

## Начальные стадии образования эпитаксиальных пленок соединений $A^2B^6$ в резко неравновесных условиях на подложке из слюды-мусковита

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин

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

(Поступила в Редакцию 22 мая 1996 г.)

Сообщается о результатах исследований начальных стадий гетероэпитаксиального роста пленок CdTe и CdS на подложках, охлажденных до отрицательных температур. Приводятся электронограммы и фотографии поверхности, соответствующие разным стадиям роста. Выявленные особенности (размер островков 20–25 nm,  $\delta$ -обратный характер функции распределения островков по размерам, монотонный процесс ориентации островков) объясняются в рамках фольмеровской теории гетерофазных флуктуаций и зарождения с использованием модели движения дислокаций несоответствия.

Широкий спектр оптико-электрических свойств соединений  $A^2B^6$  обусловил большой интерес к эпитаксиальным пленкам этих соединений. Однако осталась область, практически не охваченная исследованиями: синтез из паровой фазы на охлажденных подложках. Считалось, что эпитаксиальный рост пленок соединений  $A^2B^6$  возможен лишь на подложках, нагретых до нескольких сотен градусов Цельсия [1]. Настоящая работа, предварительное сообщение о результатах которой было сделано в [2], демонстрирует возможность эпитаксии на подложках, охлажденных до отрицательных температур. Она посвящена изучению начальных стадий эпитаксиального роста теллуридов и сульфидов кадмия в вышеуказанных условиях.

Пленки были приготовлены в квазизамкнутом объеме [3] на подложке, охлаждаемой жидким азотом [4]. Реактор с разогретым до температуры сублимации порошком и охлажденная подложка совмещались манипулятором только на время синтеза (не более нескольких секунд). Температуры реактора и подложки контролировались соответственно хромель-алюмелевой и медь-константановой термопарами. Пленки теллурида кадмия синтезировались из порошка CdTe при температуре сублимации 500°C, а пленки сульфида кадмия — из порошка CdS при температуре 650°C в вакууме  $10^{-3}$  Pa. Такая методика позволяла получать эпитаксиальные пленки теллурида кадмия при температурах подложки 228–233 K, а сульфида кадмия — при 212–218 K. Толщина пленок не превышала сотых долей микрона.

Для снижения влияния остаточной атмосферы и загрязнений подложки перед нанесением пленки подложка отжигалась в вакууме при температуре 1000°C, а вакуумированный объем промывался осушенным аргоном.

Подложка представляла собой слюду-мусковит, поверхность которой имела ориентацию (0001).

Для оценки коэффициента аккомодации и определения характера потока, отражаемого подложкой, проводились специальные контрольные опыты по схеме, показанной на рис. 1. На подложку накладывалось слюдяное кольцо, поверх которого располагалась пластинка слюды с узкой щелью. На щель под углом направлялся молекулярный поток от испарителя, а затем после синтеза исследовалась поверхность пластинки со щелью, обращенная к подложке.

Несущественность влияния излучения испарителя на температуру поверхности подложки проверялась по рельефу на тонком слое легкоплавкого вещества ( $T \simeq 320$  K), который помещался перед незаполненным порошком реактором в условия, моделирующие синтез пленок.

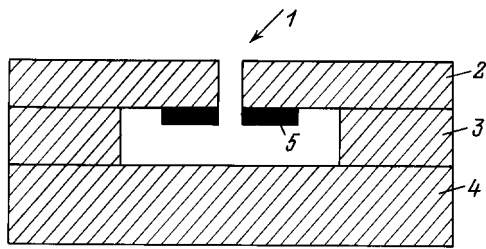
Толщины пленок оценивались на микроинтерферометре МИИ-4. Структурные исследования выполнялись на электронном микроскопе ПЭМ-100 и электронографе ЭМР-100.

Основные результаты исследований представлены на рис. 2, 3. На рис. 2 изображена пленка CdTe на подложке в электронном микроскопе на разных стадиях роста. Рис. 2, *a* показывает, что рост пленки начинается с появления островков с линейными размерами 20–25 nm, существенно отстоящих друг от друга. В их расположении не наблюдается определенной регулярности. С увеличением времени синтеза происходит заравнивание поверхности подложки островками того же размера (рис. 2, *b, c*). На определенной стадии пленка становится сплошной (рис. 2, *d*). При дальнейшем росте пленки рельеф поверхности практически не изменяется.

На рис. 3 представлены электронограммы пленки CdTe на разных стадиях роста. Рис. 2, 3 с одинаковыми буквенными индексами соответствуют одним и тем же пленкам.

Пленки имели кубическую модификацию и были ориентированы плоскостью (111) параллельно поверхности подложки.

Рис. 3, *a* показывает, что на начальной стадии роста пленка почти аморфная. Затем она становится поликристаллической с разориентацией по азимуту (рис. 3, *b*). С течением времени синтеза разориентация уменьшается (рис. 3, *c*), и к моменту слияния пленка становится эпитаксиальной (рис. 3, *d*).



**Рис. 1.** Схематическое изображение опытов по исследованию потока, отражаемого от подложки. 1 — поток конденсируемого вещества, 2 — пластинка со щелью, 3 — слюдяное кольцо, 4 — подложка, 5 — "ореол".

Процессы формирования эпитаксиальных пленок сульфида кадмия в электронном микроскопе и электронографе выглядели аналогично.

Изучение поверхности пластинки со щелью, помещаемой над подложкой в контрольных опытах, показало, что на всех стадиях роста на поверхности пластинки, обращенной к подложке, образуется равномерный "ореол" с плохо ориентированной структурой, близкой к аморфной.

Наличие "ореола" свидетельствует об отличии коэффициента аккомодации  $\alpha$  от единицы. По нашим оценкам,  $\alpha \simeq 0.1$ . Последнее в свою очередь в силу [4]

$$\alpha = (T_v - T_r)/(T_v - T), \quad (1)$$

где  $T_v$ ,  $T_r$ ,  $T$  — температуры соответственно падающего потока, частиц на подложке и подложки, свидетельствует о разных температурах подложки и островков на подложке, причем именно островков, а не отдельных адатомов, поскольку, согласно известным теоретическим исследованиям [5], для того, чтобы отдельный адатом десорбировался с подложки без диффузии по поверхности, температура падающего потока должна превышать  $6000^\circ \text{K}$ .

Таким образом, исследование процессов формирования пленок CdTe и CdS на подложке из слюды-мусковита показали, что эпитаксиальный рост пленок соединений  $A^2B^6$  в резко неравновесных условиях характеризуется следующими особенностями: 1) рост пленки начинается с образования островков размером 20–25 nm с температурой выше температуры подложки; 2) начальная стадия роста состоит в увеличении плотности островков неизменного размера на подложке; 3) ориентация островков пленки на подложке происходит монотонно в процессе синтеза.

Обсудим последовательно возможные причины выявленных особенностей.

Известно, что отдельный атом или молекула, падающие на подложку, очень быстро рассеивают избыточную кинетическую энергию. Характерное время релаксации  $\sim 2/\omega_0$  [6], где  $\omega_0$  — собственная частота колебаний атомов решетки подложки ( $\omega_0 \simeq 10^{14} \text{s}^{-1}$ ). С другой стороны, известно, что в силу относительно

низкой энергии падающего молекулярного потока ( $T_v < 650^\circ \text{C}$ ) пар адатомов не может существенно изменить температуру подложки [7]. Следовательно, отдельные атомы и молекулы на подложке оказываются практически неподвижными, и образование зародышей новой фазы из них могло бы быть возможным только за счет попадания многих атомов и молекул в очень малую область, внутри которой существенно влияние относительно короткодействующих межатомных сил, что, естественно, маловероятно. Поскольку в эксперименте уже через очень короткое время (доли секунды) наблюдается значительная плотность зародышей (рис. 2, а), более вероятным представляется образование этих зародышей непосредственно в газовой фазе. Значительный размер зародышей подтверждает справедливость такого предположения.

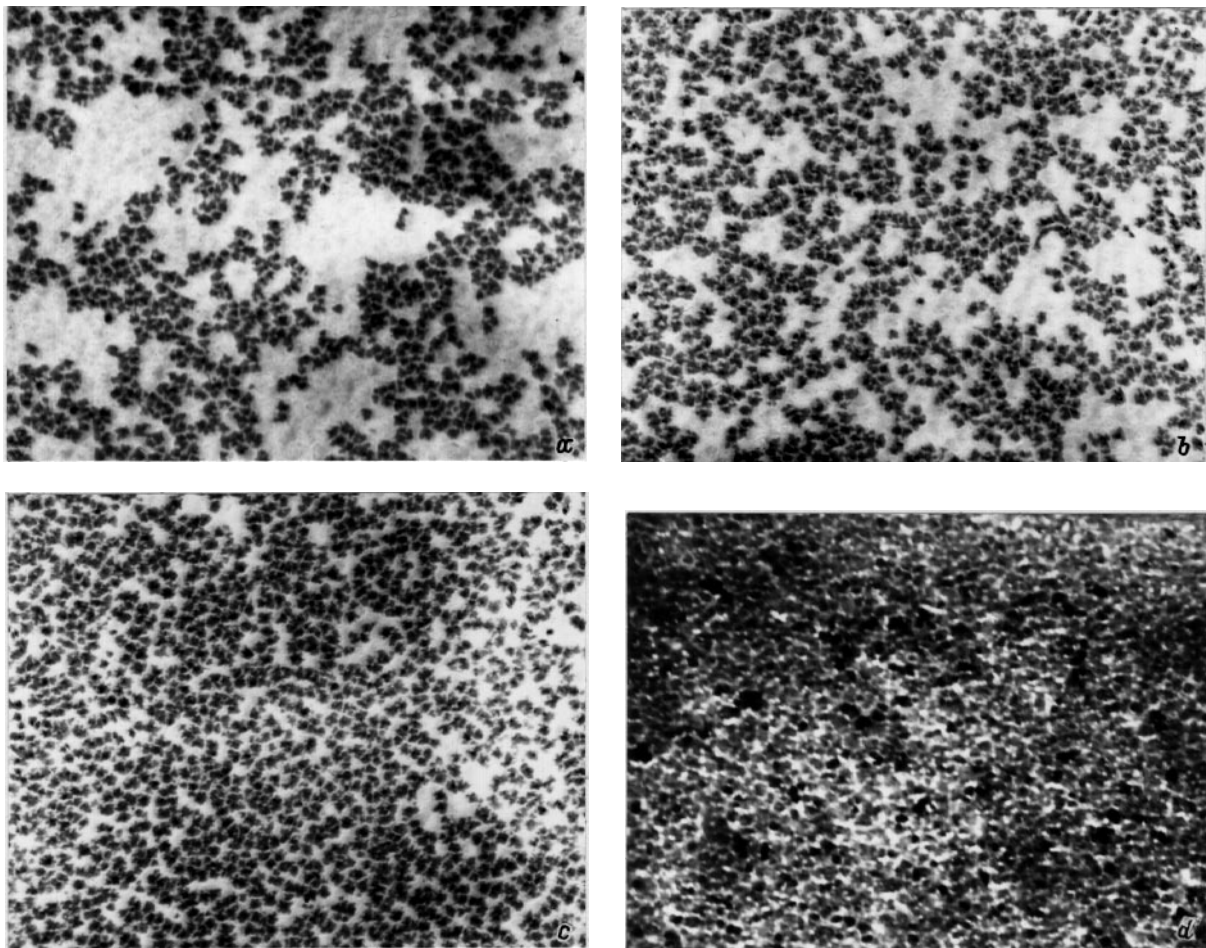
Зародыши, возникшие за счет гетерофазных флуктуаций в молекулярном потоке, будут уже иначе, чем атомы и молекулы, взаимодействовать с подложкой. Время рассеяния их избыточной внутренней энергии будет значительно большим, поскольку оно будет определяться уравнением [8]

$$\partial T/\partial t = \chi \Delta T, \quad (2)$$

где  $\chi$  — температуропроводность,  $\Delta$  — оператор Лапласа.

Кроме того, эти зародыши будут иметь поверхность, поглощающую излучение от испарителя, причем значительно большую, чем поверхность контакта с подложкой, через которую отводится избыточная внутренняя энергия (для полусферических зародышей отличие в 2 раза). Указанные факторы в совокупности и определяют повышенную относительно подложки температуру островков пленки, наблюдаемую нами экспериментально.

Дельтообразный характер функции распределения островков пленки по размерам, на наш взгляд, является дополнительным аргументом в пользу выше-рассмотренной модели. Фольмеровская теория гетерофазного зарождения предполагает наличие в газовой фазе зародышей разного размера вплоть до критического. Однако вклад докритических зародышей в скорость зародышеобразования несуществен. Большинство докритических зародышей распадается вновь, и только случайно возникает последовательность благоприятных флуктуаций. В нашем случае по причинам, указанным выше, даже стабильные островки на подложке обладают существенно большей, чем подложка, температурой. В силу конечного времени релаксации избыточной энергии зародыши, попадающие на подложку из паровой фазы, конечное время обладают еще более высокой температурой. В этих условиях большинство докритических зародышей успевает распасться, что и обеспечивает наблюдаемый экспериментально низкий коэффициент аккомодации и характер функции распределения



**Рис. 2.** Изображение пленки теллурида кадмия на охлажденной подложке в электронном микроскопе. *a-d* соответствуют разным стадиям роста пленки.

островков пленки по размерам, близкий к дельтообразному.

Рассмотрим возможные механизмы наблюдаемого экспериментально монотонного процесса азимутальной ориентации островков пленки.

Принято считать, что подобные процессы должны иметь место при диффузионной коалесценции [1]. В рассматриваемом случае из-за низкой температуры подложки и малости времени формирования ориентации такое объяснение вряд ли приемлемо. С другой стороны, известно, что большое значение в гетероэпитаксиальном росте имеет совмещение кристаллических решеток пленки и подложки. Нарушение совмещения приводит к возникновению упругих сил, за счет которых может происходить "принудительная" перестройка решетки бездиффузионным путем. В частности, в [9] рассматривается миграция кристаллических островков по кристаллической подложке иной фазы за счет дислокаций несоответствия. Авторы теоретически обосновывают возможность резкого увеличения подвижности островка в случае определенного соотношения между параметрами решеток

островка и подложки, а именно

$$\varepsilon = (a - b)/b > (2\pi)^{3/2} \sqrt{f/\lambda a}, \quad (3)$$

где  $a$  — параметр решетки подложки,  $b$  — параметр решетки островка в плоскости подложки,  $f$  — константа, характеризующая силу, действующую на атомы островка со стороны подложки,  $\lambda$  — параметр, характеризующий силы взаимодействия атомов островка друг с другом.

При выводе соотношения (3) авторами не учитывалось влияние температуры. Лагранжиан, выбранный ими за исходный, имел вид

$$L = \int \left\{ \frac{m}{2} \left( \frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 - af \left[ \frac{\lambda a}{2f} \left( \frac{\partial y}{\partial t} - \varepsilon \right)^2 + \frac{1}{2\pi} \left( 1 - \cos \frac{2\pi y}{a} \right) \right] \right\} dx, \quad (4)$$

где  $m$  — масса атома островка,  $y$  — переменная, характеризующая отклонение атома островка от соответствующего минимума потенциала подложки в момент времени  $t$ ,  $x$  — координата вдоль подложки.

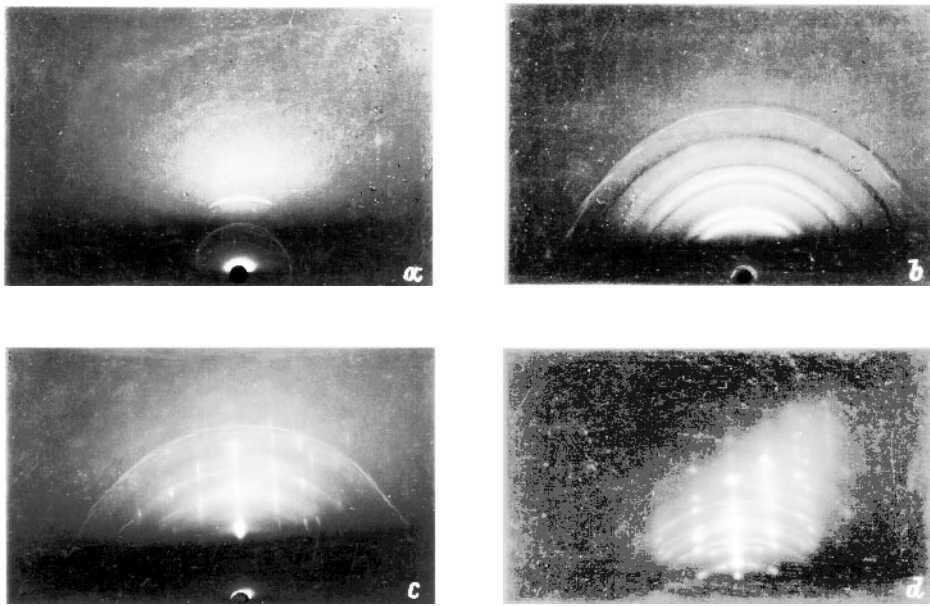


Рис. 3. Электронограммы пленки теллурида кадмия на охлажденной подложке. *a–d* соответствуют разным стадиям роста пленки.

Как можно видеть из (4), самый простой путь учета влияния температуры заключается в введении температурной зависимости параметров решеток. В этом случае все результаты, полученные авторами, останутся в силе, только в конечном выражении (3)  $\varepsilon$  следует рассматривать как функцию температуры.

Из представленных выше результатов следует, что в случае формирования пленок на охлажденных до отрицательных температур подложках зависимость  $\varepsilon$  от температуры будет особенно сильной, так как в этом случае кроме разных температурных коэффициентов линейного расширения будет сказываться температурный градиент между островками и подложкой. Причем последний также будет зависеть от температуры подложки. Следовательно, согласно (3), варьируя температуру подложки, мы можем подобрать условия, при которых островок приобретет высокую подвижность. Эта подвижность будет, как показано в [9], обусловлена солитонами, возникающими из-за несоответствия решеток островка и подложки. Поскольку в случае формирования кристаллического островка на ориентирующей подложке минимуму потенциальной энергии будет соответствовать ориентированное положение, естественно предположить, что возникновение солитонов будет способствовать ориентации.

Предлагаемая модель подтверждается экспериментальными результатами. Если для пленок CdTe, имеющих постоянную решетку 0.648 nm, наиболее характерен эпитаксиальный рост при температуре подложки  $T \approx 230$  K, то для пленок CdS с постоянной решеткой 0.582 nm — при  $T \approx 215$  K. Более того, все из выявленных нами областей ориентированного роста

пленок твердых растворов  $CdS_xTe_{1-x}$  расположены в зависимости от состава в интервале температур  $T = 230–215$  K.

Отсутствие рефлексов от подложки на начальной стадии роста свидетельствует о наличии на поверхности тонкого слоя из адатомов, который при синтезе на горячей подложке не образуется из-за диффузии отдельных атомов к островкам.

Таким образом, представленные результаты позволяют сделать следующие выводы: 1) гетероэпитаксиальный рост пленок соединений  $A^2B^6$  на подложках, охлажденных до отрицательных температур, осуществляется через возникновение одинаковых островков размером 20–25 nm, плотность которых в дальнейшем постепенно увеличивается, их ориентация приобретает одинаковое направление, а размер островков почти не изменяется; 2) величина островков и дельтообразный характер функции их распределения по размерам могут быть удовлетворительно объяснены на основе гетерофазных флуктуаций фольмеровской теории зарождения; 3) характер ориентации островков на охлажденной подложке коррелирует с температурной вариацией несоответствия кристаллических решеток осаждаемого вещества и подложки.

В заключение заметим, что предложенная модель эпитаксиального роста, на наш взгляд, удовлетворительно объясняет начальные стадии образования фуллереновых пленок, о которых сообщалось в [10], поскольку экспериментальные результаты, представленные авторами, вполне согласуются с описанными выше вплоть до существенно неравновесных условий синтеза.

Работа выполнена при поддержке Всероссийского фонда фундаментальных исследований (№ 96-02-19138).

### Список литературы

- [1] Л.С. Палатник, И.И. Паширов. Эпитаксиальные пленки. М. (1971). 480 с.
- [2] В.П. Рубец, К.К. Муравьева, А.П. Беляев, И.П. Калинин. IV Междунар. конф. по физике и технологии пленок. Ивано-Франковск (1995). Т. 1. С. 35.
- [3] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Л. (1978). 312 с.
- [4] К.К. Муравьева, В.П. Рубец, Я.С. Смирнов, И.П. Калинин. ПТЭ, 5, 188 (1991).
- [5] В. McCarroll, G.J. Ehrlich. Chem. Phys. **38**, 523 (1963).
- [6] Handbook of Thin Film Technology / Ed. L.I. Maissel, R. Glang. N.Y. (1970). V. 2. 768 p.
- [7] Д. Хирс, Г. Паунд. Испарение и конденсация. М. (1966). 453 с.
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. М. (1987). 246 с.
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **36**, 5, 1461 (1994).
- [10] Ю.Ф. Бирюлин, А.Я. Вуль, И.К. Ионова, О.И. Коньков, Т.Л. Макарова, В.П. Михеев, Д.А. Саксеев, Е.И. Теруков, В.А. Шульбах. ФТТ **37**, 10, 3124 (1995).