

Влияние упругих напряжений на характер эпитаксиальной кристаллизации (Hg,Mn)Te

© С.В. Каверцев, А.Е. Беляев

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 12 мая 1996 г. Принята к печати 24 июня 1996 г.)

Существующие экспериментальные данные относительно состава и условий кристаллизации полупроводниковых твердых растворов $Hg_{1-z}Mn_zTe$, эпитаксиально выращиваемых на подложке $Cd(Zn)Te$, обнаруживают ряд особенностей, позволяющих говорить о существенном влиянии подложки на характер кристаллизации твердой фазы. В нашей работе данные жидкофазной эпитаксии $Hg_{1-z}Mn_zTe$ рассматриваются в свете возможного влияния на состав и условия кристаллизации упругих напряжений, возникающих вследствие несоответствия параметров кристаллической решетки подложки и эпитаксиального слоя. Основным инструментом исследования является термодинамический анализ метастабильного равновесия между напряженной твердой фазой и пересыщенным раствором компонент.

Изменение характера фазовых равновесий при использовании несогласованной по параметру решетки подложки является одним из основных факторов, определяющих специфику эпитаксиального выращивания полупроводниковых твердых растворов методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Так, например, эпитаксиальные пленки $Hg_{1-z}Mn_zTe$ обычно выращивают на подложках $CdTe$ -материала, имеющего больший параметр кристаллической решетки, чем твердый раствор любого состава (табл. 1). Вследствие этого, наряду с взаимодиффузией металлов, на состав эпитаксиального слоя могут оказывать влияние следующие процессы. По-первых, из-за несоответствия параметров кристаллической решетки затрудняется образование зародышей новой фазы на поверхности подложки при приведении ее в контакт с ростовым расплавом. Соответственно, для начала кристаллизации требуется предварительное переохлаждение расплава. Если же нужное переохлаждение не обеспечено, то происходит подрастворение подложки, в результате которого расплав обедняется теллуром. Подрастворение подложки продолжается до тех пор, пока равновесная температура кристаллизации расплава не окажется выше температуры подложки на величину переохлаждения. Далее, сама величина переохлаждения (пересыщения расплава) определяется упругими напряжениями, возникающими между подложкой и эпитаксиальным слоем с началом кристаллизации. С точки зрения термодинамики, по достижении небольшой (менее 1 мкм) толщины слоя эти напряжения разрешаются путем образования в растущем слое сетки дислокаций несоответствия, после чего достигнутое переохлаждение оказывается избыточным и дальнейшая кристаллизация в значительной мере определяется диффузионными процессами в жидкой фазе. С другой стороны, учитывая относительно низкую температуру роста и тот факт, что вследствие взаимодиффузии компо-

нент граница между подложкой и эпитаксиальным слоем оказывается размытой, легко допустить, что напряженное состояние кристалла сохраняется на расстояниях в десятки микрон. Поскольку энергия упругого взаимодействия аддитивно входит в общую энергию кристалла, концентрации смешивающихся в твердой фазе веществ в этом случае изменяются в сторону ее уменьшения. Цель нашей работы — оценка реальной роли фактора подложки при эпитаксиальном выращивании $Hg_{1-z}Mn_zTe/CdTe$.

Материалом для нашего исследования послужат экспериментальные данные по жидкофазной эпитаксии $Hg_{1-z}Mn_zTe$, представленные в работах [2,3]. В работе [2] мы обнаруживаем подробный анализ фазовых равновесий в системе $Hg-Mn-Te$ (МРТ) с позиции метода полностью ассоциированных растворов (ПАР). Экспериментальные данные по ЖФЭ сопоставляются с расчетом, выполненным методом ПАР причем расчетные параметры частью выбраны на основе теоретических соображений, частью найдены из анализа диаграммы состояния бинарных систем $Hg-Te$ и $Mn-Te$, а также точек диаграммы состояния системы $Hg-Mn-Te$, определенных методом визуально-термического анализа. Жидкофазная эпитаксия проводилась на подложку $CdTe$ при температурах на 5–7 градусов меньше ожидаемой темпера-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки некоторых бинарных соединений со структурой сфалерита [1]

Соединение	a , Å
CdTe	6.482
HgTe	6.4605
MnTe	6.345*
ZnTe	6.1037

Примечание. Значение получено из анализа зависимости параметра кристаллической решетки $Hg_{1-z}Mn_zTe$ от состава.

Таблица 2. Экспериментальные данные по жидкофазной эпитаксии Hg_{1-z}Mn_zTe

Подложка	Состав жидкой фазы (загрузка)		T, K	Состав твердой фазы		
	доля Mn	доля Te		ожидаемый	по результатам микроанализа	
				доля Mn	доля Mn	доля Cd
CdTe [2]	0.01	0.75	781	> 0.1	0.06	
	0.015		789	0.17	0.09	
	0.0175		793	0.17	0.105	
	0.01875		799	0.17	0.14	
	0.025		802	> 0.17	0.165	
	0.032		923	> 0.17	0.14	
Cd _{0.96} Zn _{0.04} Te [3]	0.2425	0.75	793	0.08	0.04	0.02
	0.33775	0.65	848	0.08	0.07	0.04

туры ликвидуса равновесной системы. Как отмечают авторы, подложка при этом практически не растворялась. В работе [3] исследователи планировали получить материал состава $z = 0.08$, соответствующего запрещенной зоне ~ 0.1 эВ при 300 К. Эпитаксия проводилась на подложке Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te, состав шихты выбирался на основании зависимости z от состава жидкой фазы, предложенной в работе [4]. В свою очередь в работе [4] эта зависимость была получена при попытке описать поверхность ликвидуса системы Hg–Mn–Te по температурам кристаллизации при эпитаксиальном выращивании кристаллов на подложке CdTe. Отметим, что расчет в [4] также проведен в приближении полностью ассоциированного раствора.

Как следует из табл. 2, во всех экспериментальных случаях значения концентрации марганца меньше ожидаемых. Аналогичное несоответствие между расчетом, выполненным методом ПАР, и экспериментом наблюдалось и было отнесено на счет упругих напряжений при эпитаксиальном выращивании Hg_{1-z}Zn_zTe [5]. В работе [3], кроме того, отмечается присутствие в эпитаксиальном слое кадмия, количество которого пропорционально количеству марганца, что, на первый взгляд, также может быть проявлением эффекта стабилизации периода кристаллической решетки.

Для количественной оценки возможного влияния упругих напряжений на состав и условия кристал-

лизации твердой фазы мы, как и авторы [2,4], воспользуемся методом квазихимических реакций, т.е. положим, что равновесное состояние системы определяется соотношением активностей образующих систему квазихимических компонент. По аналогии с Hg–Cd–Te [6] условимся, что в жидкой фазе помимо свободной ртути, марганца и теллура присутствуют ассоциаты HgTe^l и MnTe^l и что твердую фазу можно рассматривать как твердый раствор в бинарном HgTe аналогичного ему соединения MnTe. относительные концентрации и коэффициенты активности перечисленных составляющих обозначим $y_i, \gamma_i, i = 1 \dots 5$, и $z_j \gamma_j^s, j = 1, 2$ соответственно.

В данном приближении состояние жидкой фазы системы описывается системой уравнений

$$\begin{aligned}
 y_1 \gamma_1 y_3 \gamma_3 &= k_{a1} y_4 \gamma_4, \\
 y_2 \gamma_2 y_3 \gamma_3 &= k_{a2} y_5 \gamma_5, \\
 y_1 &= x_1 (1 + y_4 + y_5) - y_4, \\
 y_2 &= x_2 (1 + y_4 + y_5) - y_5, \\
 y_3 &= x_3 (1 + y_4 + y_5) - y_4 - y_5,
 \end{aligned} \tag{1}$$

равновесие между жидкой фазой и кристаллом — уравнениями

$$\begin{aligned}
 y_1 \gamma_1 y_3 \gamma_3 &= k_{f1} z_1 \gamma_1^s, \\
 y_2 \gamma_2 y_3 \gamma_3 &= k_{f2} z_2 \gamma_2^s,
 \end{aligned} \tag{2}$$

где $x_i, i = 1 \dots 3$ — исходные (суммарные) концентрации ртути, марганца и теллура соответственно, k_{ai} и k_{fi} — некоторые термодинамические параметры. Строгий смысл этих параметров может быть разным в зависимости от установок, принятых при их непосредственном выборе. При наличии упругих напряжений общая энергия системы увеличивается на величину $G^{ei} = \sigma a (a - a_s)^2$, где a_s и a — параметры кристаллической решетки подложки и эпитаксиального слоя, а σ — параметр, учитывающий упругие свойства материала [7]. Зависимость σ от температуры слабая. Полагая, что $a = \sum a_j z_j$, a_j — параметры решетки

Таблица 3. Расчетная температура ликвидуса системы Hg–Te в теллуровом углу

Атомная доля Te в жидкой фазе	Расчетная температура ликвидуса, К	
	согласно [2]	согласно [6]
0.6	880.3	908.8
0.65	853.0	869.9
0.7	821.4	825.1
0.75	781.4	779.8
0.8	728.6	735.2

Таблица 4. Расчетные величины, характеризующие состояние системы Hg–Te в точке трехфазного равновесия; обогащенный теллуром раствор

T, К	Активность теллура в жидкой фазе, a_3	Давление паров над чистым Te [6], $p_{\text{Te}2}^0 = 4.7191 - 59960.2/T$, атм	Давление паров теллура в равновесии с жидкой фазой, атм	
			$p_{\text{Te}2} = a_3^{1/2} \cdot p_{\text{Te}2}^0$	эксперимент [8]
934.4	0.1052	$2.190 \cdot 10^{-2}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
925.3	0.1992	$1.896 \cdot 10^{-2}$	$7.52 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
915.2	0.2858	$1.609 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
905.7	0.3530	$1.375 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-3}$	$2.71 \cdot 10^{-3}$
890.2	0.4392	$1.056 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$
875.1	0.5023	$8.095 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-3}$

образующих твердый раствор бинарных соединений, находим, что уравнения (2) системы следует заменить уравнениями типа

$$RT \ln(Y_1 \gamma_1 y_3 \gamma_3 / k_{f1} z_1) = W(T)(1 - z_1)^2 + \sigma(a_1(a - a_s)^2 + 2a(a - a_s)(a_1 - a)), \quad (3.1)$$

$$RT \ln(Y_2 \gamma_2 y_3 \gamma_3 / k_{f2} z_2) = W(T)(1 - z_2)^2 + \sigma(a_2(a - a_s)^2 + 2a(a - a_s)(a_2 - a)), \quad (3.2)$$

где W — параметр взаимодействия в твердой фазе в обычном приближении квазирегулярного раствора. Таким образом, поскольку температуры, при которых напряженная твердая фаза находится в метастабильном равновесии с пересыщенным раствором компонент, нам известны, для выделения вклада упругих напряжений в случае незначительного подрастворения подложки достаточно рассчитать из (1) $RT \ln(y_1 \gamma_1 y_3 \gamma_3 / k_{f1})$ для каждой экспериментальной точки.

Для расчета этой величины, называемой функцией состояния жидкой фазы, необходимо знать степень ассоциации, k_{f1} , а также параметры взаимодействия компонент в рамках некоторой термодинамической модели многокомпонентного раствора. В качестве первого приближения мы полагаем, что концентрация свободного марганца в растворе много меньше концентрации ассоциата MnTe^I , т.е. справедливо условие $y_2 \ll y_5$. При этом из системы (1) выделяем систему

$$y_4^2 x_3(1 - x_3) - y_4 \left(1 + k_{a1} \gamma_4 / (\gamma_1 \gamma_3)(1 - x_2)^2 - x_2\right) + x_3(1 - x_3) - x_2(1 - x_2) = 0. \quad (4)$$

$$y_1 = \left((1 - x_3) - x_3 y_4 - x_2\right) / (1 - x_2)$$

$$y_3 = \left(x_3 - (1 - x_3) y_4 - x_2\right) / (1 - x_2)$$

Кроме того, при малых концентрациях марганца вкладом взаимодействия с ним и ассоциатом MnTe^I

в коэффициенты активности основных составляющих раствора можно пренебречь и, следовательно, функцию состояния жидкой фазы можно рассчитать исключительно по термодинамическим параметрам системы Hg–Te. Мы воспользуемся этим приближением и данными [6], чтобы избежать использования термодинамических параметров МРТ, рассчитанных в приближении полностью асоциированного раствора. Причиной такой предосторожности является существенная разница в температурах ликвидуса системы Hg–Te, рассчитанных по данным [2] и [6] (табл. 3). При этом использование значений активности свободного теллура в обогащенном теллуром растворе, рассчитанных методом ПАР, приводит к заметным ошибкам при расчете равновесных с жидкостью давлений паров теллура (табл. 4).

Результаты проделанных вычислений сведены в табл. 5. Как видим, совокупная величина $\Omega = RT \ln(y_1 \gamma_1 y_3 \gamma_3 / k_{f1}) - RT \ln(z_1)$, характеризующая "неидеальность" твердой фазы, положительна, велика и скорее увеличивается с уменьшением концентрации марганца так же, как и величина фактора $f = a_1(a - a_s)^2 + 2a(a - a_s)(a_1 - a)$, определяющего упругую составляющую в уравнении (3.1). Это позволяет действительно рассматривать наши точки как точки метастабильного, "смещенного" равновесия. В то же время для количественного соответствия параметр σ должен иметь величину порядка 10^{34} кал/моль, что намного больше значений, рассчитываемых по данным [5] или [9]. Такое несоответствие мы относим на счет не вполне адекватного описания состояния жидкой фазы, а также несколько априорного, на наш взгляд, выбора заданных в работе [1] переохлаждений.

Что касается четырехкомпонентной системы, то данные [3] не находят однозначного объяснения в рамках нашего анализа. С одной стороны, как следует из табл. 6, обе заданные в работе [3] температуры оказываются меньше, чем это необходимо для начала кристаллизации на почти изопериодическую подложку $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$. Поскольку данные [4] характеризуют эпитаксиальную кристаллизацию на подлож-

Таблица 5. Расчетные величины, характеризующие вклад упругих напряжений при эпитаксиальной кристаллизации (Hg,Mn)Te/CdTe

T, К	$RT \ln(y_1 \gamma_1 y_3 \gamma_3 / k_{f1}) - RT \ln(z_1)$, кал/моль		$W(1-z)^2$, кал/моль, согласно [2]	$a_1(a-a_s)^2 + 2a(a-a_s)(a_1-a)$, 10^{34} м^3
	ПАР [2]	наш расчет		
781	68.80	49.15	0.516	26.79
789	39.65	18.72	1.16	22.95
793	24.58	3.63	1.58	20.46
799	36.32	18.56	2.81	13.17
802	28.91	8.23	3.90	6.694
923	-1.894	28.72	2.81	13.17

Таблица 6. Ожидаемые температуры начала кристаллизации при эпитаксиальном выращивании (Hg,Mn)Te на согласованной и несогласованной подложке

Подложка	Исходный состав жидкой фазы		Доля металла в подрешетке, микроанализ		Температура ликвидуса, К		
	$x_2/(1-x_3)$	x_3	Mn	Cd	эксперимент [3]	ожидаемая из [4]	наша оценка
Cd _{0.96} Zn _{0.04} Te	0.03	0.75	0.04	0.02	793		798
CdTe	"	"				793	793
Cd _{0.96} Zn _{0.04} Te	0.035	0.65	0.07	0.04	848		892
CdTe	"	"				870	887

ке CdTe, это выглядит естественным, подчеркивая заметную роль упругих напряжений при эпитаксиальной кристаллизации. В условиях необоснованного переохлаждения на составе выращенных кристаллов могло сказаться обеднение марганцем пограничных с подложкой областей расплава, тем большее, чем меньше исходная концентрация марганца в расплаве. В указанном случае, однако, присутствие в эпитаксиальном слое некоторой доли кадмия следует объяснять преимущественно взаимодиффузией металлов. При этом в работе [3] отмечалось, что концентрация Cd в выращенных пленках была практически постоянна и что толщина переходной области невелика по сравнению с толщиной пленки (10 против 100 мкм). Следовательно, нужно предположить, что при некоторых условиях диффузионный профиль кадмия в растущем слое может иметь достаточно нестандартный вид. С другой стороны, присутствие в эпитаксиальном слое кадмия можно считать признаком подрастворения подложки. Это показывает, что приведенные нами оценки для температуры ликвидуса системы могут быть завышенными, что в какой-то мере помогает разрешить противоречие между расчетными значениями f и Ω . Кроме того, в таком случае подчеркивается разница между данными [4], полученными в основном методом дифференциально-термического анализа, и данными [2], что также говорит о том, что точки [2] являются, скорее, точками метастабильного равновесия.

Заключение

Показано, что оба фактора — изменение условий фазового равновесия из-за упругих напряжений и взаимодиффузия компонент — могут оказывать заметное влияние на состав эпитаксиально выращиваемых образцов Hg_{1-z}Mn_zTe. В частности, при использовании несогласованной по параметру решетки подложки CdTe существенно уменьшается концентрация марганца в эпитаксиальном слое. Кроме того, при определенных условиях диффузия кадмия и (или) подрастворение подложки приводит к формированию на кадмийсодержащей подложке однородного четырехкомпонентного соединения (Hg,Mn,Cd)Te. Условия формирования качественных четырехкомпонентных структур требуют дальнейшего изучения.

Список литературы

- [1] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочные таблицы* (М., Воениздат, 1982).
- [2] М.А. Данилов, А.М. Литвак, К.Е. Миронов. Неорг. матер., **28**, 1860 (1992).
- [3] А.Е. Беляев, С.А. Витусевич, С.М. Комиренько, С.В. Каверцев, Г.И. Жовнир, Л.В. Рашковецкий. УФЖ, **41**, 340 (1996).
- [4] Г.И. Жовнир, С.В. Клецкий, Н.В. Сочинский, В.М. Фрасуняк. Неорг. матер., **25**, 1216 (1989).

- [5] А.М. Андрухив, А.М. Литвак, К.Е. Миронов. Неорг. матер., **29**, 492 (1993).
- [6] T. Tung, C.-H. Su, P.-K. Liao, R.F. Brebrick. J. Vac. Sci. Technol., **21**, 117 (1982).
- [7] В.В. Кузнецов, П.П. Масквин, В.С. Сорокин. *Неравновесные явления при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов* (М., Металлургия, 1991).
- [8] C.-H. Su, P.-K. Liao, T. Tung, R.F. Brebrick. High Temp. Sci., **14**, 181 (1981).
- [9] R. Dornhaus, G. Nimitz. In: *Narrow gap semiconductors*, ed. by R. Dornhaus, G. Nimitz, B. Schlicht (Springer Verlag, Berlin e.a., 1983) p. 121.

Редактор В.В. Чалдышев

Effect of elastic strains on behavior of epitaxial crystallisation of a (Hg,Mn)Te alloy

S.V. Kavertsev, A.E. Belyaev

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences,
252650 Kiev, the Ukraine

Abstract A substrate factor for (Hg,Mn)Te alloys that are growing epitaxially on CdTe is evaluated. The thermodynamical analysis of a quasi-equilibrium state of a Hg-Mn-Te system is made. It is shown that a satisfactory fitting experimental data can be obtained by taking into account the contribution of elastic strains between (Hg,Mn)Te alloy and the substrate. A possible role of interdiffusion of constituents during the epilayer growth is considered.