_α)	10	0,04	0,0004	0,010

рентгеновских кваэтов. Необходимо показать, что измеренная разница ΔK^A обусловлена разницей в составе областей, а не случайной ошибкой измерения. В теорию ошибок вводится величина $t_{\text{расч}} = \Delta K^A / \sigma^K \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}$, где σ^K — среднеквадратичная ошибка определения K^A ; n_1, n_2 — числа измерений сравниваемых величин. Расчетная величина $t_{\text{расч}}$ сравнивается с табличной, зависящей от необходимой доверительной вероятности. При выбранной нами доверительной вероятности 0,95 $t_{\text{табл}} = 1,96$. При $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$ разница ΔK^A не является случайной. Число измерений n_1, n_2 выбиралось обычно равным 5—10. Если при данном числе измерений величина $t_{\text{расч}}$ получалась близкой к $t_{\text{табл}}$, проводились дополнительные измерения. При увеличении числа измерений среднеквадратичная ошибка среднего уменьшалась, следовательно, увеличивалась $t_{\text{расч}}$, что позволяло более надежно интерпретировать результаты. Значения K^A, σ^K и σ^K/K для нескольких соединений и твердых растворов представлены в табл. 1.

В ряде случаев состав эпитаксиальных слоев у поверхности определялся фотолюминесцентным методом по зависимости ширины запрещенной зоны (E_g) от состава. Такие зависимости для ряда твердых растворов $A_{III}B_V$ были получены ранее [8] при сравнении данных фотолюминесценции и микроанализа специально приготовленных однородных планарных эпитаксиальных слоев. Преимуществом определения разности ΔC по зависимости $E_g = f(C)$ является существенное уменьшение случайных ошибок, присущих рентгеноспектральному методу. Абсолютная точность определения состава, связанная с наличием систематических ошибок, одинакова для обоих методов и определяется точностью введения поправок в рентгеновском микроанализаторе.

На основании экспериментальных данных о зависимости состава твердого раствора и его анизотропии от параметров кристаллизации предпринята попытка выявить неравновесные стадии массообмена в процессе формирования состава поверхностного слоя растущего кристалла до его перехода в объем твердой фазы. Кроме того, проведен сравнительный анализ особенностей проявления наблюдаемых ориентационных зависимостей составов твердых растворов $A_{III}B_V$ в различных системах.

Результаты и их обсуждение. На эпитаксиальных слоях GaP_xAs_{1-x} изучалось изменение концентрации GaP в пирамидах роста граней (100), (111) A и B, (311) A и B, (110) в зависимости от состава и пересыщения паровой фазы, угла и направления разориентации исходных подложек GaAs. Установлено, что в условиях постоянства температуры эпитаксиального выращивания, а также соотношения концентрации фосфора и мышьяка в паровой фазе изменение ее пересыщения за счет варьирования перепада температур между источниками и подложками в интервале $\Delta T = (30-90)^\circ$ практически не приводит к изменению составов твердых

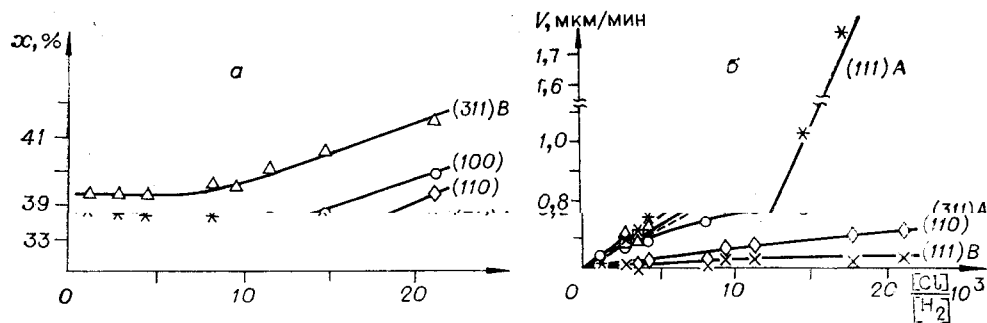


Рис. 1. Зависимости составов эпитаксиальных слоев $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ указанных ориентаций (а) и скоростей их роста (для $0,2 < x < 0,5$) (б) от содержания хлоридов в паровой фазе ($T=750^\circ\text{C}$).

растворов. Показано также, что изменение абсолютных значений давлений компонентов исходной фазы при сохранении ее начального пересыщения и соотношения фосфора с мышьяком обуславливает неоднозначное изменение концентраций компонентов в эпитаксиальных слоях различных ориентаций, причем эти изменения не коррелируют с величинами и анизотропией скоростей роста соответствующих граней (рис. 1, а, б). В случае разориентации исходных подложек в сторону ближайших к ним граней (100), (110), (111) А и В на углы до 3° при отсутствии переогранки выращенных на них эпитаксиальных слоев либо не происходило заметных изменений составов по сравнению с исходной ориентацией, либо наблюдалось монотонное их изменение с увеличением угла разориентации (табл. 2). При этом важно отметить, что кристаллизация $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ на таких поверхностях протекала по слоевому механизму, на что, в частности, указывают повышение скорости эпитаксиального осаждения твердого раствора с возрастанием угла разориентации и появление в ее направлении характерной волнистости ростовой поверхности.

Условия образования эпитаксиальных слоев в обсуждаемых экспериментах соответствовали области кинетических режимов кристаллизации, о чем свидетельствуют выраженная анизотропия скорости роста $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ и независимость ее для всех габитусных граней от их линейных размеров (селективная эпитаксия). В таких условиях составы образующегося твердого раствора непосредственно определяются соотноше-

Таблица 2

	(110)/ φ° (100)			(100)/ φ° (110)		
φ°	0,5	1	2	3	2	3
$\Delta\bar{h\nu}$, мэВ	3,5	9	16	23	5	12
$\Delta\bar{x}$, %	0,3	0,7	1,2	1,8	0,4	0,9
$\bar{x}(hkl)$, %	36—40			40—43		
$\varphi(hkl)/V(hkl)$				1,5		1,7

нием результирующих скоростей, элементарных стадий перехода компонентов в кристаллическую решетку в позиции, соответствующие поверхностным фазам. Следовательно, по мере увеличения пересыщения исходной фазы состав эпитаксиальных слоев может изменяться в зависимости от соотношения между скоростями нормального и тангенциального роста, с одной стороны, и скоростями непосредственного обмена между различными участками поверхностного слоя и средой — с другой, начиная от x^a , x^b или x^c .

Используя уравнение баланса химических потенциалов, можно найти формальную связь между пересыщением и составом бинарного твердого раствора:

$$\mu_i + \Delta G_i = \sum_j \nu_j \mu_j, \quad (7)$$

где индексы i и j относятся соответственно к компонентам твердой фазы и среды, кристаллизации; ΔG — молярная избыточная энергия пересыщения. Из (6) и (7) следует, что

$$\frac{x_1^\sigma \nu_1^\sigma}{x_2^\sigma \nu_2^\sigma} = \frac{K_1^0 \prod_{j_1} C_{j_1}^{\nu_{j_1}}}{K_2^0 \prod_{j_2} C_{j_2}^{\nu_{j_2}}} \beta_2 \exp \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) \omega}{RT}. \quad (8)$$

Здесь $\beta_i = \exp \Delta G_i / RT$ — степень пересыщения по i -му компоненту; C_{j_i} — концентрации компонентов исходной фазы, участвующих в реакции образования i -го компонента; K_i^0 — константа равновесия этой реакции; ν_{j_i} — стехиометрические коэффициенты.

β_1 и β_2 связаны между собой через кинетические постоянные лимитирующих стадий массообмена поверхностных фаз твердого раствора со средой, однако в предельных случаях, отвечающих возможным состояниям их метастабильного равновесия, эта связь может быть найдена с помощью термодинамического анализа.

Используя подход, примененный к описанию частичных равновесий в бинарных двухфазных системах [9] для общего случая метастабильного равновесия бинарных растворов в системах с химическим превращением, можно показать, что если фазовая граница неподвижна, то пересыщение по обоим компонентам оказывается одинаковым и в соответствии с (8) перестает непосредственно влиять на состав твердого раствора. Состояние метастабильного равновесия в процессах слоевого роста кристаллов может установиться между застроенными участками плотноупакованной поверхности, имеющими возможность обмениваться со средой в промежутках между последовательным прохождением ступеней. В этом случае x будет определяться соотношением концентраций компонентов исходной фазы, содержащих элементы, взаимозамещающие друг друга в решетке твердого раствора, и величиной $(\sigma_2 - \sigma_1)$, соответствующей фактическим условиям существования растущей поверхности.

Такое предположение подтверждается перечисленными выше экспериментальными результатами. При этом монотонный характер изменения составов эпитаксиальных слоев (110)/(100) и (100)/(110) $\text{GaP}_2\text{As}_{1-x}$ с увеличением угла разориентации (см. табл. 2) можно объяснить возрастающей незавершенностью массообмена между средой и переходящим в объем кристалла твердым раствором по мере уменьшения расстояния между движущимися ступенями и соответственно времени экспозиции застроенных участков поверхностного слоя растущей грани. Вследствие этого состав твердого раствора меняется от x^a к x^b или x^c . Результаты исследования анизотропии межфазного распределения компонентов в процессе кристаллизации могут служить также источником информации о характере адсорбции на реальных поверхностях растущих граней. Прак-

тическое постоянство концентраций GaP в эпитаксиальных слоях (111)A и B GaP_xAs_{1-x}, выращиваемых в широком интервале изменений парциальных давлений компонентов паровой фазы $[Si]/[H_2] = 1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ (см. рис. 1), можно связывать с неизменностью эффективной разницы ($\sigma_{GaAs} - \sigma_{GaP}$), которая, в свою очередь, возможна лишь в случае слабой зависимости от состава паровой фазы составов и плотностей адсорбционных покрытий рассматриваемых граней. Этот вывод согласуется с результатами теоретического анализа адсорбции на GaAs (111) A и B [10]. Наблюдаемое вместе с тем возрастание x в слоях GaP_xAs_{1-x} (100), (110) и (311) A и B свидетельствует о заметном повышении степени адсорбционных покрытий этих поверхностей, начиная с $[Si]/[H_2] \approx 5 \cdot 10^{-3}$.

Процессы жидкостной эпитаксии по сравнению с газофазными протекают в условиях более интенсивного обмена кристалла со средой и характеризуются существенно меньшими пересыщениями, необходимыми для роста кристалла при тех же скоростях осаждения. Поэтому не будет грубым приближением считать, что рост, по крайней мере, изопериодических подложке эпитаксиальных слоев A_{III}B_V из растворов-расплавов происходит в условиях полного равновесия поверхностного слоя растущей грани с прилегающим к ней объемом расплава. В табл. 3 приведены значения абсолютных разностей составов твердых растворов в пирамидах роста граней микрокристаллов (рис. 2). Из этих данных видно, что компоненты, повышающие в твердом растворе энергию решетки и соответственно энергию межфазной границы, обладают максимальными коэффициентами распределения на поверхностях (100). Этот факт дает основание предполагать, что составы твердых растворов в эпитаксиальных слоях (100) наиболее близки к x^a , определяемым равновесными диаграммами состояний. Сравнивая экспериментально наблюдаемые величины ориентационных различий составов эпитаксиальных слоев твердых растворов в различных системах A_{III}B_V, необходимо иметь в виду, что они отражают не только специфику условий поверхностного равновесия фаз, но и тенденцию к сохранению твердым раствором в процессе кристаллизации параметра решетки, задаваемого подложкой. Эта тен-

Таблица 3

	Ga _{1-x} Al _x As	In _{1-x} Ga _x P	In _{1-x} Ga _x As	In _{1-x} Ga _x PAs _{1-y}
$(h_1k_1l_1) - (h_2k_2l_2)$	(100) - (111)A	(100) - (111)A (111)B	(100) - (111)B (111)A	(100) - (111)B (311)B
$\Delta x, \%$	2,7 ± 0,6	5,3 ± 0,4	1,3 ± 0,6	3,3 ± 0,4
$x(h_1k_1l_1)$	0,44 - 0,47	0,66 - 0,68	0,46 - 0,47	0,22 - 0,25
Δy				
$y(h_1k_1l_1)$			1,8 ± 0,3	6,4 ± 0,4
				0,33 - 0,37

* Данные ФЛ.

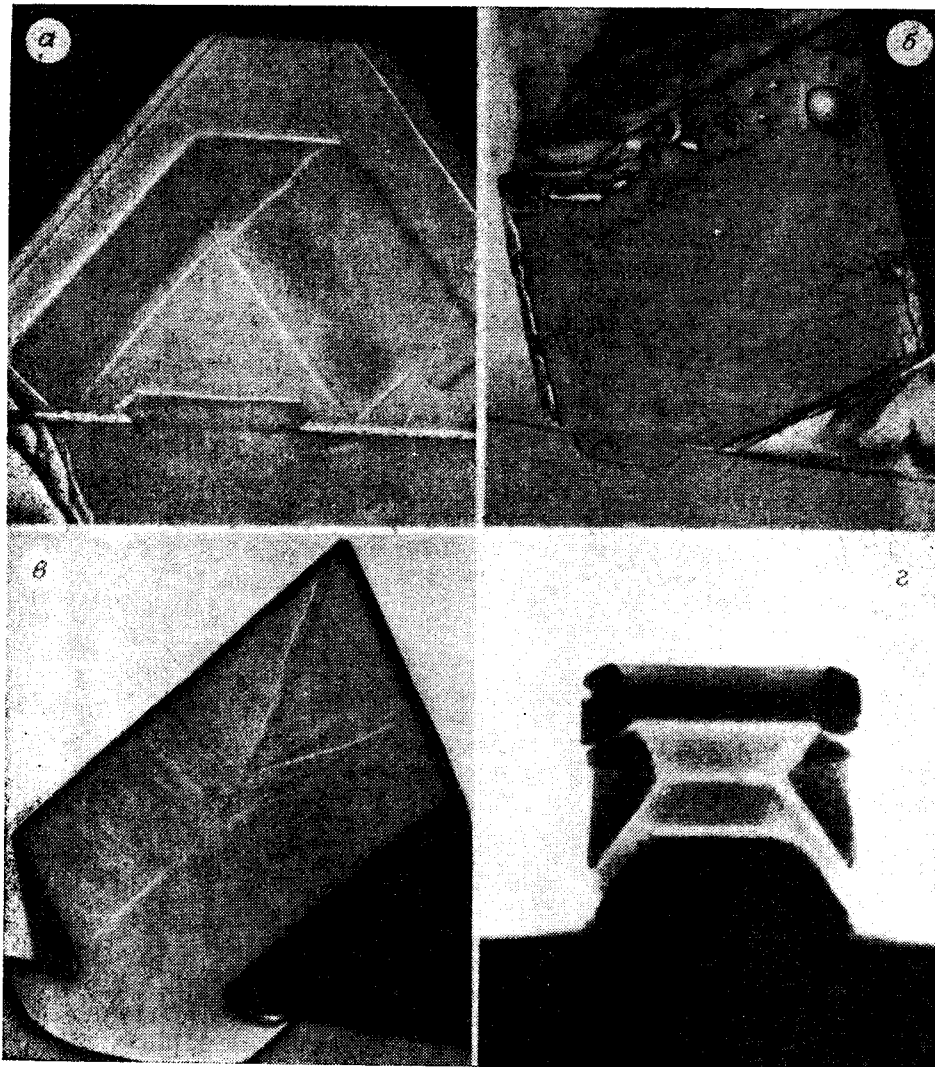
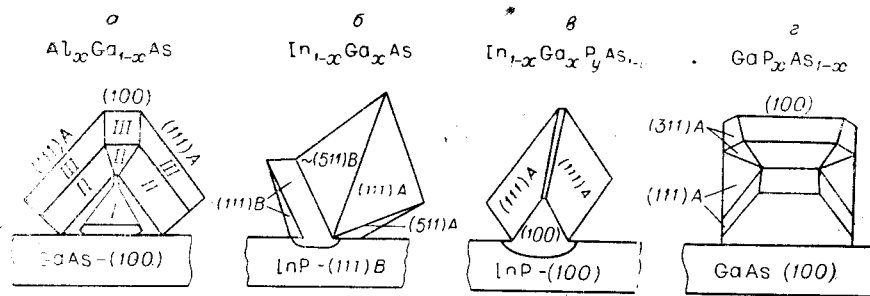


Рис. 2. Фотографии сколов гетероструктур, полученных в результате спонтанной переогранки эпитаксиальных слоев, выращенных на маскированных SiO_2 подложках GaAs и InP (100) (а, в, г) и (111) В (б) с окнами, ориентированными по поверхности в направлениях $\langle 011 \rangle$.

денция усиливается, как показано в [11], по мере возрастания теплоты смещения образующих твердый раствор компонентов.

Оценим теперь влияние отклонения от идеальности твердого раствора на величину различия его поверхностного и однозначно задаваемого составом исходной фазы равновесного объемных составов для случая, когда фактическая концентрация в объеме равна концентрации в поверхностном слое. Тогда в приближении регулярных растворов

$$RT \ln \gamma_i^\sigma = W (1 - m + m_i)^\sigma (1 - x_i^\sigma)^2,$$

где W — параметр взаимодействия; m — доля объемного координационного числа (в расчете на молекулу компонента твердого раствора), приходящаяся на оборванные или адсорбционные связи; m_i — эффективная часть координационного числа поверхностной молекулы, обусловленная адсорбцией и реконструкцией поверхностного слоя:

$$m_i \approx m \frac{\sum_j \Theta_{ij} E_{ij}^a + E_i^p}{\sigma_i^0}$$

(E_{ij}^a — энергия адсорбционной связи, Θ_{ij} — степень адсорбционного покрытия, E_i^p — вклад в энергию реконструкции поверхности молекул i -го компонента, σ_i^0 — свободная поверхностная энергия нереконструированной грани кристалла чистого i -го компонента на границе с вакуумом в расчете на одну молекулу).

Ограничиваясь целями качественного анализа явлений, будем считать, что $\Theta_{ij} = \Theta_{ji}$, E_{ij}^a и $E_i^p \propto \sigma_i^0$, т. е. $m_1 = m_2 = m'$, а так как $\sigma = \sum_i x_i \sigma_i^0 - \sum_{i,j} x_i \Theta_{ji} E_{ij}^a - \sum_i x_i E_i^p$, то

$$m - m' = m\sigma/\sigma^0$$

и

$$RT \ln \gamma_i^\sigma = W \left(1 - m \frac{\sigma}{\sigma^0}\right) (1 - x_i^\sigma)^2, \quad (9)$$

где σ и σ^0 относятся к поверхности твердого раствора в среде и на границе с вакуумом.

Теперь от уравнения (6) нетрудно перейти к выражению для разности

$$x_1^\sigma - x_1^\alpha = \Delta x \simeq \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)\omega + Wm \frac{\sigma}{\sigma^0} (1 - 2x_1^\alpha)}{RT - 2W \left(1 - m \frac{\sigma}{\sigma^0}\right) x_1^\alpha (1 - x_1^\alpha)} x_1^\alpha (1 - x_1^\alpha), \quad (10)$$

откуда видно, что при $W > 0$ увеличение W приводит при прочих равных условиях к увеличению Δx , которое может быть весьма существенным для таких твердых растворов, как $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($W \approx 4$ Ккал/моль), $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ ($W \approx 4,5$). В той же мере должна усиливаться и анизотропия составов эпитаксиальных слоев. Найдём теперь величину изменения изобарно-изотермического потенциала δG системы исходная фаза — эпитаксиальный слой бинарного твердого раствора в случае отклонения состава последнего на δx от величины, определяемой условиями поверхностного равновесия фаз x_0^σ . Согласно [11]

$$\delta G \simeq \frac{1}{2} \frac{d^2 G^s}{dx^2} \delta x^2. \quad (11)$$

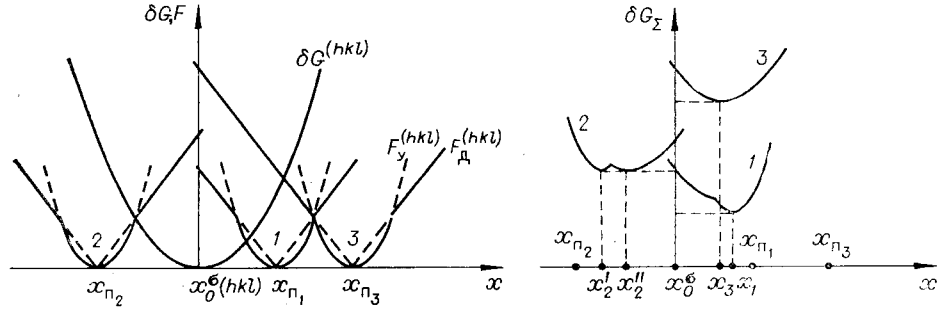


Рис. 3. Изменение полной свободной энергии системы при кристаллизации эпитаксиального слоя бинарного твердого раствора на подложках, не совпадающих по параметрам решеток с решеткой ненапряженного твердого раствора, равновесного к среде в поверхностном слое грани данной ориентации (hkl) .

Здесь $G^s = x_1^\sigma \mu_1^\sigma + (1 - x_1^\sigma) \mu_2^\sigma$. Подстановка в эти уравнения (3) и (9) приводит к

$$\delta G \approx \sigma x^2 \left[\frac{RT}{2x_0^\sigma (1 - x_0^\sigma)} - W \left(1 - m \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) - \frac{1}{2} \frac{d^2 \sigma}{dx^2} \Big|_{x_1^\sigma = x_0^\sigma} \omega \right] \quad (12)$$

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{dx^2} \approx -RT \left[\frac{\frac{(\sigma_2 - \sigma_1) \omega}{RT}}{1 - \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) \omega}{RT} x} \right] \right. \text{при } W = 0 \text{ и возрастает с увеличением}$$

W). Состав кристаллизующегося на подложке твердого раствора определяется условием

$$\delta G_z = \delta G + F_y + F_d = \min, \quad (13)$$

где F_y — энергия упругой деформации эпитаксиального слоя, F_d — энергия дислокаций несоответствия. Причем F_y пропорциональна $(x - x_n)^2$, а $F_d \propto |x - x_n|$, где x_n — состав ненапряженного слоя твердого раствора, когерентного подложке. Условию (13) можно дать наглядную графическую иллюстрацию (рис. 3).

Из такого рассмотрения следует, что эпитаксиальный рост на подложках, не совпадающих по параметру решетки с $x_0^\sigma (hkl)$, может начаться лишь при некотором конечном пересыщении исходной фазы, зависящем от величины $(x_n - x_0^\sigma)$, а также от кристаллографической ориентации растущего слоя. Теми же параметрами определяются и составы кристаллизующихся эпитаксиальных слоев, которые могут быть близки к x_n при достаточно малых $(x_n - x_0^\sigma)$, когда $F_y > F_d$, и приближаются к x_0^σ при $F_d > F_y$. Кроме того, приведенная здесь качественная трактовка процессов формирования состава эпитаксиальных слоев допускает скачкообразный переход от $x \approx x_n$ до $x \approx x_0^\sigma$ («срыв» состава) в процессе увеличения толщины слоя твердого раствора.

Таким образом, в рамках развиваемых в работе качественных представлений находят объяснение следующие экспериментальные факты:

1) анизотропия коэффициентов сегрегации компонентов твердых растворов;

2) несовпадение по составу исходной фазы областей стабилизации состава эпитаксиальных твердых растворов на подложках с одним параметром решетки, но с различной ориентацией [12, 13];

3) различие между наклоном кривых солидуса для твердых растворов в эпитаксиальных слоях полярных ориентаций $((111) A$ и $B \text{ In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$

[14]), обладающих одинаковыми значениями упругих постоянных решетки в плоскости слоя;

4) отсутствие гомогенности эпитаксиальных слоев $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ в условиях нарушения морфологической стабильности поверхности растущих граней [15, 16];

5) замедление и прекращение роста эпитаксиальных слоев при фактическом увеличении пересыщения паровой фазы, но одновременном увеличении $|x_{\text{п}} - x_0^g|$ [16];

6) «срыв» состава твердого раствора с увеличением толщины эпитаксиального слоя [16].

Появление в системах с четверными твердыми растворами дополнительных степеней свободы изменения состава твердой фазы в процессе кристаллизации должно обуславливать еще большую взаимосвязанность проявлений эффектов анизотропии коэффициентов межфазного распределения и стабилизирующего влияния подложки. Например, более выраженная анизотропия составов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ по фосфору и мышьяку, нежели по индию и галлию (см. табл. 2), может объясняться стремлением системы (исходная фаза — эпитаксиальный слой четверного раствора — подложка) обеспечить одновременный минимум своей химической и механической свободной энергии путем перераспределения компонентов, наименьшим образом изменяющих параметры решетки твердого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972.
2. Чернов А. А. Рост кристаллов.— Изв. АН СССР, 1961, т. 3, с. 52.
3. Воронков В. В. и др. Зависимость эффективных коэффициентов распределения примесей от скорости выращивания монокристалла.— Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 12, с. 2139.
4. Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов.— УФН, 1964, т. 73, вып. 2.
5. Defay R., Prigogine I. Tention Superficielle et Adsorption.— Liège, Desoer., 1951.
6. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
7. Берг Н. А. и др. Твердые растворы GaInAsP, изопериодические с InP.— Автоматрия, 1980, № 6.
8. Алферов Ж. И. и др. Исследование зависимости от состава люминесцентных свойств твердых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ *n*- и *p*-типа.— ФТП, 1972, т. 6, № 10.
9. Анткаръ И. Л., Каменецкая Д. О.— Физика металлов и металловедение, 1962, т. 14, вып. 3, с. 358.
10. Chernov A. A. Theoretical Analysis of Equilibrium Adsorption Layers in CVD Systems (Si—H—Cl, Ga—As—H—Cl).— J. Crystal Growth, 1978, vol. 45, p. 73—81.
11. Воронков В. В. и др. Эффект стабилизации состава в эпитаксиальном слое твердого раствора.— Кристаллография, 1977, т. 22, вып. 2.
12. Antypes G. A., Shen L. Y. Orientation Dependence of the Incorporation of GaAs and Zn During LPE of InGaAsP Alloys.— In: Proc. 6-th Int. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds. Int. Phys. Conf. Ser. N 336. L., 1977, ch. 2, p. 96.
13. Pearsall T. P., Pollack M. A. The Effect of Substrate Orientation on the Liquid-Solid Distribution Coefficients for $\text{Ca}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ in the Temperature Range 600—700 °C.— Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, p. 342—344.
14. Абрамов А. В. и др. Люминесцентные свойства и некоторые особенности выращивания из растворов-расплавов твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.— Письма в ЖТФ, 1976, т. 2, вып. 5.
15. Мигурный В. А. Получение и исследование твердых растворов в системах фосфид галлия — фосфид индия и фосфид галлия — фосфид алюминия: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Л., 1974.
16. Жилиев Ю. В. и др. Особенности эпитаксиального выращивания твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ методом химических транспортных реакций.— В кн.: Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. I. Новосибирск: Наука, 1977, с. 79—85.

Поступила в редакцию 18 февраля 1980 г.