

УДК 548.73

БОРИСОВА С. С., МИХАЙЛОВ И. Ф., ПАЛАТНИК Л. С.,
СИПАТОВ А. Ю., ФЕДОРЕНКО А. И., ШПАКОВСКАЯ Л. П.**ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ СЛОЕВ В ОДНОМЕРНЫХ
СВЕРХРЕШЕТКАХ ПРИ ПОСЛОЙНОМ МЕХАНИЗМЕ РОСТА**

Для многослойных систем халькогенидов свинца PbS/PbTe, PbSe/PbTe, PbSe/PbS методом рентгеноструктурного анализа определены минимальные значения периодов одномерной сверхрешетки. Показано, что стабильность многослойной системы определяется соотношением энергии смещения и упругой деформации слоев. Регулярная сетка дислокаций несоответствия препятствует интердиффузионному перемешиванию за счет снижения уровня псевдоморфной деформации и запираания диффузии дислокациями леса.

Одномерные сверхрешетки, полученные последовательным осаждением двух материалов, представляют наибольший интерес в области малых толщин слоев 1–10 нм, при которых следует ожидать проявления квантовых размерных эффектов, влияния поверхностей раздела, локализации носителей заряда и т. д.

Основными препятствиями получения сверхрешеток с периодом порядка нескольких межплоскостных расстояний являются неоднородность толщины слоев и их интердиффузионное перемешивание. Неоднородность толщины слоев может быть обусловлена следующими причинами: 1) островковым механизмом Фольмера — Вебера нарастания пленок в случае плохой смачиваемости одного вещества другим; 2) перераспределением вещества в плоскости пленки под действием неоднородной упругой деформации на стадии срыва псевдоморфизма при неоднородном введении дислокаций несоответствия; 3) неоднородным интердиффузионным перемешиванием слоев, например, по границам блоков; 4) рельефом поверхности растущего слоя. Поэтому особый интерес представляет исследование влияния несоответствия периодов решеток сопрягаемых слоев f , упругой деформации и дислокационной структуры на все эти факторы при формировании одномерных сверхрешеток.

Удобными объектами для исследования являются бинарные системы из халькогенидов свинца PbS, PbSe, PbTe, которые обладают одинаковым типом структуры (NaCl), механизмом роста (Франка — ван-дер-Мерве) и механизмом введения дислокаций несоответствия (зарождение дислокационных полупетель на поверхности растущего слоя и их переползание на межфазную поверхность), а также позволяют варьировать величину несоответствия f в широких пределах.

Цель работы — определить минимальный период, который можно реализовать в одномерных сверхрешетках при послойном механизме роста, в зависимости от величины несоответствия периодов сопрягаемых материалов и выявить факторы, определяющие интердиффузию и стабильность многослойных систем.

Методика эксперимента

Образцы для исследования изготавливались в вакуумной установке с безмасляной системой откачки ($P_{\text{ост}}=10^{-4}-10^{-5}$ Па) путем термического испарения халькогенидов свинца из вольфрамовых лодочек и их конденсации на поверхность (001) KCl при температуре 523–573 К. Толщина слоев и скорость конденсации контролировались по уменьшению частоты

откалиброванного кварцевого резонатора, расположенного рядом с подложкой. Многослойные пленки с периодом одномерной сверхрешетки $H=1-500$ нм и числом периодов от 3 до 100 изготавливали методом поочередного осаждения слоев двух халькогенидов на предварительно нанесенный подслои одного из них (обычно PbS) толщиной 30–50 нм. Соотношение толщин сопрягаемых слоев было одинаковым при любом H . Выбор минимального периода ограничен величиной межплоскостного рас-

Рис. 1. Типы дифрактограмм многослойных периодических структур

a — когерентное рассеяние многослойной пленкой при $H > H_{min}$ в системе PbTe — PbSe ($H=9$ нм); *b* — когерентное рассеяние однородным твердым раствором при $H < H_{min}$ в системе PbSe — PbS ($H=0,8$ нм); *c* — сочетание когерентного и гетерофазного рассеяния в системе PbTe — PbSe при $H \sim H_{min}$ ($H=1$ нм); *z* — переход к гетерофазному рассеянию в системе PbTe — PbS при $H \sim H_{min}$ ($H=4$ нм)

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение неоднородного введения дислокаций несоответствия в двухслойной пленке PbTe/PbS

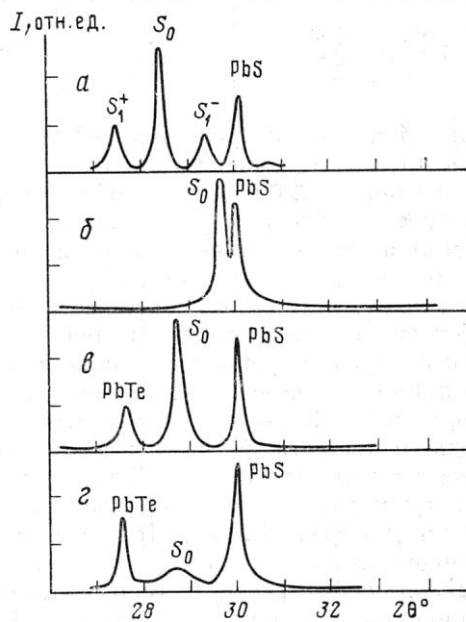


Рис. 1

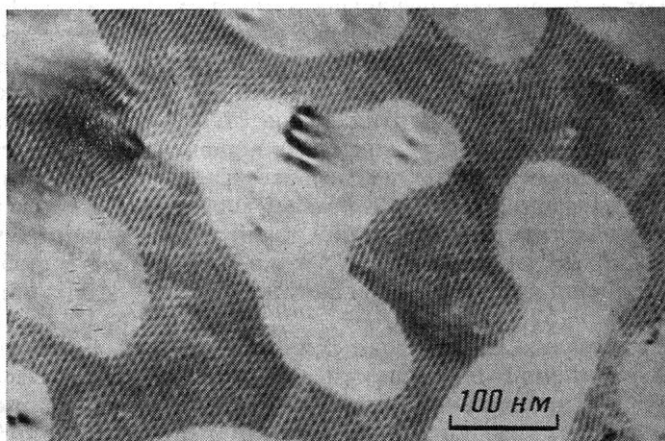


Рис. 2

стояния халькогенида в направлении $[100]$. Для рентгеновских исследований образцы отделяли от подложки растворением KCl в дистиллированной воде и вылавливали на предметные стекла. Дифрактограммы на отражение и на просвет в направлениях $[001]$ и $[010]$ соответственно снимали по методу $\theta-2\theta$ -сканирования на аппарате ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Планарность слоев. Съемки на отражение образцов с толщиной слоя порядка нескольких межплоскостных расстояний позволили определить минимальную величину H_{min} периода, при которой многослойную структуру можно считать сверхрешеткой. Дифрактограмма такой структуры

Критические толщины введения дислокаций несоответствия ($t_{кр}$) и минимальный период макроскопической неоднородности (H_{min}) многослойных халькогенидных систем с различным несоответствием f

Многослойная система	Несоответствие f , %	$t_{кр}^{расч}$ [3], нм	$t_{кр}^{эксп}$, нм	H_{min} , нм
PbTe-PbS	8,35	0,1	2-3	4
PbTe-PbSe	5,25	0,5	3,5-4	2
PbSe-PbS	3,15	0,8	6-12	0,9

(рис. 1, а) характеризуется рефлексом от «средней» решетки многослойной пленки S_0 с эквидистантными «сателлитами» (S_{\pm}), расстояние между которыми $\Delta(2\theta)$ определяется периодом: $\Delta(2\theta) = \lambda/H \cos \theta$ [1]. Величина H_{min} оказалась различной для разных систем, причем тем меньшей, чем меньше несоответствие периодов сопрягаемых слоев (табл. 1).

Качественное отличие дифракционной картины при $H < H_{min}$ заключается в отсутствии рефлексов-сателлитов. При этом картина может быть трех видов, как показано на рис. 1, б-г. В одном случае (рис. 1, б) рефлекс от средней решетки S_0 даже при $H \rightarrow 2d_{200}$ остается сильным и острым (ширина его определяется всей толщиной пленки и величиной микродеформаций). Такая картина соответствует когерентному рассеянию однородным твердым раствором и наблюдается для системы с наименьшим несоответствием (PbSe - PbS). В системе PbTe - PbSe (рис. 1, в) наряду с острым рефлексом от средней решетки S_0 наблюдается рефлекс одной из чистых фаз (PbTe). При этом рефлекс S_0 оказывается смещенным в сторону другой фазы, т. е. соответствует средней решетке, обедненной выделившейся фазой. Размер включений чистой фазы PbTe, оцененный по уширению рефлекса, составляет 30-50 нм. Для системы PbTe - PbS (рис. 1, г) при $H \sim H_{min}$ наблюдается переход от когерентного рассеяния к гетерофазному: рефлекс от средней решетки S_0 и сателлиты S_{\pm} постепенно исчезают и возникают рефлексы от чистых фаз. При $H < H_{min}$ рассеяние становится чисто гетерофазным, и пленки PbTe - PbS не имеют ничего общего с многослойными периодическими структурами: вместо слоев PbTe и PbS образуются островки чистых фаз размером около 30 нм.

Различия дифракционных картин на рис. 1, б-г можно объяснить разной степенью планарности растущих слоев в зависимости от величины несоответствия. В системе с меньшим несоответствием PbSe - PbS сателлиты выявляются уже при $H \sim 4\langle d \rangle$ ($\langle d \rangle$ - среднее межплоскостное расстояние), что свидетельствует об идеальной планарности слоев. Исчезновение сателлитов при $H \sim 2d$ указывает на то, что в слоях такой малой величины происходит перемешивание в процессе осаждения, когда подвижность атомов высока ($T_{осад} \sim 573$ К).

Рассмотрим роль неоднородных напряжений псевдоморфизма (типа σ_{11}) в нарушении планарности сверхтонких слоев. Величина неоднородности этих напряжений вдоль межфазной поверхности, обусловленная неоднородным введением дислокаций несоответствия (ДН), возрастает с увеличением несоответствия f . В системах PbTe - PbSe и PbTe - PbS с $f > 5\%$ критическая толщина образования ДН, рассчитанная по методике [2], очень мала $t_{кр}^{расч} \leq d$ (табл. 1). Экспериментально полный срыв когерентности наблюдается при 5-6 монослоях, что можно объяснить особенностями механизма введения ДН [3]. Образование на поверхности растущей псевдоморфной пленки группы атомов толщиной в один монослой может привести в локальном участке к сбросу псевдоморфной деформации и появлению сетки ДН. Электронно-микроскопическое исследование клиновидного слоя PbTe на PbS (рис. 2) показало, что чисто псевдоморфное состояние в этой системе очень неустойчивое. Неоднородное введение ДН приводит к неоднородной релаксации напряжений в пленке. Между релаксированными и псевдоморфными участками возникает градиент химического потенциала, вызывающий диффузионные

потоки из псевдоморфных участков к релаксированным. Это приводит к образованию сильного рельефа по толщине растущей пленки и даже нарушению ее сплошности. В случае многослойных пленок с толщиной слоев $H < H_{\min}$ выявлено прорастание одного материала сквозь другой, нарушение слоистости, образование смеси глобул составляющих фаз (рис. 1, $\epsilon-\delta$). После формирования по мере роста слоя сплошной и регулярной сетки ДН неоднородность напряжений исчезает и происходит выравнивание и сглаживание рельефа. Поэтому слои толщиной более десяти межплоскостных расстояний оказываются планарными.

В системе PbSe — PbS с $f=3,15\%$ для появления такой неоднородности напряжений необходима пристройка многоэтажного комплекса, вероятность которой при росте весьма мала. Поэтому значительной неоднородности введения ДН в этой системе не наблюдается, а многослойные

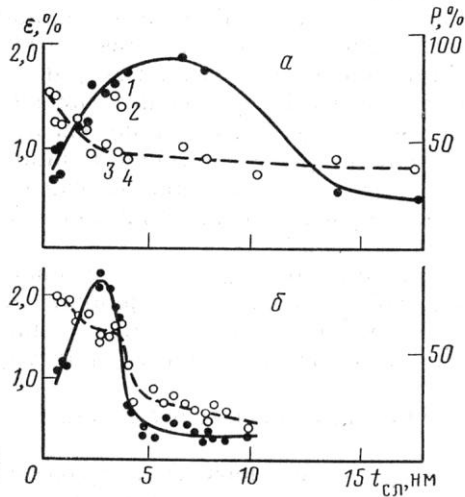


Рис. 3

Рис. 3. Степень перемешивания P (штриховая линия) и деформация ϵ (сплошная) многослойных систем в зависимости от толщины слоев $t_{\text{сл}}$

a — PbSe — PbS, $f=3,15\%$; b — PbTe — PbSe, $f=5,25\%$

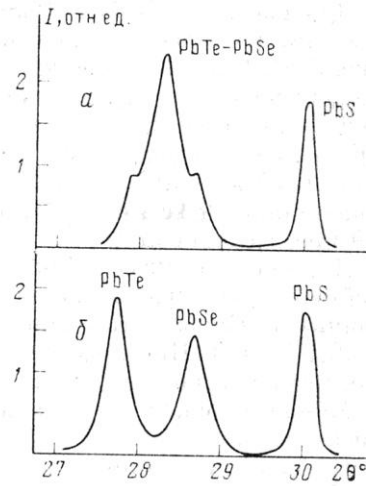


Рис. 4

Рис. 4. Срыв псевдоморфизма в многослойной системе PbTe — PbSe при достижении критической толщины слоев и введении дислокаций несоответствия. Дифрактограмма на просвет

a — $t_{\text{сл}}=3,5$ нм, $H=7,5$ нм; b — $t_{\text{сл}}=4,2$ нм, $H=8,4$ нм

структуры являются планарными при очень малых толщинах слоев $\sim d$.

Таким образом, при послойном механизме роста неоднородность напряжений на стадии срыва псевдоморфизма не позволяет получить сверхрешетки с малыми периодами $H \sim 2d$ для систем с несоответствием $f > 5\%$.

Интердиффузия и деформация слоев. Как отмечалось выше, важную роль при формировании сверхрешеток играет интердиффузионное перемешивание слоев. В системах с ненулевым несоответствием происходит как перемешивание слоев, так и их деформация. Возникает необходимость разделения этих процессов.

Определить величину деформации слоев и степень их перемешивания удалось по методике [4], используя выражение относительной интенсивности первых сателлитов $(S_1^+ + S_1^-)/2S_0$ через отношение функций Бесселя [1], по аргументам которых определяется несоответствие периодов сопрягаемых слоев в направлении, перпендикулярном слоям. Съемки дифрактограмм на просвет и на отражение позволяют разделить влияние деформации и перемешивания на величину несоответствия и однозначно определить деформацию ϵ и степень перемешивания $P=1-f_{\text{ист}}/f_0$, где $f_{\text{ист}}$ — истинная величина несоответствия, полученная по методике [4],

f_0 — табличное значение для данной системы (табл. 1). Влияние шероховатости слоев на интенсивность сателлитов исключалось путем варьирования числа периодов.

Оказалось, что для систем PbSe — PbS и PbTe — PbSe характерно перемешивание слоев при малых периодах сверхрешетки $H \sim 4d$, причем по-разному зависящее от толщины слоя (рис. 3).

Для системы PbSe — PbS (рис. 3, а) кривые $\epsilon(t)$ и $P(t)$ в области толщин $t \leq 8$ нм показывают, что степень перемешивания немного выше в слоях толщиной порядка $2-4d$ ($P=60-80\%$) и стабилизируется на уровне 40% при $t_{\text{сл}} > 5$ нм. В этом же интервале толщин деформация возрастает от 0,7 до 1,8%, но при дальнейшем росте толщины от 8 до 14 нм постоянно снижается до уровня 0,5% и стабилизируется на этом уровне. Такое падение деформации наблюдается при введении ДН в бикристаллах PbSe/PbS в интервале толщин слоев 5–15 нм [1].

Для системы PbTe — PbSe графики $P(t)$ и $\epsilon(t)$ в области толщин $t_{\text{сл}} \leq 3$ нм качественно повторяют ход кривых системы PbSe — PbS (рис. 3, б). Однако в окрестности $t_{\text{сл}} \sim 4$ нм наблюдается резкий спад обеих кривых: величина деформации падает от 2 до 0,3%, а степень перемешивания — от 70 до 25%. Дифрактограммы на просвет (рис. 4) показывают нарушение когерентности межфазных границ при возрастании толщины слоя от 3,5 до 4 нм. Кривая ϵ в области $t_{\text{сл}} > 4$ нм аналогична кривой для бикристалла PbTe/PbSe [3], описывающей процесс релаксации напряжений при введении ДН.

Для системы PbTe — PbS в области толщин слоев $t_{\text{сл}} > 2$ нм, где многослойная структура является периодической, величина деформации постоянна и равна остаточной деформации, наблюдаемой в бикристаллах ($\epsilon < 0,1\%$) [3]. При этом перемешивание в рассматриваемой области толщин практически отсутствует.

Можно ожидать, что процесс перемешивания происходит в такой последовательности.

На начальных стадиях роста, когда слои псевдоморфны, напряжения псевдоморфизма способствуют возникновению диффузии. Коэффициент взаимодиффузии увеличивается по сравнению с ненапряженным состоянием: $D = D_0 \exp(-Q + \sigma_{11}\Omega/kT)$, где σ_{11} — напряжения псевдоморфизма. Пока толщина пленок не достигнет кинетической, при которой могут образовываться ДН, релаксация напряжений происходит за счет интенсивного перемешивания компонентов (рис. 3). Специальный опыт показал, что степень перемешивания при одной и той же толщине слоя пропорциональна количеству слоев, т. е. определяется общей толщиной пленки. Действительно, точки 1, 2 на рис. 3, а соответствуют образцам с общей толщиной, в 3 раза превосходящей толщину образцов 3, 4 с тем же периодом. Следовательно, степень перемешивания определяется временем выдержки при температуре конденсации, а значит, в первых слоях, ближайших к подложке, перемешивание должно быть больше, чем в последних. Амплитуда профиля концентрации может увеличиваться от периода к периоду по мере удаления от подложки.

Когда толщина слоя превышает критическую для данной системы, на межфазной границе в процессе наращивания слоя возникает сетка ДН. Она создает поля неоднородных напряжений, противоположных псевдоморфным, и снижает их, замедляя процесс взаимодиффузии.

Однако опыт показывает, что наличие сетки дислокаций на межфазной границе еще не является достаточным условием стабильности: в системах PbSe — PbS и PbTe — PbSe перемешивание происходит и при наличии сетки ДН, в то время как в системе PbTe — PbS перемешивание не обнаруживается.

Рассмотрим основные факторы, влияющие на диффузионное перемешивание слоев. Ускорению диффузии способствуют градиент концентрации и упругие напряжения псевдоморфизма. Торможению диффузии способствует энергия смещения W (чем больше W , тем сильнее тормозится диффузия). Кроме того, возможно торможение взаимодиффузии сетками ДН, создающими напряжения, противоположные псевдоморфным.

Энергию смешения W можно оценить на основании диаграмм состояния квазибинарных систем халькогенидов [5–7]. Для системы PbTe–PbS (с наибольшим несоответствием $f=8,3\%$) характерен распад метастабильного твердого раствора PbTe–PbS с образованием двухфазной области PbTe+PbS при температурах $T_p \leq 673$ К. Учитывая то, что конденсация равновесной является не однофазный раствор PbS_xTe_{1-x} , а двухфазная система PbTe+PbS. Иными словами, это означает, что именно многослойная структура PbTe–PbS–...–PbTe–PbS, а не однофазный раствор является термодинамически равновесной, что и подтверждается нашими экспериментами.

В системе PbSe–PbS ($f=3,15\%$) не обнаружено распада твердого раствора вплоть до комнатных температур [6], т. е. энергия смешения W для этой системы значительно ниже, чем для предыдущей. Система PbTe–PbS ($f=5,25\%$) занимает промежуточное положение.

Если величина псевдоморфных напряжений в слоях близка к нулю (напряжения релаксировали), то доминирующими факторами взаимодействия являются градиент концентраций, энергия смешения W и сетки ДН на межфазных границах. Этим можно объяснить выявленную тенденцию к увеличению перемешивания с уменьшением величины несоответствия и уменьшением модуля W для многослойных структур с некогерентными межслоевыми границами. Увеличение несоответствия f приводит к уменьшению уровня остаточных псевдоморфных напряжений и увеличению плотности и регулярности сеток ДН на межфазных границах [3]. Дислокации несоответствия, релаксируя псевдоморфные напряжения, понижают энергию многослойной системы и переводят ее в метастабильное состояние. В этом случае в процессе диффузии необходимы энергетические затраты на разрушение периодических сеток «дислокаций леса». Дислокации не просто снимают деформацию псевдоморфизма, но создают периодический потенциал на межфазной границе. Это значит, что при $W = \text{const}$ могут существовать области межфазной поверхности, где диффузия невозможна, хотя в других местах могут возникнуть локальные диффузионные потоки [8]. Очевидно, что увеличение количества дислокаций на единицу межфазной поверхности (уменьшение шага сетки ДН и увеличение несоответствия f) должно приводить к уменьшению степени перемешивания, что и наблюдается для систем PbSe–PbS и PbTe–PbS (табл. 2). Когда шаг сетки достигает величины $h = b_{кр}'/f$ ($b_{кр}'$ – проекция вектора Бюргера краевой дислокации на межфазную поверхность), напряженное состояние в масштабе всей структуры оказывается полностью скомпенсированным. Диффузия потребовала бы теперь разрушения регулярной дислокационной сетки, т. е. значительных энергетических затрат. Поэтому система PbTe–PbS, у которой остаточные псевдоморфные напряжения практически отсутствуют, оказывается весьма устойчивой к перемешиванию.

Весьма важно, что степень перемешивания при наличии дислокационной сетки не зависит от толщины сопрягаемых слоев и стабилизируется на определенном уровне (рис. 3), т. е. возникает метастабильное состояние, при котором диффузия практически прекращается. Поэтому можно сказать, что многослойные системы с потенциальной полной взаимной растворимостью ($W \sim 0$) могут находиться в метастабильном состоянии в

Таблица 2

Шаг дислокационной сетки (h) и толщина слоев ($t_{сл}$) со степенью перемешивания P для систем с различным несоответствием f

Многослойная система	Несоответствие f , %	Шаг сетки h , нм	Степень перемешивания P , %	Толщина слоя $t_{сл}$, нм
PbSe–PbS	3,15	11,5	40	20
PbTe–PbSe	5,25	8,5	25	8
PbTe–PbS	8,35	5,5	0	–

виде частично перемешанных слоев, благодаря периодическим дислокационным сеткам на межфазных границах.

Влияние упругой деформации слоев на их перемешивание весьма велико, что хорошо видно на примере системы PbTe — PbSe. Сильнодеформированные тонкие (<4 нм) слои перемешивались интенсивно ($P > 50\%$), а уменьшение деформации от 2 до 0,3% привело к двухкратному снижению перемешивания P . Сопоставление величины перемешивания в разных системах при когерентных межслоевых границах показывает, что псевдоморфные напряжения ускоряют интердиффузионное перемешивание пропорционально квадрату несоответствия, но при этом важно учитывать факторы взаимной растворимости и энергии смещения.

Таким образом, минимальный период, который можно реализовать в сверхрешетках при послойном механизме роста, снижается с уменьшением несоответствия f , так что при $f \leq 5\%$ уже становится возможно изготовление сверхрешеток с периодами в несколько моноатомных слоев. При $f > 5\%$ планарность сверхтонких слоев нарушается из-за неоднородной релаксации псевдоморфных напряжений.

Регулярная сетка дислокаций несоответствия тормозит интердиффузионное перемешивание слоев за счет снижения уровня псевдоморфной деформации и запираания диффузии неподвижными «дислокациями леса».

Литература

1. Палатник Л. С., Козьма А. А., Михайлов И. Ф., Маслов В. Н. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 3. С. 570.
2. Jasser W. A., Kuhlmann-Wilsdorf D. // Phys. status solidi. 1967. V. 19. № 1. P. 951.
3. Михайлов И. Ф., Савицкий Б. А., Сипатов А. Ю. и др. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 4. С. 792.
4. Палатник Л. С., Борисова С. С., Кондратенко В. В. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 522.
5. Darrow M. C., White W. B., Roy R. // Trans. Metal. Soc. AIME. 1966. V. 236. N 5. P. 654.
6. Strauss A. J., Harman T. C. // J. Electron. Mater. 1973. V. 2. N 1. P. 71.
7. Simpson D. R. // Econ. Geol. 1964. V. 59. N 1. P. 150.
8. Larché F. C., Cahn J. W. // Acta metallurgica. 1982. V. 30. P. 1835.

Харьковский политехнический институт

Поступила в редакцию
28.VIII.1986
С доработки
15.VII.1987