

# Гетероэпитаксия полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ на охлажденной подложке

© А.П. Беляев<sup>¶</sup>, В.П. Рубец

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 июня 2000 г. Принята к печати 26 июля 2000 г.)

Сообщается о результатах исследования процессов формирования высокоориентированных пленок на подложке, охлажденной до отрицательных по шкале Цельсия температур при конденсации в вакууме теллурида и сульфида кадмия. Приводятся данные технологических, электронографических и рентгенографических исследований. Построены диаграммы конденсации. Выявлены режимы, отличающиеся аномально низкой скоростью формирования пленок. Установлена корреляция между этими режимами и свойствами формирующейся структуры. Проводится сопоставление результатов с данными, полученными при исследовании процессов формирования высокоориентированных пленок золота в резко неравновесных условиях. Демонстрируется соответствие экспериментальных результатов солитонной модели гетероэпитаксии.

## Введение

Принято считать, что гетероэпитаксиальный рост возможен лишь при повышенных температурах. Неожиданный результат был получен в [1,2], где сообщалось о гетероэпитаксиальном росте пленок теллурида кадмия при конденсации паровой фазы на подложке, охлажденной до отрицательных температур (резко неравновесные условия (РНУ)). Там же была предложена модель, объясняющая это явление возникновением нелинейных волн типа солитонов, инициируемых дислокациями несоответствия кристаллических решеток, конденсируемого вещества и подложки. В [3] сообщалось о неожиданных свойствах, возникающих в ряде случаев в образцах, сформированных в РНУ. Настоящая работа сообщает о новых экспериментальных данных, подтверждающих солитонную модель гетероэпитаксии и расширяющих научные представления о процессах конденсации в РНУ.

## Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследовались образцы, синтезированные методом квазизамкнутого объема на подложке из слюды-мусковит, охлаждаемой жидким азотом [2]. Толщина пленок для разных образцов составляла величину  $\sim 1-2$  мкм. Плотность падающего потока регулировалась изменением температуры сублимации. Скорость роста пленок рассчитывалась исходя из интегральной толщины пленок, формирующейся за определенное в опыте время синтеза.

Толщина пленок измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Электронографические исследования проводились на электронографе ЭМР-100. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2. Расшифровка рентгенодифрактограмм осуществлялась по картотеке ASTM.

<sup>¶</sup> E-mail: Belyaev@tu.spb.ru

## Результаты эксперимента

Исследовались процессы формирования пленок теллурида кадмия, сульфида кадмия и золота в РНУ. Основные результаты эксперимента представлены на рис. 1–4.

На рис. 1 показаны температурные кривые конденсации (зависимости скорости роста от температуры подложки) пленок теллурида кадмия в РНУ. Отличительной чертой диаграммы является наличие в ней двух температурных областей с экспоненциально низкой скоростью роста (области I и II на рис. 1). Пленки, выращенные при этих температурах, отличались совершенством кристаллической структуры. Этот факт демонстрируется на

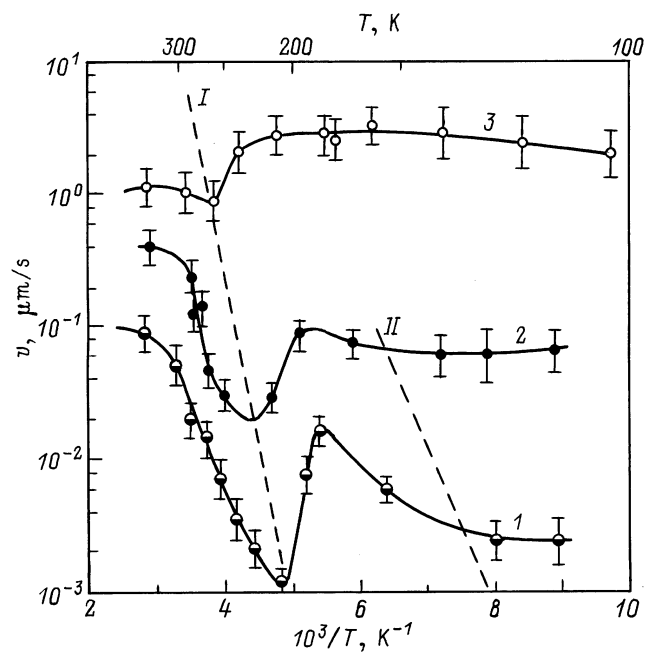
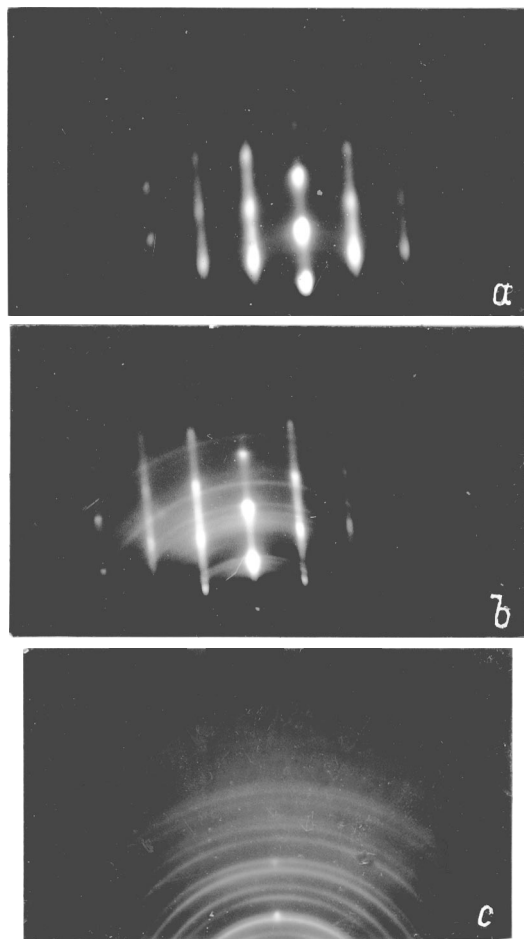


Рис. 1. Диаграммы конденсации пленок теллурида кадмия в резко неравновесных условиях, полученные при плотностях падающего потока  $R$ ,  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ : 1 —  $1.8 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $8.0 \cdot 10^{17}$ , 3 —  $8.5 \cdot 10^{18}$ .



**Рис. 2.** Типичные электронограммы от пленок теллурида кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях при плотности падающего потока  $R = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и температуре подложки  $T_r, \text{K}$ : *a* — 220, *b* — 180, *c* — 260.

рис. 2, на котором представлены типичные электронограммы от пленок, синтезированных при температурах  $T_r = 220$  и  $180 \text{ K}$  (соответственно рис. 2, *a* и *b*), в сравнении с электронограммой, характерной для пленок, синтезированных в иных РНУ ( $T_r = 260 \text{ K}$ ) (см. рис. 2, *c*).

Между собой пленки, выращенные при режимах I и II, отличались модификацией кристаллической структуры. Для первых была характерна кубическая модификация, для вторых — смесь кубической и гексагональной модификаций. Подтверждением сказанного являются рентгенодифрактограммы, представленные на рис. 3.

Кроме рассмотренного рис. 1 отражает влияние плотности падающего потока на процессы формирования пленок в РНУ. Кривые 1, 2, 3 получены при плотностях  $R = 1.8 \cdot 10^{17}, 8.0 \cdot 10^{17}, 8.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Из сравнения кривых можно видеть, что увеличение плотности падающего потока приводило к сглаживанию диаграмм конденсации и сдвигу областей ориентированного низкоскоростного роста к высоким температурам. Совершенство кристаллической структуры пленок при этом ухудшалось.

Экспериментальные результаты для пленок сульфида кадмия были аналогичны. Диаграмма конденсации содержала две области ориентированного низкоскоростного роста:  $T_1 = (230-230) \text{ K}$ ;  $T_2 = (140-150) \text{ K}$ . В первой области росли высокоориентированные монофазные пленки (рис. 4, *a*), а во второй высокоориентированные пленки со смешанной структурой (рис. 4, *b*). При иных режимах совершенство структуры резко ухудшалось, как ухудшалось оно и с возрастанием плотности падающего потока. Единственное отличие экспериментальных результатов заключалось в том, что в I области росли монофазные пленки со структурой не кубической, а гексагональной модификации.

Для сравнения исследовались процессы формирования в РНУ пленок золота. Для них на диаграмме конденсации была выявлена только одна область anomalно низкоразориентированного роста ( $150-160 \text{ K}$ ). Структура пленок соответствовала кубической модификации.

## Обсуждение результатов

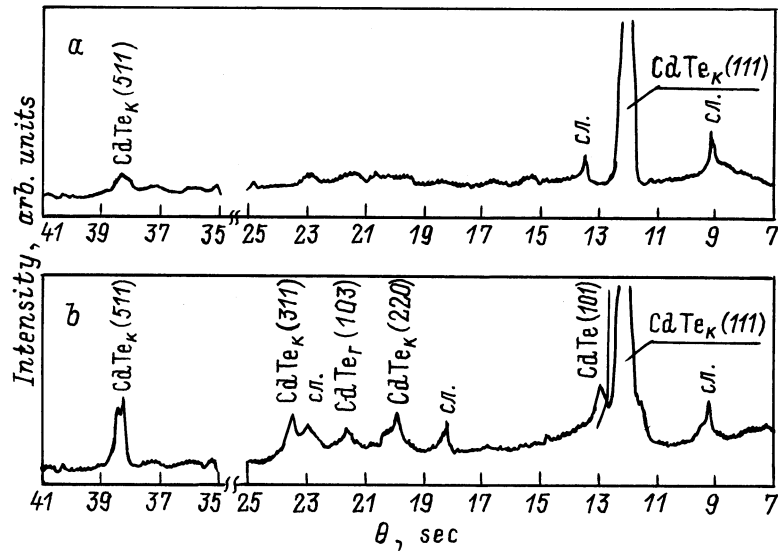
В [1,2,4] показано, что в РНУ процесс формирования пленок содержит в себе несколько стадий. Это зародышеобразование — образование дисперсных частиц (ДЧ) в объеме паровой фазы, конденсация ДЧ на поверхность подложки, встраивание (ориентация ДЧ в потенциальном поле подложки), коалесценция (слияние ДЧ), образование сплошной пленки. Определяющей для совершенства структуры является стадия встраивания. На охлажденной подложке она приводит к коррелированной ориентации ДЧ лишь при определенных условиях и осуществляется практически безактивационным путем.

В связи с этим авторами [1] была выдвинута принципиально новая гипотеза механизма встраивания — солитонная модель, в соответствии с которой ориентация ДЧ в поле подложки осуществляется нелинейными волнами типа солитонов, инициируемыми дислокациями несоответствия кристаллических решеток и способными осуществлять массоперенос практически без диссипации энергии. Для возникновения солитонов необходимо определенное соотношение между параметрами решеток ДЧ  $b(T_f)$  и подложки  $a(T_r)$

$$\frac{a(T_r) - b(T_f)}{b(T_f)} > (2/\pi)^{3/2} \sqrt{f/\lambda \cdot a(T_r)}, \quad (1)$$

которое при близости  $b(T_f)$  и  $a(T_r)$  может быть достигнуто варьированием температуры подложки  $T_r$  или температуры ДЧ  $T_f$ . Здесь  $f$  и  $\lambda$  — параметры, характеризующие силы взаимодействия между атомами ДЧ и подложки и силы взаимодействия между атомами подложки соответственно.

Рассмотрим с точки зрения солитонной модели экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе.



**Рис. 3.** Типичные рентгеновские дифрактограммы от пленок теллурида кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях при плотности падающего потока  $R = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и температуре подложки  $T_r, \text{К}$ : *a* — 220, *b* — 180.

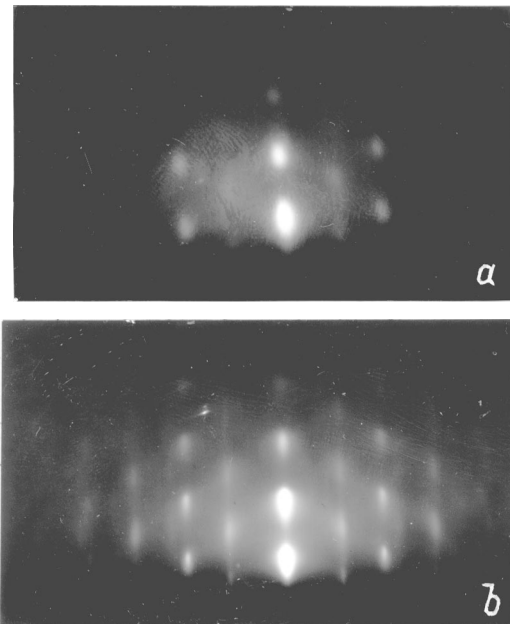
На рис. 1 представлены диаграммы конденсации. Нетривиальным на них является наличие областей с пониженной скоростью роста — областей, в которых формируется наиболее совершенная кристаллическая структура. Однако наличие этих областей предполагает именно солитонная модель. Согласно этой модели, после конденсации ДЧ на подложке температура ДЧ еще конечное время остается высокой [1]. Продолжительность этого времени, в числе прочего, зависит от того, возникнут ли в системе нелинейные колебания или нет. Если солитоны не возникают, то энергия рассеивается быстро, реиспарения атомов и молекул с ДЧ почти нет, скорость роста пленки высокая, но кристаллическое совершенство структуры низкое. Наоборот, если в системе возникают солитоны, то кинетическая энергия ДЧ долгое время остается высокой, возникает сильное реиспарение атомов и молекул с ДЧ, скорость роста пленки понижается, а кристаллическое совершенство структуры пленки в силу высокой подвижности ДЧ возрастает.

Необходимым условием для возникновения солитонов является (1). Из него, казалось бы, не следует наличие нескольких температурных областей, в которых формируются высоко ориентированные пленки. Однако в (1) не учтено, что соединения  $A^{II}V^VI$  могут кристаллизоваться в двух кристаллических модификациях — кубической и гексагональной, существенно отличающихся значениями постоянных решеток [5]. При учете этого факта из (1) следуют уже две температурные области высоко ориентированного роста. Одна — для кубической модификации, другая — для гексагональной.

Экспериментальные результаты этому соответствуют. Для пленок теллурида и сульфида кадмия было выявлено по две области гетероэпитаксиального роста. В одной из них формировались пленки монофазной структуры

(кубической для CdTe и гексагональной для CdS), в другой — смешанной (смесь кубической и гексагональной модификаций) (рис. 2–4). В то же время для золота, кристаллизовавшегося только в одной модификации — кубической, была выявлена только одна область ориентированного роста.

Теперь рассмотрим с точки зрения солитонной модели влияние плотности падающего потока на диаграмму конденсации. Для этого прежде всего вспомним, что в



**Рис. 4.** Типичные электронограммы от пленок сульфида кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях при плотности падающего потока  $R = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и температуре подложки  $T_r, \text{К}$ : *a* — 235, *b* — 145

настоящей работе плотность падающего потока увеличивалась путем поднятия температуры сублимации. Это значит, что с увеличением плотности падающего потока происходило увеличение его средней температуры, что в свою очередь приводило к увеличению температуры ДЧ. Последнее вызывало изменение постоянной решетки ДЧ, а значит в соответствии с солитонной моделью (уравнение (1)) должно было изменять область ориентированного роста. Это как раз и демонстрирует эксперимент (рис. 1).

Более того, направление сдвига — к высоким температурам — также согласуется с солитонной моделью. Согласно модели, область ориентированного роста должна начинаться при определенном соотношении постоянных решеток ДЧ и подложки, которому соответствует определенное соотношение температур, указанных объектов. Соответственно, если температура ДЧ повышается (что происходило при повышении плотности падающего потока), то температура подложки, при которой начинается ориентированный рост, также должна повыситься.

Влияние непосредственно плотности падающего потока на диаграмму конденсации можно проследить, рассматривая сглаживание кривых диаграмм и соответствующее ему изменение совершенства формирующейся структуры.

Действительно, согласно солитонной модели, на формирование нелинейных волн, ориентирующих ДЧ на подложке, требуется конечное время. При увеличении плотности падающего потока этого времени, в силу возрастания скорости конденсации ДЧ на поверхности подложки, может и не быть. Слияние ДЧ может наступить раньше, чем ДЧ сориентируются оптимальным образом в потенциальном поле подложки.

## Заключение

Исходя из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Формирование пленок  $A^{II}B^{VI}$  в резко неравновесных условиях содержит процессы, реализация которых позволяет сформироваться высокоориентированной структуре.

2. Условия реализации высокоориентированного роста коррелируют с условиями возникновения нелинейных волн в солитонной модели гетероэпитаксии.

3. Диаграммы конденсации соединений  $A^{II}B^{VI}$  в резко неравновесных условиях удовлетворительно описываются в рамках солитонной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32676).

## Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ, **39** (2), 382 (1997).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. Неорг. матер., **34** (3), 281 (1998).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТП, **31** (8), 966 (1997).
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168** (10), 1083 (1998).
- [5] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (Л., 1978).

Редактор В.В. Чалдышев

## Heteroepitaxy of semiconductor compounds $A^{II}B^{VI}$ on a cooled substrate

A.P. Belyaev, V.P. Rubets

St. Petersburg State Technological Institute,  
198013 St. Petersburg, Russia