

УДК 621.315.592

Когерентные фазовые равновесия в системе Zn–Cd–Te и жидкофазная эпитаксия упругодеформированных слоев твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$

© П.П. Москвин[¶], Л.В. Рашковецкий^{*¶}, Ф.Ф. Сизов^{*}, В.А. Мошников⁺Житомирский государственный технологический университет,
10005 Житомир, Украина^{*} Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина⁺ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 июня 2010 г. Принята к печати 3 декабря 2010 г.)

Экспериментально и теоретически исследовано влияние упругих напряжений, возникающих в эпитаксиальных слоях твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$, осаждаемых на подложку CdTe, на параметры процесса выращивания. Фазовые равновесия между упругонапряженным слоем твердого раствора, кристаллическая решетка которого непрерывным образом (когерентно) сопряжена с кристаллической решеткой массивной подложки, описывались когерентной диаграммой состояния. Процессы массопереноса вещества при формировании гетероструктур на основе указанных твердых растворов и подложки из исходных двухкомпонентных соединений описывались в модели диффузионно-ограниченной кристаллизации. Показано, что такими термодинамическими представлениями возможно описать полученные экспериментальные данные по параметрам проведения процесса кристаллизации упругонапряженных слоев твердых растворов при формировании гетеропереходов в системе, включающей Zn–Cd–Te и подложку из исходного двухкомпонентного соединения.

1. Введение

Твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Te$ представляют практический интерес как буферный материал при формировании строго согласованных по периоду кристаллических решеток гетероструктур для приборов инфракрасной техники, где в качестве активного слоя применяют твердый раствор $Cd_xHg_{1-x}Te$. Кроме этого, материал представляется перспективным для использования в качестве активной среды датчиков рентгеновского излучения и мягкой компоненты проникающей радиации [1,2].

Достаточно толстые (> 1 мкм) слои $Zn_xCd_{1-x}Te$ получают эпитаксиальной кристаллизацией из жидкой фазы. Относительная простота и дешевизна проведения такого технологического процесса совместно с открывающейся возможностью получения информации о термодинамических свойствах системы стимулирует проведение исследований физических явлений, сопровождающих кристаллизацию материала в таких условиях.

Отличительной особенностью твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ является существенное различие в параметрах решетки исходных смешиваемых бинарных компонентов (ZnTe и CdTe), образующих материал. Относительное различие параметров решетки исходных соединений ZnTe и CdTe ($a_{ZnTe} = 6.08 \text{ \AA}$, $a_{CdTe} = 6.48 \text{ \AA}$) составляет величину: $\Delta a/\bar{a} = 2(a_{CdTe} - a_{ZnTe})/(a_{CdTe} + a_{ZnTe}) \approx 6.4\%$. Для сравнения отметим, что аналогичный параметр для наиболее исследованного твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.2$) при его

осаждении на подложку из исходного бинарного соединения составляет величину $\Delta a/\bar{a} \approx 0.3\%$ [3].

Достаточно сильная зависимость параметра решетки твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ от состава, которая и используется на практике для компенсации незначительного несоответствия в системе $Cd_xHg_{1-x}Te$ –CdTe и формирования буферного слоя, неизбежно приводит к появлению в растущем слое механических напряжений. На рис. 1 показана топограмма слоя твердого раствора $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$, осажденного на подложку из теллурида кадмия. Измеренное рентгенодифракционными методами (метод Бонда) несоответствие параметров решеток

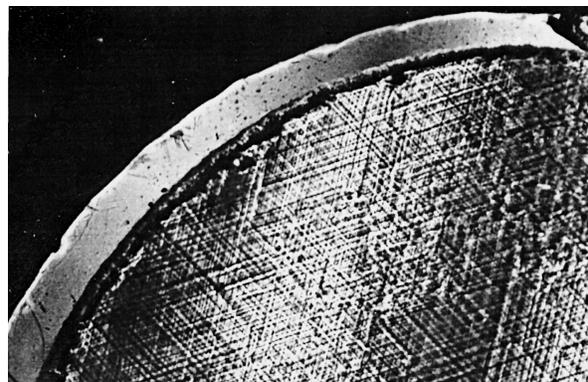


Рис. 1. Топограмма пленки твердого раствора $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$, осажденного на подложку CdTe с кристаллографической ориентацией (111)В. Отражение (440) Cu K α -излучения. Глубина экстинкции 2–3 мкм.

[¶] E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua^{¶¶} E-mail: rashlv@ukr.net

слоя и подложки в такой ситуации составляло величину $\Delta a/a_{\text{CdTe}} = 0.55\%$. На рис. 1 отчетливо видны системы пересекающихся 60-градусных дислокационных сеток, ориентированных в плоскости (110), обусловленных появлением в пленке значительных механических напряжений, связанных с достаточно большим несоответствием параметров решеток в структуре. Высокую дефектность слоя подтверждают и сравнительные данные по измерению ширины на половине высоты максимума кривой качания (отражение (333) $\text{CuK}\alpha$ -излучения) со стороны слоя и со стороны подложки в выращенной гетероструктуре. Анализ полученных данных показал, что ширина кривой качания для подложки находилась в пределах 50–70'', тогда как ширина кривой качания для эпитаксиального слоя $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ существенно возросла и достигала значений $\sim 200''$.

В то же время анализ энергетических затрат, идущих на образование дислокаций несоответствия даже в значительных концентрациях, показывает, что на этот процесс уходит только около 10% упругой энергии, сосредоточенной в структуре из-за несоответствия периодов решеток [4]. Последнее означает, что даже в такой ситуации слой осаждается в упругонапряженном состоянии, когда кристаллическая решетка слоя непрерывным образом (когерентно) сопрягается с кристаллической решеткой массивной подложки. Наличие в ростовой системе механических напряжений ответственно за появление в системе избыточной, по сравнению с химической компонентой, вносимой упругой энергии. Такая ситуация приводит к изменению параметров фазовых равновесий в эпитаксиальной системе, а именно сказывается на температуре кристаллизации твердого раствора и на его составе [4]. Фазовые равновесия между напряженным тонким слоем, кристаллическая решетка которого непрерывным образом сопряжена с кристаллической решеткой подложки, описываются когерентной диаграммой состояния [4]. Именно такая диаграмма состояния позволяет в первом приближении осуществить выбор условий осаждения упругонапряженных слоев твердого раствора в эпитаксиальном процессе.

Таким образом, целью настоящей работы является расчет параметров когерентного фазового равновесия в системе $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Te}$ и анализ кинетики протекания эпитаксиального процесса получения упругонапряженных слоев твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ на подложках из исходных бинарных соединений методом жидкофазной эпитаксии.

2. Фазовые равновесия между упругонапряженной пленкой и расплавом

Фазовое равновесие между расплавом и слоем трехкомпонентного твердого раствора системы $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Te}$, когерентно сопряженного с массивной подложкой из

двухкомпонентного соединения, входящего в этот твердый раствор, описывается следующей системой уравнений [3,4]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{ZnTe}}^F (T_{\text{ZnTe}}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{\text{Zn}}^S x_{\text{Te}}^S}{x_{\text{Zn}}^{Sl} x_{\text{Te}}^{Sl}} \right) &= \ln \gamma_{\text{ZnTe}}^S x_{\text{ZnTe}}^S \\ &+ B [(1 - x_S)^2 - (1 - x_{\text{ZnTe}}^S)^2] / RT, \\ \Delta S_{\text{CdTe}}^F (T_{\text{CdTe}}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{\text{Cd}}^S x_{\text{Te}}^S}{x_{\text{Cd}}^{Sl} x_{\text{Te}}^{Sl}} \right) &= \ln \gamma_{\text{CdTe}}^S x_{\text{CdTe}}^S \\ &+ B [x_S^2 - (x_{\text{ZnTe}}^S)^2] / RT, \end{aligned} \quad (1)$$

$$RT \ln \gamma_j = \alpha^S (1 - x_j^S)^2, \quad x_{\text{ZnTe}}^S + x_{\text{CdTe}}^S = 1,$$

$$j = \text{ZnTe}, \text{CdTe},$$

где T^F , ΔS^F с соответствующими нижними индексами — температура и энтропия плавления соединений ZnTe , CdTe . Индекс Sl относится к жидкой фазе стехиометрического состава; γ_j , α^S — коэффициент активности компонента j и параметр взаимодействия в твердой фазе соответственно; x_j^S , x_S — параметры состава твердого раствора и состава подложки соответственно; B — функция модулей упругости твердого раствора, зависящая от кристаллографической ориентации растущего слоя.

В работах [5,6] нами показано, что фазовые равновесия $p-T-X$ (давление–температура–состав) в полупроводниковых системах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ удовлетворительно описываются моделью полиассоциативных растворов. Согласно такому приближению, расплав рассматриваемой системы представляется набором ассоциатов: ZnTe , Zn_2Te , ZnTe_2 , Zn_2Te_3 , CdTe , Cd_2Te , Cd_2Te_3 , CdTe_2 , ZnCdTe_3 , ZnCdTe и свободных атомов Zn , Cd , Te . При этом взаимосвязи между комплексами в жидкой фазе и общим содержанием каждого компонента расплава (валовый состав) записываются в виде [5,6]

$$X_{\text{Cd}}G - x_{\text{CdTe}} - x_{\text{CdTe}_2} - 2(x_{\text{Cd}_2\text{Te}_3} + x_{\text{Cd}_2\text{Te}}) - x_{\text{ZnCdTe}} - x_{\text{ZnCdTe}_3} - x_{\text{Cd}} = 0, \quad (2)$$

$$X_{\text{Zn}}G - x_{\text{ZnTe}} - x_{\text{ZnTe}_2} - 2(x_{\text{Zn}_2\text{Te}_3} + x_{\text{Zn}_2\text{Te}}) - x_{\text{ZnCdTe}} - x_{\text{ZnCdTe}_3} - x_{\text{Zn}} = 0,$$

$$X_{\text{Te}}G - x_{\text{ZnTe}} - x_{\text{CdTe}} - x_{\text{ZnCdTe}} - 2(x_{\text{ZnTe}_2} + x_{\text{CdTe}_2}) - x_{\text{Zn}_2\text{Te}} - x_{\text{Cd}_2\text{Te}} - 3(x_{\text{Zn}_2\text{Te}_3} + x_{\text{Cd}_2\text{Te}_3} + x_{\text{ZnCdTe}_3}) - x_{\text{Te}} = 0,$$

$$G = 1 + x_{\text{CdTe}} + x_{\text{ZnTe}} + 2(x_{\text{CdTe}_2} + x_{\text{ZnTe}_2} + x_{\text{Cd}_2\text{Te}} + x_{\text{Zn}_2\text{Te}} + x_{\text{ZnCdTe}}) + 4(x_{\text{Cd}_2\text{Te}_3} + x_{\text{Zn}_2\text{Te}_3} + x_{\text{ZnCdTe}_3}),$$

$$X_{\text{Te}} + X_{\text{Zn}} + X_{\text{Cd}} = 1, \quad \sum_{i=1}^{13} x_i = 1,$$

где X_{Zn} , X_{Te} , X_{Cd} — атомные доли цинка, теллура и кадмия в расплаве, $x_{\text{Zn}_p\text{Te}_q}$, $x_{\text{Cd}_p\text{Te}_q}$ — мольные доли комплексов состава Zn_pTe_q и Cd_pTe_q в жидкой фазе.

Упругие постоянные (c_{km}) и периоды кристаллических решеток (ПКР) соединений CdTe и ZnTe при различных температурах [7–11]

Соединение	T, K	c_{11}, GPa	c_{12}, GPa	c_{44}, GPa	ПКР, Å
CdTe	298	53.8	37.4	20.18	6.480 [11]
	77	56.2	39.4	20.61	
ZnTe	800	65.5	38.0	27.67	
	298	72.2	40.9	30.80	6.08 [10]

Концентрации жидкофазных комплексов связаны между собой уравнениями закона действующих масс:

$$\frac{x_A^p x_{Te}^q}{x_{A_p Te_q}} = K_{pq}(T), \quad (3)$$

$$K_{ZnCdTe_3}(T) = x_{Cd} x_{Zn} x_{Te}^3 / x_{ZnCdTe_3},$$

$$K_{ZnCdTe}(T) = x_{Cd} x_{Zn} x_{Te} / x_{ZnCdTe},$$

где K_{pq} — константы диссоциации комплексов состава $A_p Te_q$ ($A = Zn, Cd$), которые свойственны двухкомпонентной жидкой фазе, соответствующей исходным двухкомпонентным соединениям; x_{ZnCdTe_3} и x_{ZnCdTe} — концентрации комплексов $ZnCdTe_3$ и $ZnCdTe$ в расплаве, $K(T)$ — константы диссоциации комплексов, зависящие от температуры. Общее количество ассоциатов в жидкой фазе равно 13.

Известно [3,4], что параметр B является функцией кристаллографической ориентации подложки, на которую осаждается эпитаксиальный слой. Согласно [3,4], при выращивании слоя на плоскости (111) или (100) кристалла, обладающего кубической симметрией, этот параметр является следующей комбинацией упругих констант:

$$B_{111} = \frac{N_0}{4} \left(\frac{da}{dx} \right)^2 a \frac{6(c_{11} + 2c_{12})c_{44}}{(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})},$$

$$B_{100} = \frac{N_0}{4} \left(\frac{da}{dx} \right)^2 a \left(c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{12}^2}{c_{11}} \right), \quad (4)$$

где a, c_{km} — период кристаллической решетки ненапряженного твердого раствора и его модули упругости соответственно, N_0 — число Авогадро.

Упругие константы, как и период кристаллической решетки для текущего состава твердого раствора, рассчитывались методом линейной интерполяции с использованием в качестве входной информации данных о соответствующих свойствах исходных бинарных соединений. Необходимые для расчетов указанных параметров данные о свойствах кристаллической решетки соединений заимствованы из работ [7–11] и представлены в таблице.

Упругие постоянные соединений являются функцией температуры. Для теллурида кадмия эти данные в [7]

приведены для двух температур, величины упругих постоянных при типичной температуре проведения процесса выращивания для теллурида цинка рассчитывались с использованием их температурных коэффициентов [8,9]. В целом в расчетах упругой компоненты энергии смешения для твердых растворов и при отсутствии прямых экспериментальных данных об этих параметрах при температурах фазообразования в системе их величины были скорректированы в сторону уменьшения на 10% относительно соответствующих величин при комнатной температуре. Такая величина температурной коррекции указанных параметров является типичной для соединений классов $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ и соответствует их температурному уменьшению до условий проведения кристаллизационного процесса в системе [3,4].

Температурные зависимости констант диссоциации комплексов в расплаве, а также другие термодинамические параметры системы Zn–Cd–Te, необходимые для расчетов, заимствованы из работ [3,12].

3. Диффузионная модель массопереноса

В работах [3,12] нами было показано, что корректное сопоставление расчетных и экспериментальных результатов, полученных по данным о жидкофазной эпитаксии твердых растворов системы $A^{II}B^{VI}$, может быть успешным только при условии, что принимается во внимание кинетическая поправка, учитывающая замедленность диффузионного массопереноса вещества из объема жидкой фазы к поверхности роста. Наиболее эффективно эту поправку можно рассчитать, применив диффузионное приближение для описания процессов массопереноса вещества из полубесконечной среды [4,12]. В таком приближении концентрации компонентов на поверхности роста остаются постоянными величинами и для описания концентрационных профилей компонентов возможно применение известного решения диффузионной задачи для случая массопереноса в полубесконечную среду [4]. Затем, учитывая условия сохранения вещества при его переходе через межфазную границу, можно прийти к следующим выражениям, связывающим еще не известные концентрации компонентов на границе раздела фаз со скоростью роста слоя и кинетическими параметрами системы [3,4,12]:

$$x_{S,i}^0 - x_i^0 = \frac{x_i^\infty - x_i^0}{\sqrt{\pi}(\lambda/\Delta_i^{1/2}) \exp(\lambda^2/\Delta_i) \operatorname{erfc}(\lambda/\Delta_i^{1/2})},$$

$$\lambda = \frac{C_S}{C_I} \left(\frac{t}{D_{Cd}} \right)^{1/2} V(t), \quad (5)$$

$$h = \int_0^t V(t) dt = 2\lambda \frac{C_I}{C_S} (D_{Cd} t)^{1/2}, \quad \Delta_i = D_i/D_{Cd}, \quad i = Zn, Cd,$$

где $x_{S,i}^0, x_i^0$ — концентрации компонентов на межфазной границе со стороны твердой и жидкой фазы соответ-

ственно, x_i^∞ — содержание компонента в расплаве вдали от межфазной границы (состав исходной жидкой фазы), D_i — парциальный коэффициент диффузии компонента; λ , $V(t)$, h — параметр скорости роста, мгновенная скорость роста слоя и его толщина соответственно; C_s , C_l — мольные плотности твердого раствора и расплава соответственно в условиях проведения процесса.

В предыдущем разделе показано, что фазовые равновесия в рассматриваемой системе могут быть описаны в рамках термодинамической модели, когда расплав представляется набором ассоциатов различного состава. Такой подход предполагает, что при анализе кинетики роста слоев необходимо рассматривать массоперенос всех комплексов, существующих в жидкой фазе в окрестности границы раздела фаз. Последнее предполагает совместное решение системы дифференциальных уравнений диффузии, записанных для всех комплексов в расплаве. Это неизбежно привело бы к значительному усложнению математической постановки и численного обеспечения решения задачи. В то же время в условиях проведения экспериментов по осаждению слоев в системе Zn–Cd–Te растворимость цинка и кадмия в теллуровом растворе находится на уровне 10^{-3} и 10^{-2} атомных долей соответственно.

С учетом того что расплав в такой ситуации является сильно разбавленным, а также с учетом относительно невысокой достоверности определения величин парциальных коэффициентов диффузии компонентов жидкой фазы в рассматриваемом температурном интервале в работе массоперенос компонентов материала описывался по изменению валового состава. Сказанное служит основанием применить уравнения (4) к массопереносу цинка и кадмия.

Известно [4], что, до тех пор пока жидкую фазу можно считать эффективно полубесконечной средой по отношению к концентрациям компонентов на межфазной границе, параметр λ , как и величины $x_{S,i}^0$, x_i^0 , остается постоянным. Временным критерием выполнения такого допущения считают интервал времен роста $t \leq 0.2L^2/D_i$, где L — толщина слоя исходного расплава. Отметим, что в соответствии с выбранной методикой выращивания слоев твердых растворов из жидкой фазы толщина расплава находилась на уровне 3–5 мм. Поэтому указанное условие выполнялось для всех времен проведения эпитаксиальных процессов, длительности которых не превышали 30 мин.

В соответствии с моделью диффузионно-ограниченной кристаллизации концентрации компонентов на границе роста $x_{S,i}^0$, x_i^0 связаны между собой уравнениями фазовых равновесий (1)–(3), учитывающими или нет наличие в системе упругой энергии. Таким образом, выражения (3), (5) образуют систему уравнений, которые полностью описывают кристаллизацию слоя твердого раствора постоянного состава в изотермическом режиме. Эти уравнения решались в работе численными методами. Разработанные вычислительные программы позволяли рассчитывать состав твердого раствора,

осаждаемого из жидкой фазы заданного состава при выбранной температуре роста, а также находить состав исходного раствора, из которого должна осуществляться кристаллизация слоя заданного состава при выбранной температуре.

Необходимые для кинетического анализа величины парциальных коэффициентов диффузии кадмия и цинка в жидком теллуре были приняты такими же, как в ранее выполненных расчетах процессов роста слоев в системах Cd–Hg–Te [3] и Zn–Cd–Te [12].

4. Методика экспериментов

Эксперименты по выращиванию пленок твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ составов, соответствующих $x \approx 0.05–0.20$, проводились методом жидкофазной эпитаксии в закрытой вакуумированной системе в температурном интервале $T = 500–600^\circ\text{C}$ из пересыщенных расплавов, растворителем в которых являлся теллур. Слои осаждались на химически полированные монокристаллические подложки CdTe, вырезанные из слитков, выращенных вертикальным методом Бриджмена. Кристаллографическая ориентация подложек — (111). Особое внимание при проведении осаждения уделялось полному удалению расплава с поверхности выращенной пленки. Трудности проведения такого рода процесса связаны с низким коэффициентом поверхностного натяжения ростового раствора, состоящего на 99% из жидкого теллура, который ответствен за высокую смачиваемость подложки. Поэтому полное удаление расплава с поверхности осажденного слоя достигалось за счет интенсивного вращения ростовой системы после проведения эпитаксиального наращивания. Последнее действие позволяло получать зеркально гладкую поверхность выращенного слоя с минимальным количеством дефектов.

Состав выращенных слоев определялся методом рентгеновской дифрактометрии по кривым отражения $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения с последующим использованием закона Вегарда. Точность определения параметра состава x твердого раствора составляла 1% относительно измеряемой величины. Состав твердого раствора также контролировался по спектрам низкотемпературной фотолюминесценции, полученным при температуре 5 К. По известным и достаточно надежным данным для зависимости ширины запрещенной зоны материала от его состава при указанной температуре [13] выполнялась оценка состава твердой фазы. Отметим, что состав твердого раствора, найденный по данным рентгеновских измерений, отличался от состава, определенного по данным фотолюминесценции, не более чем на 3–5%.

5. Результаты и обсуждение

Прежде чем выполнять сопоставление экспериментальных и расчетных результатов по влиянию упругих

напряжений на кристаллизационный процесс в системе „расплав (Zn–Cd–Te)^L–подложка из исходного двухкомпонентного соединения“, представляется необходимым выполнить расчеты наиболее важных параметров, характеризующих фазовые равновесия между упругодеформированным слоем и расплавом. Наиболее эффективно оценивать влияние механических напряжений на смещение параметров фазовых равновесий в системе, рассчитывая контактное переохлаждение жидкой фазы и отклонение состава растущей пленки по сравнению с составом, определяемым равновесной диаграммой состояния. Под контактным переохлаждением понимают разницу между температурой истинного, химического фазового равновесия и температурой, при которой в термодинамическом равновесии находится расплав того же состава и упругонапряженная пленка [4]. Контактное переохлаждение для типичной температуры эпитаксии в рассматриваемой системе было рассчитано следующим образом. Для выбранного состава твердого раствора и температуры фазового равновесия T_0 по уравнениям гетерофазного равновесия (компоненты формул (1), содержащие упругие постоянные, приравнявались нулю) осуществлялся расчет состава равновесной жидкой фазы. По найденному составу равновесной жидкой фазы в соответствии с уравнениями когерентного равновесия находилась новая температура равновесия T_C между напряженным слоем, сопряженным с подложкой исходного двухкомпонентного соединения, и его новый, когерентный состав. Естественно, что величина контактного переохлаждения рассчитывалась как разность между заданной температурой химического равновесия и температурой когерентного равновесия, найденной с учетом наличия механических напряжений в растущем слое: $\Delta T_C = T_0 - T_C$.

На рис. 2 приведены данные по контактному переохлаждению в системе Zn–Cd–Te, которое обеспечит состояние фазового равновесия между упругонапряженной пленкой, когерентно сопряженной с подложкой исходного бинарного соединения, и собственным расплавом, когда температура истинного, химического равновесия составляет 580°C . На рис. 2 состав жидкой фазы выражен через состав соответствующей равновесной твердой фазы x_{ZnTe}^S . Отметим, что состав твердого раствора и состав равновесной с ним жидкой фазы при заданной температуре однозначно связаны уравнениями традиционных фазовых равновесий. Согласно данным рис. 2, контактное переохлаждение, инициированное механическими напряжениями в системе слой–подложка, для практически важных составов твердого раствора, близких к составу подложки, оказывается в целом незначительным, не превышающим величину единиц градусов. В то же время по мере обогащения состава материала компонентом, не содержащимся в подложке, и, следовательно, с увеличением рассогласования кристаллических решеток сопрягаемых слоев контактное переохлаждение может достигать значительных величин

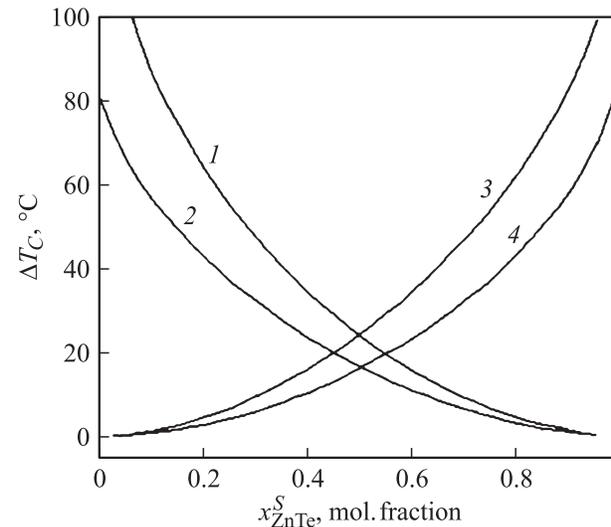


Рис. 2. Зависимости контактного переохлаждения, обеспечивающего термодинамическое равновесие между расплавом системы Zn–Cd–Te и эпитаксиальным слоем состава с x_{ZnTe}^S , когерентно сопряженным с подложками ZnTe (1, 2) и CdTe (3, 4). Кристаллическая ориентация растущего слоя: 1, 3 — (111); 2, 4 — (100). Температура фазового равновесия 580°C .

и игнорирование его появления может исказить понимание картины протекания кристаллизационного процесса. Так, для случая осаждения слоя твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ с $x \geq 0.5$ на подложку из CdTe необходимо исходным переохлаждением подавить контактное переохлаждение, которое в свою очередь достигает десятков градусов.

В то же время величина контактного переохлаждения для особо важного в практическом применении интервала составов с $x \leq 0.2$ оказывается все же не столь значительной и не превышает единиц градусов. Это означает, что результаты расчетов кинетики роста твердых растворов в указанном интервале составов с учетом упругой компоненты избыточной энергии смешения и в приближении истинного, химического равновесия для концентраций компонентов на границе раздела фаз должны быть достаточно близкими. Такой результат расчета контактного переохлаждения в этом интервале следует рассматривать как доказательство достоверности анализа кинетики кристаллизации слоев твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ на подложке CdTe, выполненного нами в [12], когда приближение термодинамического равновесия использовалось в качестве граничного условия диффузионной задачи.

На рис. 3 представлены результаты расчетов состава растущего упругонапряженного слоя (содержания ZnTe $x_{\text{ZnTe}}^{\text{el}}$) на подложках исходных двухкомпонентных соединений в зависимости от состава твердого раствора (от x_{ZnTe}^C), который должен был бы кристаллизоваться в равновесных условиях. По своей сути данные рис. 3 представляют собой когерентный солидус системы при

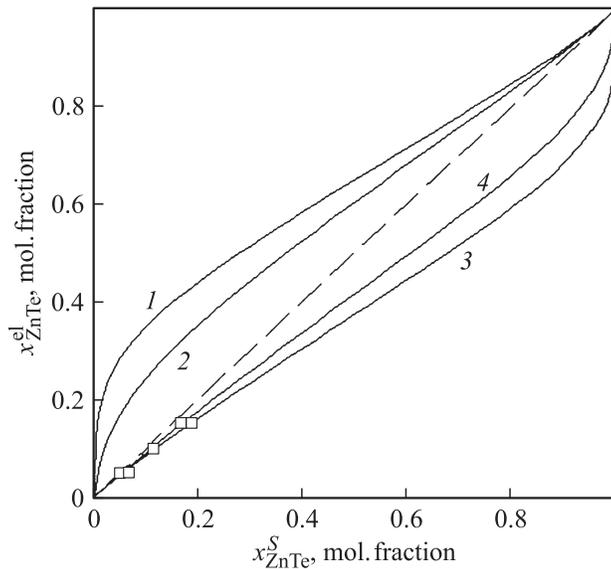


Рис. 3. Изменение состава упругонапряженного растущего слоя (эффект стабилизации состава) по отношению к составу, определяемому равновесной диаграммой состояния в системах расплав $(\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Te})^L$ -слой на подложках ZnTe (1,2) и CdTe (3,4). Кристаллическая ориентация растущего слоя: 1,3 — (111); 2,4 — (100). Равновесная температура контакта 580°C .

указанной температуре, когда осаждается слой, когерентно сопряженный с кристаллической решеткой выбранной подложки. Из рис. 3 видно смещение состава осаждаемого напряженного слоя к составам подложек за счет наличия в системе упругой энергии. Указанное смещение состава представляет собой количественную интерпретацию эффекта стабилизации состава твердого раствора, ранее отмеченного и изученного в целом ряде полупроводниковых твердых растворов [3,4].

Расчеты показывают, что указанное смещение состава в рассматриваемой системе твердых растворов не очень значительно. Это является следствием достаточно высокой термодинамической стабильности твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$. Действительно, для найденного в [6] параметра твердофазного взаимодействия $\alpha_{\text{ZnTe}-\text{CdTe}}^S$ при температурах, типичных для процесса роста, его величина оказывается отрицательной. Это означает высокую термодинамическую стабильность твердой фазы, что обеспечивает относительно слабую чувствительность состава твердой фазы к внешним возмущениям, которые в данном случае вызваны наличием упругой энергии в системе при когерентном сопряжении кристаллических решеток слоя и подложки. В такой ситуации на наличие упругих напряжений в растущей пленке система реагирует в основном появлением значительного контактного переохлаждения (рис. 2).

Отметим, что влияние механических напряжений оказывается анизотропным и эффект смещения фазовых равновесий более рельефно проявляется при осажде-

нии слоя с кристаллографической ориентацией (111), чем (100).

На рис. 4 представлены расчетные данные по ликвидусу системы Zn–Cd–Te для ряда температур и данные по составу жидкой фазы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия с подложкой-источником из CdTe (111) (когерентный ликвидус системы). Термодинамические параметры, необходимые для расчета диаграммы состояния системы Zn–Cd–Te [6], были найдены нами по наилучшему соответствию расчетов и экспериментальных данных по фазовым равновесиям, полученных различными методами в широком температурном интервале. Наши низкотемпературные экспериментальные данные по растворимости подложки CdTe в расплаве $(\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Te})^L$, полученные в [12], также были приняты в этих расчетах во внимание, хотя и рассматривались как вспомогательные. Такое осторожное отношение в интерпретации экспериментальных данных [12] связывалось с возможным смещением фазовых равновесий из-за наличия в системе упругих напряжений. В работе [12] полагалось, что это смещение незначительно и несущественно уведет систему от истинного химического фазового равновесия. В целом это положение оправдывается полученными в настоящей работе результатами расчетов контактного переохлаждения для случая кристаллизации слоев твердых растворов с $x \leq 0.2$ на подложке CdTe, которое уже обсуждалось выше. Трудно предположить, что и рассчитанный для такого случая когерентный ликвидус, учитывающий наличие упругой энергии, позволит также высокоточно описать эти же экспериментальные данные. Поэтому на рис. 4 также приведены расчетные данные

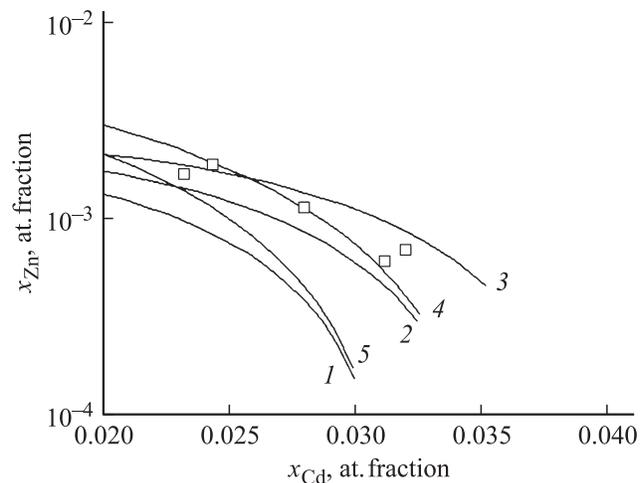


Рис. 4. Растворимость подложки CdTe (111)В в расплаве Zn–Cd–Te при различных температурах: 1,2,3 — расчетный ликвидус системы для температур $550, 555$ и 560°C соответственно; 4,5 — расчетная растворимость подложки в расплаве (когерентный ликвидус системы расплав–подложка) при температурах 555 и 550°C . Точки — экспериментальные данные [12].

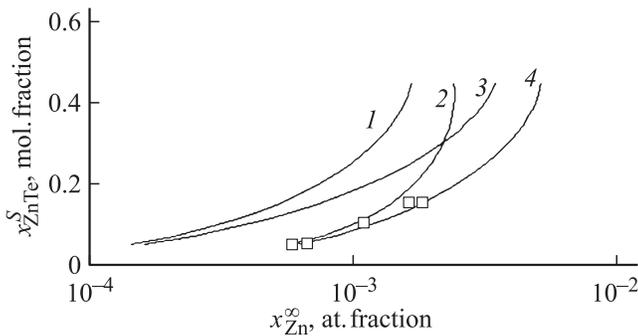


Рис. 5. Зависимости состава твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ от содержания цинка в исходной жидкой фазе x_{Zn}^0 : 1, 3 — истинный расчетный солидус системы и солидус, полученный с учетом упругих напряжений в растущей пленке (когерентный солидус) при температуре $550^\circ C$; 2, 4 — содержание цинка в исходной жидкой фазе, обеспечивающее кристаллизацию твердого раствора при температуре $550^\circ C$ и переохлаждении системы $\Delta T = 10^\circ C$. 2 — приближение термодинамического равновесия на границах раздела растущий слой–расплав и растворяющаяся подложка–расплав при формировании насыщенной жидкой фазы растворением подложки-источника при температуре $560^\circ C$. 4 — приближение когерентного равновесия на границах раздела фаз как при росте слоя, так и при растворении подложки-источника для указанных температурных режимов. Точки — экспериментальные данные настоящей работы.

по когерентным и истинно равновесным ликвидусам для несколько различающихся температур, $T = 550$ и $555^\circ C$, что ниже по сравнению с температурой расчетного ликвидуса по данным [12]. Хотя расчетная температура когерентного ликвидуса в точности не соответствует температуре проведения эпитаксиального процесса, все же следует отметить, что наклоны когерентных ликвидусов в большей степени соответствуют экспериментальным данным по сравнению с наклоном кривой для равновесного ликвидуса.

Необходимо также отметить, что различные положения указанных ликвидусов на рис. 4, естественно, связаны с присутствием в системе упругой энергии, что отразилось в появлении контактного переохлаждения расплава и их взаимном смещении друг относительно друга. Как и следует ожидать, различия между положениями полученных линий ликвидуса уменьшаются по мере уменьшения содержания цинка в расплаве, т.е. по мере приближения состава осаждаемого слоя к составу подложки или, иными словами, с уменьшением упругой энергии в ростовой системе и уменьшением контактного переохлаждения.

На рис. 5 представлены результаты расчетов состава твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$, осаждаемого при переохлаждении расплава $\Delta T = 10^\circ C$, полученные как с учетом упругих напряжений в растущем слое, так и без него, а также данные по равновесному и когерентному солидусу системы при $T = 550^\circ C$. В первом случае при решении кинетической диффузионной задачи (5)

полагалось, что концентрации компонентов на границе раздела фаз $x_{S,i}^0, x_i^0$ подчиняются уравнениям когерентной диаграммы состояния (1)–(3), а во втором — уравнениям химических равновесий, без учета упругой компоненты энергии твердой фазы. Из рис. 5 следует, что расчетные результаты по составу растущего слоя лучше описываются моделью, которая учитывает наличие в системе упругих напряжений. Это особенно отчетливо видно в случае твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ состава с $x \leq 0.15$. Именно в этом диапазоне составов материала различия в периоде кристаллических решеток слоя и подложки становятся существенными и влияние упругой компоненты избыточной энергии смешения на параметры фазовых равновесий становится значительным. Последнее отражается в отчетливом проявлении эффекта стабилизации состава, который обсуждался выше и иллюстрировался данными рис. 3 (кривая 3). Поэтому наблюдаемое соответствие расчетов эксперименту следует рассматривать как весомое доказательство влияния упругих напряжений в гетероструктуре на кристаллизационный процесс.

Укажем также, что игнорирование кинетической поправки на пересыщение жидкой фазы (рис. 4, кривые 1, 5; рис. 5, кривые 1, 3) не позволяет описать экспериментальные данные [12] ни в случае применения когерентной диаграммы состояния для описания составов фаз на границе раздела, ни в случае использования приближения термодинамического равновесия в системе. Этот результат следует рассматривать как необходимость учета кинетической поправки при сопоставлении данных по эпитаксии твердых растворов в технологических условиях, когда реализуется относительно высокая скорость роста слоя, а коэффициенты распределения компонентов сильно отличаются от единицы. Укажем, что при температуре экспериментов, выполненных в работе, равновесный коэффициент распределения цинка находится на уровне 200–250, а соответствующий параметр для кадмия составляет величину 3–4 в зависимости от состава предполагаемого к осаждению слоя твердого раствора [12].

На рис. 6 представлены данные по зависимости толщины h слоя твердого раствора, осажденного за 5 мин, от состава при различных начальных переохлаждениях расплава. Для выявления влияния упругих деформаций на скорость роста слоев расчеты выполнены как в приближении термодинамического равновесия на межфазной границе, так и с учетом наличия упругих напряжений в растущем слое. При выполнении расчетов в приближении термодинамического равновесия на границах раздела полагалось, что состав жидкой фазы на границе роста соответствует ликвидусу системы при температуре роста T_g , тогда как состав исходной жидкой фазы соответствует ликвидусу системы при температуре $T_g + \Delta T$. Состав же исходной жидкой фазы при моделировании роста с учетом присутствия напряжений в системе соответствовал когерентному ликвидусу, когда

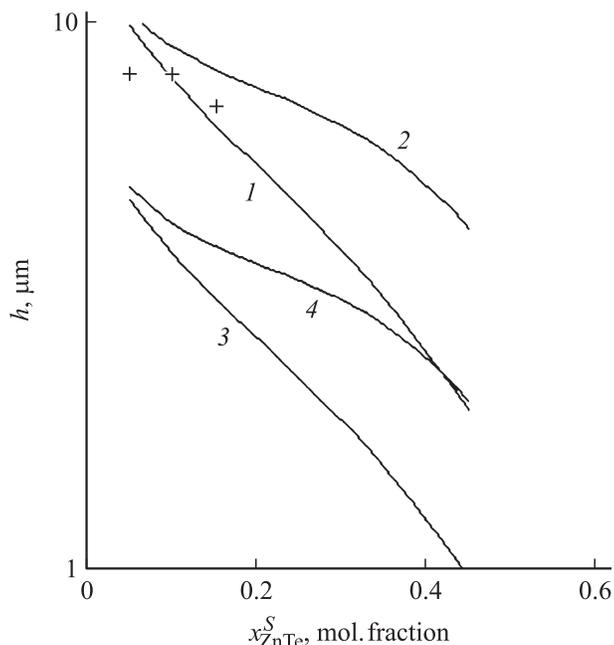


Рис. 6. Зависимости толщины слоев для разных составов твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$, осаждаемых на подложку $CdTe$ за 5 мин роста при температуре $T = 550^\circ C$ и разных переохлаждениях расплава ΔT , $^\circ C$: 1, 2 — 10, 3, 4 — 5. 1, 3 — приближение термодинамического равновесия на границах раздела фаз; 2, 4 — приближение когерентного сопряжения фаз (с учетом упругих напряжений в системе). Точки — экспериментальные данные настоящей работы.

рассматривалось равновесие между насыщенной подложкой $CdTe$ кристаллографической ориентации (111) и жидкой фазой при той же температуре $T_g + \Delta T$. Концентрация компонентов на межфазной границе при кинетическом моделировании роста слоя при температуре T_g в этом случае так же подчинялись когерентной диаграмме состояния (5). Из рис. 6 следует, что толщина осаждаемых слоев для твердых растворов разных составов по своей тенденции изменения в большей степени соответствует расчетам, выполненным с учетом упругих напряжений в системе (кривая 1 на рис. 6). При этом расчеты, выполненные без учета упругих напряжений в системе, предполагают более резкое уменьшение скорости кристаллизации при попытках кристаллизовать слой с большим содержанием цинка в твердой фазе.

В целом более высокая скорость роста упругонапряженных слоев, выращиваемых из жидкой фазы, сформированной растворением подложки-источника, объясняется общим возрастанием растворимости компонентов при наличии в системе упругой энергии. Иными словами, при выходе состава расплава на когерентный ликвидус, который перегрет относительно ликвидуса на величину контактного переохлаждения, предполагается обеспечение более концентрированного раствора. Известно, что более концентрированная жидкая фаза обеспечивает увеличение потоков вещества к фронту роста, что

предполагает возрастание скорости кристаллизации материала. Последнее нашло свое отражение в увеличении расчетной толщины осаждаемого слоя по сравнению с ситуацией, когда на границах раздела предполагается наличие термодинамического равновесия.

6. Заключение

Таким образом, полученные результаты по исследованию фрагментов когерентной диаграммы состояния системы, включающей $Zn-Cd-Te$ и подложку из исходного двухкомпонентного соединения, и кинетики роста упругонапряженных слоев показывают, что прецизионное описание эпитаксиального процесса должно осуществляться с учетом присутствия упругой энергии в ростовой системе. При этом выбор температурно-временных режимов кристаллизации слоев в указанной системе должен осуществляться с учетом как кинетических представлений о процессе роста, так и с учетом смещения фазовых равновесий из-за присутствия упругих напряжений в растущем слое.

Список литературы

- [1] А.М. Андрухив, А.М. Литвак, К.Е. Миронов. Неорг. матер., **29**, 492 (1993).
- [2] J. Steininger, A.J. Strauss, R.F. Brebrick. J. Electrochem. Soc., **116–117**, 1305 (1970).
- [3] П.П. Москвин, Л.В. Рашковецкий, В.В. Ходаковский. ЖФХ, **83**, 20 (2009).
- [4] В.В. Кузнецов, П.П. Москвин, В.С. Сорокин. *Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов* (М., Металлургия, 1991) с. 174.
- [5] П.П. Москвин. ЖФХ, **84**, 1226 (2010).
- [6] П.П. Москвин. ЖФХ, **84**, 2010 (2010).
- [7] R.D. Greenough, S.B. Palmer. J. Phys. D, **6**, 587 (1973).
- [8] M. Yamata, K. Yamamoto, K. Abe. J. Phys. D, **10**, 1309 (1977).
- [9] V.H. Lee. J. Appl. Phys., **41**, 2988 (1970).
- [10] T. Yamanaka, M. Tokomani. Acta Crystallogr. B, **41**, 298 (1985).
- [11] D.T.F. Marple. Phys. Rev., **129**, 2466 (1963).
- [12] Л.В. Рашковецкий, П.П. Москвин, Ф.Ф. Сизов. ЖФХ, **84**(8), 1458 (2010).
- [13] J.J. Prias-Barragan, L. Tirado-Mejia, H. Ariza-Calderon, L. Banos, J.J. Perez-Bucno, M.F. Rodriguez. J. Cryst. Growth, **286**, 279 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Coherent phase equilibriums in the Zn–Cd–Te system and liquid-phase epitaxy of elastic deformed $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solution layers

P.P. Moskvin, L.V. Rashkovetskii, F.F. Sizov*,
V.A. Moshnikov+*

Zhitomir State Technological University,
10005 Zhitomir, Ukraine

* V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

+ Saint-Petersburg
State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The influence of elastic strains arising in epitaxial $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solution layers on a CdTe substrate, on growth process parameters was investigated both experimentally and theoretically. The phase equilibrium between the elastic strained solid solution layer with crystal lattice continuously coherently matched to the substrate crystal lattice were described by the coherent phase diagram. The mass transfer processes of substances at formation of heterostructures on the base of the ternary solid solutions and binary substrate were described according to the diffusion limited growth model. It is shown, that such thermodynamic model describes the experimental data obtained, concerning influence of elastic strains on growth process of heterojunctions formation in the system including Zn–Cd–Te and a substrate from an initial binary compound.