

05;06;12

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ GaP/Zn(Mg)S

© Р.Н.Кютт, В.П.Улин, А.А.Дышеков, Ю.П.Харачев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия
(Поступило в Редакцию 5 июня 1995 г.)

Методом газофазной эпитаксии на гранях $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(1\bar{2}30)$ подложки Zn(Mg)S выращены пленки GaP. Рентгенодифракционным методом проведена оценка структурного совершенства и уровня релаксации напряжений в системе и установлено наличие гексагональной фазы в эпитаксиальной пленке GaP. Обсуждаются возможности определения параметров решетки гексагональной фазы в аналогичных системах в отсутствие релаксации напряжений.

Введение

Для всех соединений $A^{III}B^V$, за исключением нитридов (GaN, AlN), кубическая структура сфалерита является термодинамически стабильной, а гексагональная структура вюрцита и сопряженные с ней структуры политипов $(4H, 6H, \dots)$ являются термодинамически метастабильными.

Понижение симметрии кристаллической решетки при переходе от кубической структуры сфалерита к гексагональной структуре вюрцита ведет к существенным изменениям на уровне энергетической зонной структуры полупроводника. Для большинства соединений $A^{II}B^{VI}$ такое превращение увеличивает энергию прямых оптических переходов в центре зоны Бриллюэна на величину 60–80 мэВ. Однако наиболее значительные изменения свойств полупроводника должны быть связаны с относительным изменением положений энергетических минимумов в симметричных точках зоны Бриллюэна и усилением анизотропии оптических и электрофизических параметров материала. В этом отношении особенно интересно проследить изменение свойств, связанных с трансформацией кристаллической структуры для широкозонных соединений $A^{III}B^V$, таких как GaP и твердых растворов на его основе.

Выращивание монокристаллических слоев метастабильной фазы со структурой вюрцита требует выполнения двух важнейших условий [1].

1. Создание в среде кристаллизации на границе подложки пере-сыщения, достаточно для выделения из нее метастабильной фазы, т.е. химическое сродство реакции, приводящей к образованию требуемого соединения в стабильной модификации (со структурой сфалерита) должно многократно превышать разницу свободных энергий метастабильной и стабильной фаз. Теоретические оценки такой разницы для Si дают 14 мэВ/атом, что по порядку величины должно быть близко к аналогичному значению для GaP, т.е. всего 0.65 ккал/моль. Пере-сыщение на порядок больше легко создается в условиях газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений.

2. Наличие подложки со структурой вюрцита и с ориентацией, обеспечивающей высокую плотность центров адсорбции с максимальной глубиной потенциальной ямы для адатомов кристаллизуемого вещества и отсутствие подобия по потенциальному рисунку плоским сеткам кубического кристалла. Такими плоскостями могут быть плоскости (11 $\bar{2}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (12 $\bar{3}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 2). При этом, очевидно, должно выполняться условие близости межатомных расстояний в кристалле-подложке и эпитаксиальном слое.

Выращивание GaP со структурой вюрцита проводилось методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на установке Epiquip VP50-LP (Sweden) в атмосфере чистого водорода с точкой росы -103°C . Кристаллизация происходила в режиме пониженного давления, равного 200 мбар в горизонтальном реакторе с ВЧ нагревом. Общий поток водорода в реакторе составлял 8 л/мин. Источником галлия служил триметилгаллий, а источником фосфора — фосфин. Температура источника — триметилгаллия составляла -10°C , а фосфин вводился в реактор в виде 20%-ной смеси фосфина в водороде. Температура кристаллизации равнялась 700°C . Скорость роста эпитаксиального слоя составляла 2 мкм/ч. В качестве подложки использовались монокристаллы ZnS, стабилизированные Mg. Пленки GaP выращены на трех гранях: (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) и (12 $\bar{3}$ 0) (рис. 1). По оценкам химическое сродство реакции образования GaP в этих условиях составляло 7–8 ккал/моль, т.е. многократно превышало разницу свободных энергий метастабильной, гексагональной и стабильной кубической фаз.

Выбор дифракционной геометрии

Для идентификации кубической и гексагональной фаз необходимо выбрать отражения, не имеющие аналогов в другой сингонии.

1) Симметричные брэгговские отражения от граней 1 и 2 (рис. 1) для этого не годятся, так как совпадают с соответствующими рефлексами кубической сингонии. Рефлекс (30 $\bar{3}$ 0) совпадает с (242), а рефлекс (11 $\bar{2}$ 0) — с (2 $\bar{2}$ 0) кубического кристалла. Эти рефлексы были использованы для измерения межплоскостных расстояний и для оценки структурного совершенства и уровня релаксации.

2) Грань 3 — (12 $\bar{3}$ 0) не имеет аналога в кубическом кристалле, однако соответствующий разрешенный рефлекс имеет высокий порядок и на CuK- α -излучении не может быть наблюдаем.

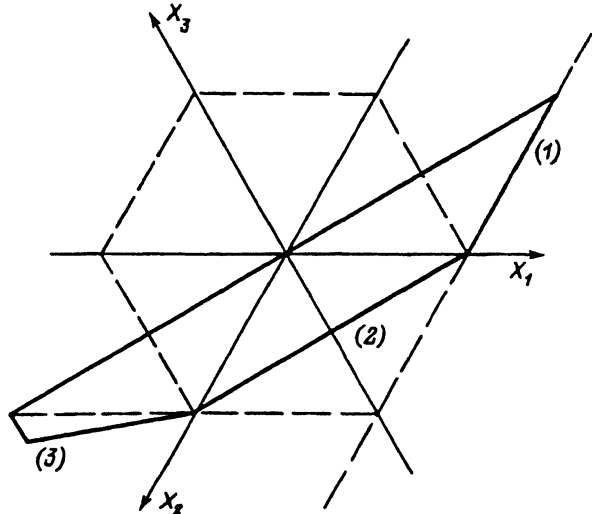


Рис. 1. Схема подложки ZnMgS и граней, на которых выращены пленки GaP. Греть 1 — $(10\bar{1}0)$, греть 2 — $(11\bar{2}0)$, греть 3 — $(12\bar{3}0)$.

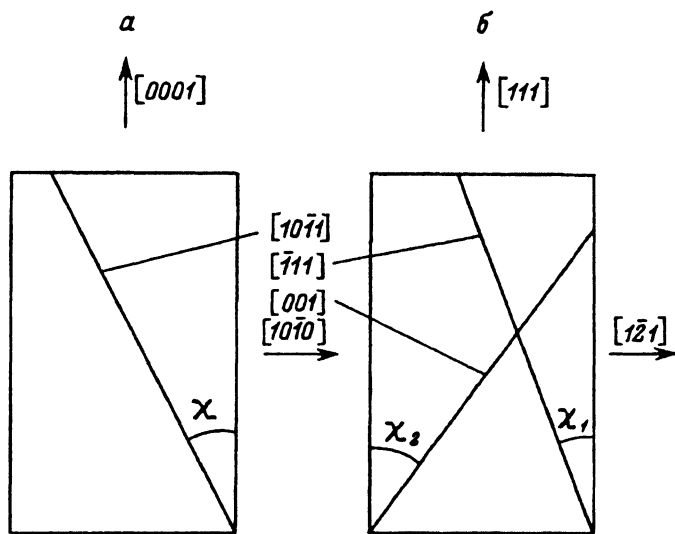


Рис. 2. Схема отражающих плоскостей.

a — гексагональная модификация $\chi = 27^\circ 58'$; b — кубическая модификация $\chi_1 = 19.5^\circ$, $\chi_2 = 35^\circ$.

3) Для идентификации гексагональной фазы годятся рефлексy от плоскостей решетки, имеющих наклон относительно вертикальной оси $[0001]$ ($[111]$): a) для зоны плоскостей, содержащих греть $(10\bar{1}0)$ (или $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$ в кубическом кристалле) реальные плоскости имеют разные углы χ относительно параллельной грани плоскости для кубической и гексагональной сингоний (рис. 2, a, b) (ось зоны — след грани 1 с плоскостью на рис. 1). Для гексагональных кристаллов ближайшая, составляющая наименьший угол наклонная плоскость $(10\bar{1}\bar{1})$ ($\varphi = 27^\circ 58'$).

Для кубического кристалла могут быть два варианта: плоскости (111) ($\chi = 19.5^\circ$) или плоскости (001) ($\chi = 35^\circ$); б) для зоны плоскостей, содержащих грань (11 $\bar{2}$ 0), наклонные плоскости кубического и гексагонального кристаллов совпадают $H[11\bar{2}1] = H[531]$ (H — вектор обратной решетки); в) для зоны с гранью (12 $\bar{3}$ 0) ближайшие, составляющие наименьший угол с гранью, отражающие плоскости кубической решетки (13 $\bar{3}$) ($\chi = 7.5^\circ$), отражающие плоскости гексагональной решетки (1231) ($\chi = 11.5^\circ$). Различие в наклоне плоскостей $\sim 4^\circ$ достаточно, чтобы вывести в отражение каждую из них в отдельности, а близость брэгговских углов $\Theta_B(13\bar{3}) = 38.1^\circ$, $\Theta_B(1231) = 38.9^\circ$ делает эти рефлексы оптимальными для обнаружения и сравнения кубической и гексагональной фаз в случае их одновременного присутствия.

4) Поскольку в некоторых случаях угол χ между плоскостями и поверхностью больше брэгговского угла первого порядка отражений от этих плоскостей, то наиболее удобной в таком случае является некомпланарная схема измерений, при которой нормаль к поверхности (границы) не лежит в плоскости рассеяния.

В этом случае ось зоны (линия пересечения отражающих плоскостей и поверхности) устанавливается горизонтально, затем с помощью χ -сканирования (поворота вокруг оси зоны) вектор обратной решетки (нормаль к отражающим плоскостям) выводится на плоскость рассеяния, а затем осуществляется обычное сканирование около брэгговского угла вокруг вертикальной оси.

Измерение межплоскостного расстояния

Точное значение параметра решетки гексагональной фазы GaP неизвестно. В нашем случае стандартный метод определения деформации или относительного изменения параметра решетки (в частном случае полной релаксации напряжений) по расстоянию между максимумами отражений пленки и подложки не является оптимальным из-за возможных разориентаций пленки и подложки. Поэтому был использован трехкристальный способ измерения параметра решетки (деформации) пленки относительно эталона с близким значением брэгговского угла [2].

Согласно [2], измеряется разница в угловых положениях максимума интенсивности на шкале анализатора $2\Theta_A$ при последовательной установке на месте второго кристалла образца и эталона. В качестве эталона использовался кристалл Si (100).

В случае полной релаксации напряжений в системе пленка-подложка ($\Delta\Theta_A$) связано с относительным изменением межплоскостного расстояния следующим образом:

$$\Delta\Theta_A = -\frac{d^{pl} - d^{et}}{d^{et}} 2 \operatorname{tg} \Theta_B, \quad (1)$$

где Θ_B — угол Брэгга, $d^{pl(et)}$ — межплоскостные расстояния исследуемой пленки и эталона соответственно.

1) Параметр решетки и идентификация гексагональной фазы. Кривые, полученные с помощью 2Θ -сканирования (вращение анализатора при неподвижном, настроенном на максимум отражения пленки или подложки, образце), приведены на рис. 3. Кривые даны в шкале $2\Theta_A$ анализатора, штриховой кривой показан максимум от эталона (Si, рефлекс 220).

Наблюдается пик раздвоенной формы от пленки (грань $11\bar{2}0$). Относительные величины $(\Delta d/d)$ (относительно эталона) получаются следующими: $(\Delta d/d) - (\text{подложка Zn(Mg)S}) = -1.72 \cdot 10^{-3}$, $(\Delta d/d) = 3.02 \times 10^{-3}$ и $3.80 \cdot 10^{-3}$ для двух максимумов пленки.

Проанализируем возможные причины появления двойного максимума от пленки. Во-первых, это может осуществляться в том случае, когда релаксация напряжений на гетерогранице не прошла полностью. Тогда одни и те же напряжения по-разному деформируют элементарные ячейки кубической и гексагональной фаз вследствие их неодинаковых упругих свойств. Такая ситуация приводит к тому, что чередующиеся слои этих фаз находятся в напряженном состоянии. Аналогичным образом могут влиять и термоупругие напряжения из-за возможной разницы коэффициентов теплового расширения фаз вюрцита и сфалерита.

Возможно, однако, и другое объяснение. Известно, что структуры вюрцита и сфалерита соотносятся друг к другу как дефект упаковки. Если при этом параметры их элементарных ячеек не подчиняются соотношениям геометрической кристаллографии [3] $a_1 = a_2/\sqrt{2}$, $c_1 = 2a_2/\sqrt{3}$, вытекающим из представления об идеальной плотной упаковке, то отражения от плоскостей (220) и $(11\bar{2}0)$ не будут совпадать.

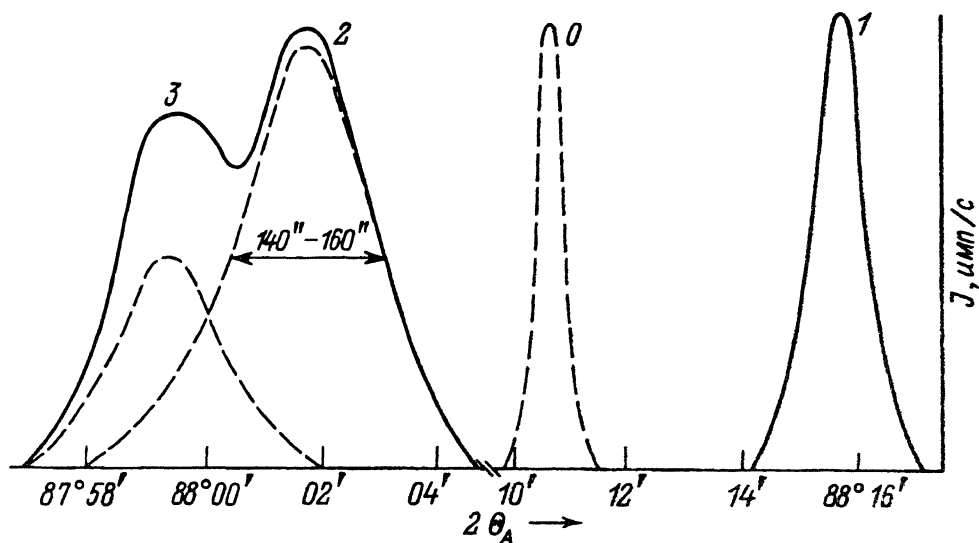


Рис. 3. Трехкристалльные пики $2\Theta_B$ -сканирования для образца и эталона, излучение $\text{CuK}\alpha_1$.

Симметричное отражение $(11\bar{2}0)$: 0 — пик от эталона Si, 1 — пик подложки (220), 2, 3 — пики от GaP.

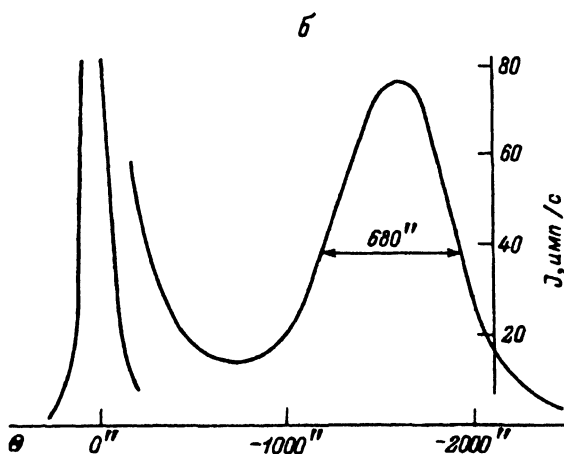
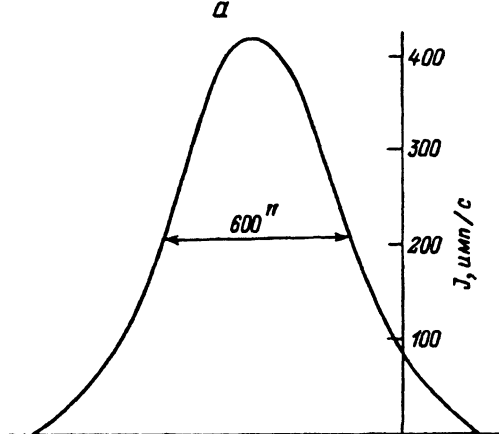


Рис. 4. Двухкристальные кривые отражения $(13\bar{3})$ (а) и $(12\bar{3}1)$ (б).

Таким образом, двойной максимум от пленки, выращенной на грани $(11\bar{2}0)$, свидетельствует об одновременном наличии в пленке кубической и гексагональной фаз.

Измерение асимметричных отражений для всех трех групп граней на трехкристальном рентгеновском спектрометре (ТРС) показало, что на гетерогранице имеет место полная релаксация напряжений несоответствия $((\Delta d/d)_{\parallel} = (\Delta d/d)_{\perp})$ в пределах точности измерений $\Delta d/d \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Поэтому $\Delta d/d$ относительно эталона можно привести к абсолютным значениям параметра решетки. Если взять $a(\text{Si}) = 5.4305 \text{ \AA}$, то для двух максимумов пленки получается $a(\text{GaP}) = 5.447$ и 5.451 \AA .

Гексагональная фаза GaP обнаруживается также и при измерении отражения $(12\bar{3}1)$ на двух гранях $(11\bar{2}0)$ и $(12\bar{3}0)$.

Двухкристальные кривые рефлексов $(12\bar{3}1)$ и $(13\bar{3})$ приведены на рис. 4. На нижней кривой $(12\bar{3}1)$ видны два пика: от подложки и от пленки, т.е. имеется гексагональная фаза GaP. Однако наряду с этим

Измеренные значения полуширин W для симметричных и асимметричных отражений от пленки GaP, выращенной на подложке ZnMgS

W		H	χ , град	Θ , град
Грань $11\bar{2}0$	Грань $12\bar{3}0$			
960''	2100''	222	19.5	29.0
1600''	2280''	004	35.0	34.5
600''	714''	133	7.5	38.1
680''	940''	12 $\bar{3}$ 1	11.5	38.9
860''	1210''	22 $\bar{4}$ 2	17.0	57.3
		531		

от этой же грани наблюдается максимум ($13\bar{3}$) при настройке на соответствующую плоскость.

Таким образом, на грани ($11\bar{2}0$) сосуществуют гексагональная и кубическая фазы GaP. Аналогичная ситуация имеет место и для грани ($12\bar{3}0$).

2. Оценка структурного совершенства. В первом приближении структурное совершенство можно оценить по ширине пиков отражения от пленки на двухкристальной кривой. Ниже приводится таблица значений полуширин W для измеренных симметричных и асимметричных отражений. Из таблицы видны, по крайней мере, два результата: а) пленка на грани ($11\bar{2}0$) более совершенна, чем на грани ($12\bar{3}0$) (все пики в первом случае уже, чем во втором); б) сравнение гексагонального и кубического отражений для граней ($11\bar{2}0$) показывает примерно равную полуширину, т.е. одинаковую степень нарушений. Это, по всей вероятности, говорит о том, что две фазы существуют в виде прослоек. Однако на грани ($12\bar{3}0$) полуширина гексагонального рефлекса больше.

Теория определения параметра решетки гексагональной фазы в отсутствие релаксации напряжений

В обзорах [4,5] приведены результаты по теории упруго-напряженного состояния гетероструктур, состоящих из слоев одинаковой кристаллографической сингонии. Если в процессе роста эпитаксиальной пленки с параметром решетки, отличным от параметра решетки подложки, имеет место полностью или частично когерентное сопряжение атомных решеток, то в гетероструктуре существует собственная деформация. Собственная деформация в гетероструктуре описывается тензором несоответствия параметров решеток (НПР), который в случае, если кристаллографические ориентации пленки и подложки совпадают, имеет диагональный вид. Диагональные компоненты тензора НПР имеют смысл относительного изменения параметров решеток пленки и подложки вдоль соответствующих кристаллографических направлений.

Введение тензора НПР позволяет адекватно описывать упруго-напряженное состояние гетероструктур с учетом анизотропии упругих

свойств эпитаксиальных слоев и подложки, наличием в системе пластической деформации (в частности дислокаций), а также изменения параметра решетки и упругих констант по глубине гетероструктуры на основе континуального описания. Такое описание проводится путем обобщения анизотропного закона Гука для кристаллов на случай собственной деформации (тензора НПР), определяющей макроскопические напряжения и полную деформацию системы.

Несоответствие параметров решеток эпитаксиальной пленки и подложки β определяется по следующей общей формуле:

$$\beta = q_1 \varepsilon_{xx} + q_2 \varepsilon_{yy} + q_3 \varepsilon_{zz}, \quad (2)$$

где ε_{ij} — усредненные по толщине пленки компоненты тензора полной деформации; q_i — корреляционные факторы, учитывающие анизотропию упругих свойств кристалла.

Факторы q_i зависят от компонент тензора упругой жесткости C_{ijkl} и их конкретный вид задается ориентацией роста эпитаксиальной пленки. В формуле (2) координата Z направлена по нормали в глубь кристалла, а координаты X и Y лежат в плоскости гетерограницы.

Отметим, что формула (2) допускает обобщение на случай, когда упругие константы эпитаксиального слоя и подложки не совпадают [6].

Для гексагональной сингонии тензор β_{ij} имеет две независимые компоненты и в случае естественной ориентации эпитаксиальной пленки (ось Z параллельна кристаллографическому направлению $[0001]$) и записывается в виде

$$\beta_{ij} = \beta_{ij} \delta_{ij}, \quad i, j = x, y, z, \quad (3)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

Для произвольной ориентации эпитаксиальной пленки тензор β_{ij} должен быть подвергнут преобразованию согласно общему закону преобразования тензора второго ранга. Диагональный вид его, однако, при этом не нарушается.

Согласно теоретическим оценкам [7], величина компонент ε_{xx} и ε_{yy} тензора деформации в плоскости гетерограницы имеет порядок $\beta h/L$, где h — толщина пленки, L — толщина подложки. Поскольку компонента $\varepsilon_{zz} \sim \beta$, то ясно, что для рассматриваемых структур компонентами ε_{xx} и ε_{yy} в пределах точности эксперимента можно пренебречь.

Если из независимых измерений можно определить параметры гексагональной ячейки a и c и тем самым найти β_{ij} , то по формуле (2) можно вычислить значение корреляционного фактора q_3 . Величина ε_{zz} при этом определяется из РД эксперимента по угловому расстоянию между дифракционными максимумами пленки и подложки.

Располагая измеренными таким образом значениями корреляционного фактора q_3 для различных ориентаций эпитаксиальной пленки, можно определить компоненты тензора упругой жесткости эпитаксиальной пленки.

Зная величину корреляционного фактора q_3 для одной из ориентаций эпитаксиальной пленки, можно вычислить его для ряда других ориентаций соответствующим преобразованием компонент тензора упругой жесткости. В итоге по формуле (2) можно определить β_{ij} при отсутствии релаксаций напряжения, т.е. в том случае, когда прямое измерение параметров решетки из РД эксперимента невозможно.

Список литературы

- [1] Конников С.Г., Улин В.П., Шайович Я.Л. Способ получения монокристаллических пленок полупроводниковых материалов. А.С. № 1730218 от 03.01.1992.
 - [2] Кютт Р.Н., Сорокин Л.М., Аргунова Т.С., Рувинов С.С. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2700-2714.
 - [3] Шаскольская М.П. Кристаллография. М., 1976. 391 с.
 - [4] Хапачев Ю.П., Чутовский Ф.Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 776-800.
 - [5] Chukhovskii F.N., Kharachev Yu.P. // Crystallography Rev. 1993. Vol. 3. N 3. P. 257-328.
 - [6] Хапачев Ю.П., Чутовский Ф.Н. // Металлофизика. 1987. Т. 9. № 4. С. 64-68.
 - [7] Дышеков А.А., Хапачев Ю.П. // Металлофизика. 1986. Т. 8. № 6. С. 15-22.
-