

УДК 538.975

©1994

О ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ ПРИ ПОДБОРЕ СОСТАВОВ И ОРИЕНТАЦИЙ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ГЕТЕРОКОМПОЗИЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ В СЕБЯ НЕКУБИЧЕСКИЕ ФАЗЫ

А.Н.Ефимов, А.О.Лебедев

Построена скалярная целевая функция для поиска оптимальных как вещества, так и кристаллографической ориентации подложки. Функция обобщает критерий «малого решеточного рассогласования», хорошо себя зарекомендовавший для эпитаксиальных пар «кубический слой на кубической подложке», за случай некубических кристаллов и несингулярных границ раздела. Показано, что для некубических кристаллов наблюдается сильная зависимость целевой функции от кристаллографической ориентации подложки, причем в большинстве случаев минимум соответствует несингулярной (иррациональной) плоскости. Эффективность предлагаемого подхода демонстрируется анализом роста ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на различных ориентациях перовскитоподобных подложек. Показано, что для получения высококачественных слоев необходимо выполнение дополнительного условия: отсутствие энергетического вырождения (большая разница в упругой энергии для основного и конкурентных ориентационных соотношений). Это условие обеспечивает подавление множественного двойникования в эпитаксиальных слоях.

Такие важные параметры эпитаксиального слоя, как ширина запрещенной зоны, коэффициент преломления и т.д., можно регулировать независимо при использовании многокомпонентных твердых растворов. Если и слой, и подложка кристаллизуются в кубической сингонии, то для создания бездефектной по границе раздела гетерокомпозиции требуется совпадение параметров решеток слоя и подложки. Это достигается регулированием параметра решетки слоя или подложки путем использования двухкомпонентного твердого раствора. Применение многокомпонентных твердых растворов в этом случае позволяет уравнивать и коэффициенты термического расширения. Для некубических кристаллов в общем случае необходим по крайней мере семикомпонентный твердый раствор для согласования шести параметров элементарной ячейки. Использование таких многокомпонентных систем на практике затруднено из-за невоспроизводимости процесса получения слоев заданного состава.

В нашей недавней работе [1] показано, что при введении дополнительных степеней свободы — кристаллографической ориентации подложки — метрическое согласование может быть достигнуто при выполнении следующих условий, накладываемых на метрики слоя и подложки:

$$d = ABC + 2DEF - BE^2 - CD^2 - AF^2 = 0, \quad (1)$$

$$j = AB + BC + CA - D^2 - E^2 - F^2 \leq 0, \quad (2)$$

где

$$A = a_1^2 - a_2^2, \quad B = b_1^2 - b_2^2, \quad C = C_1^2 - C_2^2, \quad D = a_1 b_1 \cos \gamma_1 - a_2 b_2 \cos \gamma_2, \\ E = c_1 a_1 \cos \beta_1 - c_2 a_2 \cos \beta_2, \quad F = b_1 c_1 \cos \alpha_1 - b_2 c_2 \cos \alpha_2,$$

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры элементарной ячейки (длины и углы соответственно); индекс 1 относится к подложке, индекс 2 — к слою. При этом плоскость подложки должна иметь следующие индексы Миллера:

$$(HKL) = \left(1, D/A \pm \sqrt{D^2/A^2 - B/A}, E/A \pm \text{sign}(DE - AF) \sqrt{E^2/A^2 - C/A} \right). \quad (3)$$

Условия (1) и (2) определяют возможность построения границы раздела, являющейся 0-плоскостью [2], а выражение (3) позволяет вычислить индексы Миллера этой 0-плоскости. Единственным дефектом на такой границе раздела будет небольшое изменение углов и длин связей граничных атомов (рис. 1), которое, однако, будет мало при малой разнице в метрике. Отметим, что требуется точное выполнение только одного условия — (1), а неравенство (2) лишь ограничивает множество совместимых метрик.

Таким образом, оказывается, что задача подбора точно согласованных по метрике гетеропар с некубическими компонентами эквивалентна такой же задаче для кубических гетероструктур: для кубического случая необходимо точно выполнить условие $a_1 - a_2 = 0$, в то время как в некубическом случае должно быть точно выполнено условие $d = 0$. Для выполнения этих условий в обоих случаях достаточно использовать двухкомпонентный твердый раствор.

Однако применение даже двухкомпонентных твердых растворов для согласования решеток нежелательно по технологическим причинам, связанным главным образом с трудностью получения совершенных, однородных по составу объемных монокристаллов твердых растворов для изготовления подложек. Поэтому для кубического случая часто выбирают в качестве подложки соединение постоянного состава, имеющее минимальную разницу в параметрах решетки со слоем. Существование изоморфных рядов с возможностью замещения большим

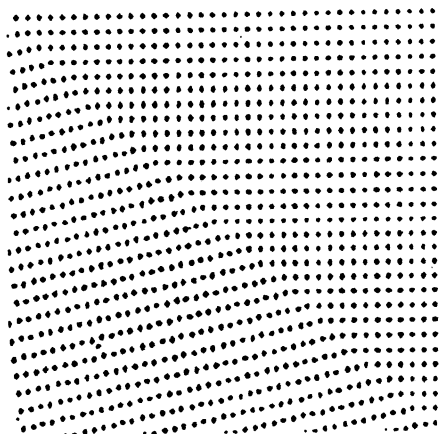


Рис. 1. Пример границы раздела без топологических дефектов.

числом различных химических элементов в различных позициях часто дает возможность достичь поставленную цель. Хорошо известный пример — система «эпитаксиальные слои $Ga_{1-x}Al_xAs$ на подложках GaAs», в которых псевдоморфизм в тонких слоях наблюдается при любом составе слоя.

Однако действовать аналогичным образом для подбора компонент «некубических» гетерокомпозиций неправомерно, так как только точное равенство нулю параметра d гарантирует псевдоморфизм и отсутствие напряжений, и, хотя интуитивно ясно, что малое значение d является предпочтительным, не ясно, какая «степень малости» является допустимой. Кроме того, оптимальная ориентация подложки по формуле (3) может быть вычислена при условии $d = 0$, но не ясно, как ее найти, если $d \cong 0$.

Таким образом, возникает задача оптимального выбора состава и кристаллографической ориентации подложки при условии, что в качестве таковой используется соединение постоянного состава, а не твердый раствор. Для решения этой задачи необходимо построить хорошо обоснованную целевую функцию.

1. Принципы анализа: выбор целевой функции

Известно, что при малом несоответствии решеток слоя и подложки на начальной стадии роста (при малых толщинах слоя) решетка слоя упруго деформируется, подстраиваясь таким образом под решетку подложки. Структурные дефекты — дислокации несоответствия — в этом случае не возникают (когерентный или псевдоморфный рост) [3]. Увеличение толщины слоя приводит к росту упругой энергии. При достижении слоем некоторой критической толщины происходит релаксация упругой энергии с образованием структурных дефектов.

Так как причиной образования (движущей силой) дефектов в гетероструктуре является упругая энергия псевдоморфного слоя, эта величина и была выбрана нами в качестве целевой функции. Упругая энергия вычислялась в рамках линейной анизотропной теории упругости в предположении псевдоморфного состояния гетероэпитаксиальной системы, жесткой, недеформируемой подложки и малой разницы в параметрах элементарных ячеек слоя и подложки. Так как упругая энергия при этих условиях линейно зависит от толщины эпитаксиального слоя, абсолютное значение этой энергии не представляет интереса и ненаглядно. В качестве целевой функции может быть использована любая возрастающая функция этой величины. Мы использовали в качестве целевой функции выражение вида

$$f = (E_1/E_0)^{0.5}, \quad (4)$$

где E_1 — упругая энергия эпитаксиального слоя; E_0 — нормирующий коэффициент, равный упругой энергии «модельного» эпитаксиального слоя кубического вещества на кубической же подложке при несоответствии решеток в 1%, в предположении одинаковости толщины и упругих констант реального и модельного слоев. Введенная таким образом целевая функция удобна тем, что для кубических гетерокомпозиций она совпадает с традиционным определением несоответствия решеток,

причем несоответствию решеток в 1% будет соответствовать значение целевой функции, равное единице. Ниже будем называть эту целевую функцию «несоответствием».

В общем случае существует несколько неэквивалентных вариантов выбора систем координат, построенных на трансляционных векторах. Стандартной кристаллографической установке соответствует только одна из них, выбор ее в определенном смысле условен. Число таких установок для конкретной ячейки определяется ее симметрией. Например, для триклинной ячейки число различных установок максимально — 24 для данной энантиоморфной формы, а для кубической ячейки минимально — единственная установка. Очевидно, что как анализ условий (1) и (2), так и вычисление целевой функции (4) должны проводиться для всех возможных неэквивалентных установок сопрягаемых ячеек. Эти установки будут соответствовать различным типам ориентационных соотношений слой-подложка. Несоответствие в смысле, определенном выше, будет различным для различных типов ориентационных соотношений. Естественно предположить, что на опыте будет наблюдаться то ориентационное соотношение, которому будет соответствовать меньшая упругая энергия (несоответствие). Поэтому необходимо проводить расчет несоответствия для всех возможных типов ориентационных соотношений. За результирующую величину несоответствия принимаем минимальную из полученных величин.

2. Примеры применений

В качестве примера рассмотрим задачу, имеющую важное практическое значение — эпитаксию высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на родственных ВТСП фазах, основанных на структуре перовскита [4]. Эти фазы имеют похожие на ВТСП мотивы расположения ионов, близкие параметры приведенной перовскитной ячейки, мало различающееся с ВТСП тепловое расширение. При регулировании химического состава материала подложки имеется возможность управлять размерами, формой приведенной ячейки и сверхструктурой, влияя таким образом на структурное совершенство пленок. Кроме того, в настоящее время осознано, что кристаллографическая ориентация подложки также важна. Например, в работе [5] сделана попытка улучшить метрическое соответствие $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $LaSrAlO_4$ отклонением ориентации подложки от сингулярной.

Структуры слоя и рассматриваемых подложек имеют в своей основе псевдокубические перовскитные ячейки, примерно совпадающие по размерам. Однако так как в общем случае решетки слоя и подложек искажены и упорядочены различным образом, в общепринятых установках параметры элементарных ячеек слоя и подложки сильно различаются. Поэтому для дальнейших расчетов мы пересчитали параметры элементарных ячеек всех интересующих нас фаз к установкам, где базисом служит приведенная перовскитная ячейка.

Так как ячейка слоя является квазикубической (ромбической), возможно 6 неэквивалентных вариантов выбора систем координат, построенных на ребрах приведенной перовскитной ячейки слоя. Эти установки будут соответствовать различным типам ориентационных соотношений слой-подложка (табл. 1).

Различные типы ориентационных соотношений слой-подложка

Тип ориентационного соотношения	Направление подложки	Параллельное направление слоя
1	[100], [010], [001]	[100], [010], [001]
2	[100], [010], [001]	[100], [001], [010]
3	[100], [010], [001]	[001], [010], [100]
4	[100], [010], [001]	[010], [100], [001]
5	[100], [010], [001]	[001], [100], [010]
6	[100], [010], [001]	[010], [001], [100]

1) Семейство LnGaO_3 . Проведем подробное обсуждение обоснования выбора оптимальной подложки из популярного для этих целей семейства LnGaO_3 , где Ln — редкоземельный элемент. Известно [4], что если изовалентное замещение не сопровождается нарушением устойчивости структуры и связанным с этим изменением типа искаже-

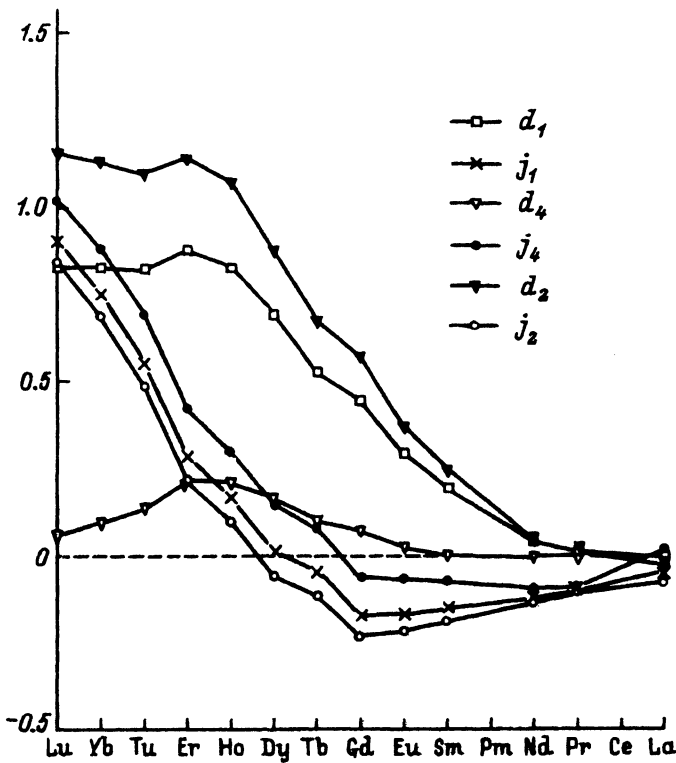


Рис. 2. Зависимости d и j (отн. ед.) для семейства LnGaO_3 как функции атомного номера редкоземельного элемента.

d_1 и j_1 , d_2 и j_2 , d_4 и j_4 рассчитаны для ориентационных соотношений 1,2,4 из табл. 1 соответственно. Значения параметров d и j для соотношений 3,5,6 из табл. 1 совпадают с аналогичными значениями для ориентационных соотношений 1,4,2 соответственно.

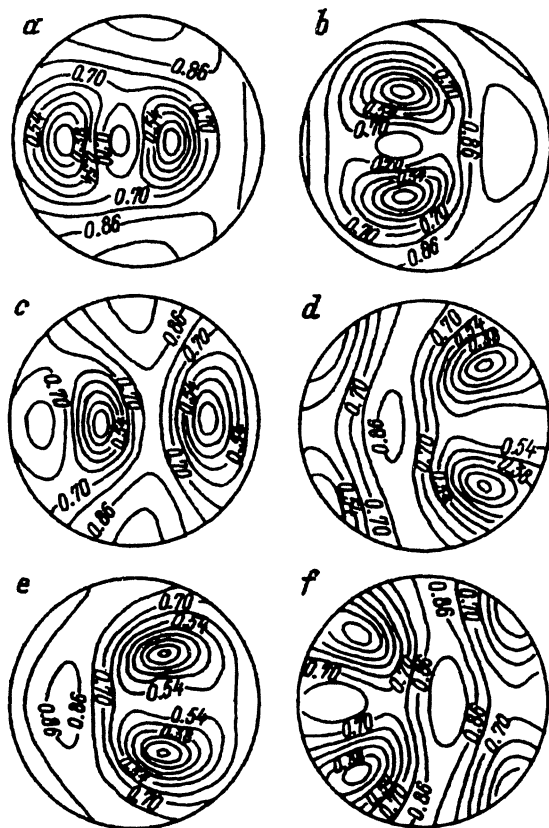


Рис. 3. Стереографические проекции изолиний одинакового несоответствия решеток для подложки из NdGaO_3 .

a, b, c, d, e, f соответствуют ориентационным соотношениям 1, 2, 3, 4, 5, 6 из табл. 1.

ний, то параметры элементарных ячеек семейства перовскита являются гладкими функциями ионного радиуса замещающих элементов (для семейства LnGaO_3 это условие выполняется). Ионные радиусы редкоземельных элементов являются в свою очередь гладкими функциями атомного номера Z [6]. Следовательно, параметры d и j (см. выражения (1) и (2)) также должны быть гладкими функциями атомного номера редкоземельного элемента.

На рис. 2 приведены зависимости d и j для семейства LnGaO_3 как функции атомного номера редкоземельного элемента. Три различных значения для d и j соответствуют трем различным неэквивалентным установкам. Из рис. 2 видно, что предположение о гладкости зависимостей $d(Z)$ и $j(Z)$ выполняется (необходимо принять во внимание неизбежную погрешность экспериментальных данных). Так как в районе $\text{Ln}=(\text{Nd}, \dots, \text{La})$ значения d становятся малыми и одновременно $j < 0$, то можно предположить, что выбор оптимальной кристаллографической ориентации для указанных подложек (т.е. с редкоземельным ионом большого радиуса) позволит достичь решеточного согласования.

На рис. 3, *a-f* приведены стереографические проекции изолиний одинакового несоответствия решеток для подложки из NdGaO_3 для раз-

личных ориентационных соотношений из табл. 1. Здесь и далее все стереографические проекции центрированы относительно (100), а проекция [001] на плоскость стереографической проекции направлена вправо. Хорошо видно, что предположение о наличии кристаллографических ориентаций подложек с малым несоответствием оправдалось.

На рис. 4, *e* приведена суммарная зависимость несоответствия от кристаллографической ориентации подложки NdGaO_3 (т.е. для каждой точки на этой стереопроекции в качестве значения несоответствия взято минимальное из отображенных на рис. 3, *a-f*.) На рис. 5, *e* изображены границы смены типов ориентационных соотношений, соответствующих минимально возможному несоответствию.

Аналогично построенные картины для крайнего члена рассматриваемого семейства — LaGaO_3 — изображены на рис. 4, *e* и 5, *e*. Хорошо видно, что предположение о наличии ориентаций с малым несоответствием также оправдалось.

2) Другие перовскитоподобные подложки. Расчет несоответствия в зависимости от ориентации подложки был выполнен таким же образом для SrTiO_3 и семейств LnAlO_3 и $(\text{Ga}, \text{Sr})\text{Ln}(\text{Al}, \text{Ga})\text{O}_4$, где Ln — редкоземельный элемент. Результаты расчета для некоторых популярных и перспективных подложек отражены в табл. 2 и на рис. 4, 5. На рис. 5 отображены карты смены типов ориентационных со-

Таблица 2

Плоскости оптимального согласования
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и перовскитоподобных подложек

Фаза	Параметры решетки	Плоскость оптимального согласования	Минимальное несоответ- ствие, %
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	$a = 3.82$ $b = 3.87$ $c = 3.90$	-	-
SrTiO_3	$a = 3.898$	(100)	0.33
LaAlO_3	$a = 3.792$ $\alpha = 90.067$	(37.8; 0.76; 2.3)	1.66
SrLaAlO_4	$a = b = 3.75$ $c = 4.167$	(1; 0; 1.297)	1.26
NdGaO_3	$a = c = 3.864$ $b = 3.855$ $\beta = 90.713$	(15.9; 22.4; 26.9)	0.03
LaGaO_3	$a - c = 3.8982$ $b = 3.8778$ $\beta = 90.569$	(1.557; 0; -1)	0.01
SrLaGaO_4	$a = b = 3.847$ $c = 4.227$	(1; 0; 3.768)	0.32
CaNdAlO_4	$a = b = 3.688$ $c = 4.05$	(1.327; 0; 1)	2.32
SrNdGaO_4	$a = b = 3.816$ $c = 4.173$	(1; 0; 1.847)	0.18

отношений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Рост эпислоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на ориентациях подложек, соответствующих границам областей распространения того или иного типа ориентационного соотношения на рис. 5, будет характеризоваться равенством энергий эпитаксиального слоя с различными кристаллографическими ориентациями (ориентационными соотношениями), что будет являться причиной множественного двойникования [7].

По результатам проведенных расчетов можно сформулировать следующие выводы.

Для семейств LnGaO_3 и SrLnGaO_4 несоответствие можно снизить практически до нуля путем правильного выбора ориентации подложки, если на месте Ln стоит редкоземельный ион большого радиуса (т.е. с малым атомным номером).

Так как ориентации оптимального согласования для этих подложек, как правило, не соответствуют областям смены типов ориентационных соотношений на рис. 5, то есть основания надеяться, что на таких подложках возможно получение эпитаксиальных слоев высокого структурного совершенства.

Для семейств LnAlO_3 и $(\text{Ga}, \text{Sr})\text{LnAlO}_4$ хорошего соответствия найти нельзя. Лучшими соединениями среди них являются LaAlO_3 и SrLaAlO_4 . Так как для SrTiO_3 и семейства LnAlO_3 несоответствие слабо зависит от ориентации подложки, оптимальная ориентация в этом случае должна выбираться исходя не из минимума несоответствия, а с целью подавить образование полисинтетических двойников (т.е. вдали от областей смены типов ориентационных соотношений на рис. 5). Этот вывод подтверждается и недавней работой [8], где сообщается о росте бездвойниковых $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ слоев на подложках SrTiO_3 с ориентацией (305).

3. Заключительные замечания

1. В настоящей работе рассмотрен вопрос компенсации небольших рассогласований в параметрах элементарных ячеек слоя и подложки. Когда рассогласование велико, для поиска оптимальной ориентации подложки общепринято применение концепции решетки совпадающих узлов [9]. Изложенный в настоящей работе способ компенсации рассогласований в параметрах элементарных ячеек слоя и подложки естественным образом распространяется на эту концепцию при замене параметров элементарных ячеек слоя и подложки на параметры приведенных сверхячеек (т.е. кратных ячеек, образующих решетку почти совпадающих узлов).

2. Геометрические аспекты проблемы выбора составов и ориентаций подложек, рассмотренные в настоящей работе, являются необходимыми, но не достаточными для создания совершенных гетерокомпозиций. Такие аспекты, как физические свойства подложки, химическое взаимодействие между слоем и материалом подложки, возможность ненамеренного легирования слоя элементами, содержащимися в подложке, вероятность полицентрического переогранивания (фасетирования) поверхности подложки при неблагоприятной кристаллографической ориентации границы раздела требуют отдельного изучения. Отметим, однако, что если оптимальной ориентации соответствует

глубокий локальный минимум упругой энергии (что и реализуется в приведенных примерах с малым несоответствием), то после нанесения эпитаксиального слоя фасетирование границы раздела будет энергетически невыгодным.

3. Применение в устройствах функциональной электроники иногда накладывает вполне определенные требования на кристаллографическую ориентацию слоя (или подложки). Эта ориентация может не соответствовать минимуму несоответствия. Однако предлагаемый подход позволяет найти необходимый компромисс при рассмотрении большого числа фаз-кандидатов в подложки.

Программное обеспечение для реализации приведенного выше подхода доступно у авторов.

Список литературы

- [1] Ефимов А.Н., Лебедев А.О. // Сверхпроводимость. 1993. Т. 6. № 2. С. 263–270.
- [2] Bollman W. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Berlin–Heidelberg–New–York, 1970. 254 p.
- [3] Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокация несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев, 1983. 304 с.
- [4] Фасенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.
- [5] Young K.-H., Chai B.H.T. // *Jap.J.Appl.Phys.* (part 2). 1992. V. 31. N 4A. P. L402–L405.
- [6] Shannon R.D. // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. Part 5. P. 751–767.
- [7] Ефимов А.Н., Лебедев А.О. // Тез. докл. конф. по электронным материалам. Новосибирск, 1992. С. 296–297.
- [8] Aarnink W.A.M., Reuvekamp E.M.C.M., Verhoeven M.A.J., Pedyash M.V., Gerritsma G.J., van Silfhout A., Rogalla H. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. N 5. P. 607.
- [9] Косевич В.М. Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. М., 1980. 256 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
22 июня 1993 г.