

Механизмы гетероэпитаксиального роста тонких пленок теллурида кадмия в тепловом поле градиента температуры

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин

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

E-mail: belyaev@tu.spb.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2000 г.
В окончательной редакции 7 сентября 2000 г.)

Приведены результаты исследований процессов формирования пленок теллурида кадмия при конденсации из паровой фазы на подложку, вдоль которой приложено тепловое поле градиента температуры. Представлены результаты технологических, геометрических, электронографических и электронно-микроскопических исследований. Установлено, что тепловое поле градиента температуры изменяет продолжительность стадии остальдовского созревания (ОС) и при определенных условиях способствует повышению совершенства формирующейся структуры. Выявлен механизм действия теплового поля на ОС. Продемонстрировано согласие с современной теорией формирования пленок.

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

Пленочное материаловедение сегодня является одним из важнейших направлений технологического прогресса. Это обуславливает интенсивный рост теоретических и экспериментальных исследований в этой области, а также необходимость изучения процессов формирования пленочных систем в нетривиальных условиях (при низких температурах, высоких пересыщениях [1–3] и т.д.).

Настоящая работа посвящена особенностям конденсации паровой фазы CdTe в тепловом поле градиента температуры.

1. Исследованные образцы и методика эксперимента

Процессы формирования пленок в тепловом поле градиента температуры изучались на пленках теллурида кадмия, синтезируемых на подложке из слюды — мусковит. Толщина пленок для разных образцов не превышала $0.7 \mu\text{m}$.

Синтез пленок осуществлялся методом квазизамкнутого объема (горячих стенок) [4], в соответствии с которым порошок CdTe помещался в специальный кварцевый реактор диаметром 30 мм, разогревался в вакууме $\approx 10^{-3}$ Па до температуры сублимации ($T_e = 773$ К), а затем реактор совмещался манипулятором на время синтеза с подложкой. Время синтеза не превышало 1 мин.

Градиент температуры теплового поля вдоль подложки 1 создавался с помощью специального металлического кольца 4, располагаемого на подложке по ее периферии, и металлического подложкодержателя 5, снабженного в центральной области плоским нагревателем 7 (рис. 1). Относительно большая теплоемкость ненагреваемого кольца обеспечивала сток тепла от центра к периферии и тем самым формировала градиент теплового поля подложки по координате x . Температура

подложки задавалась и поддерживалась терморегулятором в центре подложкодержателя. Контроль температуры осуществлялся хромель-алюмелевыми термопарами. Геометрические исследования (толщина и однородность по толщине) проводились на микроинтерферометре МИИ-4, обеспечивающем измерение с точностью до $0.03 \mu\text{m}$. Структурные исследования проводились на электронографе ЭМР-100 и электронном микроскопе ПЭМ-100.

2. Результаты эксперимента

Процессы формирования пленок в тепловом поле градиента температуры изучались на основе технологических, структурных и геометрических исследований. Основные результаты исследований представлены на рис. 2–4.

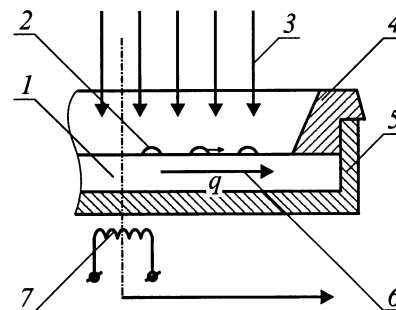


Рис. 1. Схема синтеза пленок теллурида кадмия в тепловом поле градиента температуры. 1 — подложка, 2 — дисперсные частицы новой фазы, 3 — падающий поток, 4 — специальное металлическое кольцо, 5 — подложкодержатель, 6 — поток тепла q , 7 — нагреватель.

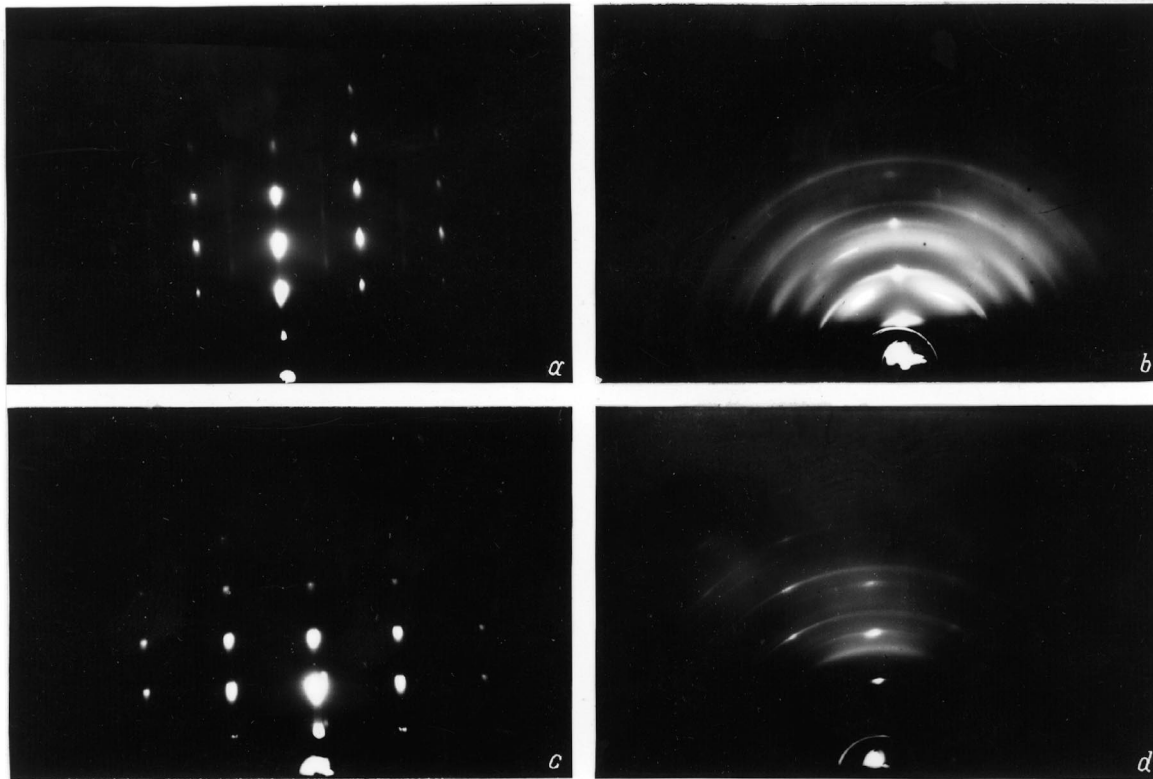


Рис. 2. Электронограммы от пленок теллурида кадмия, синтезированных в однородных условиях (*a, b*) и в присутствии теплового поля градиента температуры (*c, d*) при различных температурах подложки T_s . T_s (K): *a* — 523, *b–d* — 473. *c* — в центре пленки, *d* — на ее периферии.

Рис. 2 отражает характер структуры пленок, выращенных в различных условиях. Электронограмма на рис. 2, *a* демонстрирует типичную структуру пленки, выращенной при температуре подложки $T_s = 523$ К без действия теплового поля градиента температуры; на рис. 2, *b* показана типичная структура при $T_s = 473$ К. Сравнивая эти электронограммы, можно видеть, что понижение температуры подложки до 473 К без действия теплового поля приводило к существенному ухудшению совершенства структуры: от эпитаксиальной до поликристаллической.

На рис. 2, *c, d* представлены электронограммы пленок, синтезированных под действием теплового поля градиента температуры при $T_s = 473$ К. Рис. 2, *c* соответствует центральной области пленки, а рис. 2, *d* — периферии той же пленки.

Сопоставляя рис. 2, *b–d*, можно констатировать, что тепловое поле способствует повышению совершенства структуры, формирующейся в центре подложки, откуда происходит сток тепла, и, наоборот, ухудшению структуры, формирующейся на периферии подложки, куда стекает тепло.

Рис. 3 отражает степень однородности скорости роста пленок по радиальной координате x . Кривые 1 и 2 получены для пленок, синтезированных в одинаковых условиях ($T_s = 473$ К), но первая при наличии теплового поля, а вторая — без него.

Этот рисунок наглядно демонстрирует изменение скорости роста под действием теплового поля градиента температуры. Под его влиянием в центральной области подложки скорость роста уменьшалась, а на периферии подложки возрастала.

Рис. 4 показывает влияние теплового поля на морфологию поверхности пленок. Он демонстрирует электронно-микроскопическое изображение поверхности пле-

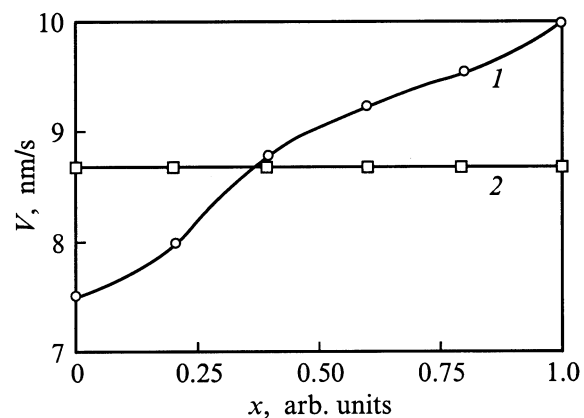


Рис. 3. Зависимости скорости роста пленок теллурида кадмия от радиальной координаты x на подложке. 1 — в тепловом поле градиента температуры, 2 — в однородных условиях синтеза.

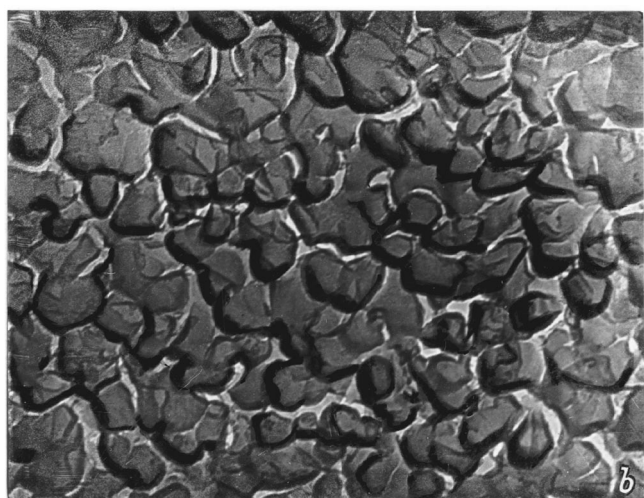
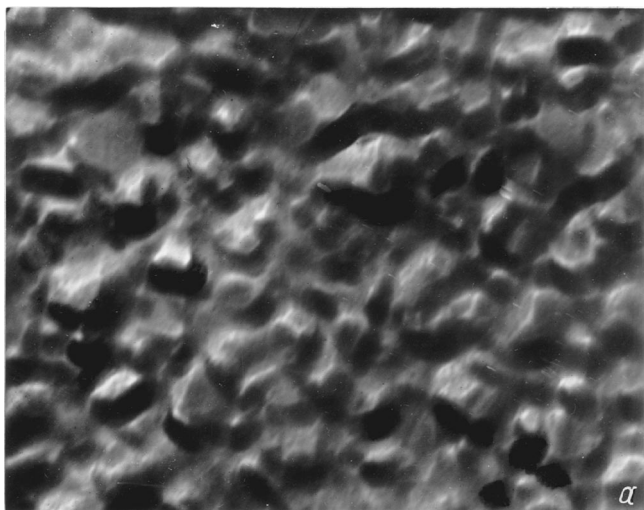


Рис. 4. Морфология поверхности пленок теллурида кадмия, выращенных в однородных условиях (*a*) и в присутствии теплового поля градиента температуры (*b, c*). *b* — в центре пленки, *c* — на ее периферии ($\times 40\,000$).

нок, синтезированных на подложках при температуре $T_s = 473$ К, без действия поля (рис. 4, *a*) и под его влиянием (рис. 4, *b, c*). Рис. 4, *b* соответствует центральной области, а рис. 4, *c* — периферии подложки.

Как следует из электронно-микроскопических исследований, тепловое поле существенно изменяло морфологию поверхности пленок. В его присутствии в центральной области пленок совершенство формирующейся поверхности улучшалось, структура становилась более однородной и крупнозернистой (рис. 4, *a* и *b*). Наоборот, на периферии она ухудшалась, становилась более мелкозернистой и неоднородной (рис. 4, *a* и *c*).

Для пленок, синтезированных без теплового поля, мы не приводим отдельно электронограммы и микрофотографии от центральной области и от периферии. Это обусловлено тем, что свойства структуры таких пленок не зависели от их положения на подложке.

3. Обсуждение результатов

Известно, что гетероэпитаксиальный рост пленок теллурида кадмия при конденсации из паровой фазы в квазиравновесных условиях наблюдается лишь при температурах подложки $T_s \geq 500$ К [5]. При более низких температурах совершенство структуры нарушается. В подтверждение справедливости этого на рис. 2 представлены типичные электронограммы от пленок CdTe, синтезированных нами соответственно при $T_s = 523$ (рис. 2, *a*) и 473 К (рис. 2, *b*).

Однако, как показали наши опыты, если вдоль подложки создать тепловое поле градиента температуры, то гетероэпитаксиальный рост можно наблюдать при существенно более низких температурах. Об этом свидетельствует электронограмма, приведенная на рис. 2, *c*, которая соответствует центральной области пленки, синтезированной в неоднородном тепловом поле при температуре $T_s = 473$ К.

Для того чтобы выявить механизм влияния теплового поля на совершенство структуры, обратим внимание на скорость формирования пленок. Из кривых 1 и 2 на рис. 3, которые соответствуют пленкам со структурой, представленной на рис. 2, *b-d*, видно, что при гетероэпитаксиальном росте процесс формирования пленок существенно замедляется. Обсудим возможные причины этого факта. Для этого вспомним, что пленки соединений A^2B^6 при конденсации из паровой фазы на нагретой подложке формируются путем послойного нормального роста [5]. Каждый слой в своем развитии проходит несколько стадий: трехмерное зародышеобразование — образование дисперсных частиц (ДЧ), остальдовское созревание (ОС), коалесценцию, слияние в сплошной слой. Скорость роста пленок главным образом определяется двумя первыми стадиями: зародышеобразованием и ОС [6]. Зародышеобразование влияет на рост пленок лишь при высоких пересыщениях и мощных незатухающих источниках вещества. Используемые же в экспери-

менте технологические режимы ($T_e = 773 \text{ K}$, $T_s = 473 \text{ K}$) нельзя отнести к режимам, обеспечивающим столь неравновесные условия [4]. Следовательно, наиболее вероятная причина замедления процесса формирования пленок скрывается не в стадии зародышеобразования, а в стадии ОС. Это тем более вероятно, поскольку обычно именно на стадии ОС определяется совершенство структуры слоя [7], а в рассматриваемом случае изменению скорости формирования пленок сопутствовало изменение их структуры (ср. электронограммы b и c на рис. 2, соответствующие пленкам, выращенным с разными скоростями роста (кривые 1, 2 на рис. 3)).

На стадии ОС через обобщенное диффузионное поле происходит организация ансамбля ДЧ. ДЧ, размер которых меньше критического R_c , растворяются; ДЧ с размером больше R_c растут; ДЧ, ориентированные на подложке неоптимальным образом, располагаются так, чтобы обеспечить минимум энергии системы; новых ДЧ на этой стадии практически не образуется.

Количественно процесс эволюции ДЧ на стадии ОС оценивают через функцию распределения в пространстве размеров $f(R, t)$. В общем случае она имеет колоколообразный вид с максимумом для ДЧ критического размера R_c . Конкретный вид $f(R, t)$ определяется характером массопереноса при ОС и источником атомов на подложку. Однако для любого случая с течением времени $f(R, t)$ изменяется так, что однородность ансамбля ДЧ становится более высокой. Например, для случая массопереноса по поверхности подложки и при наличии только затухающих источников функция распределения имеет вид

$$f(R, t) = \frac{N(t)}{R_c} P(U), \quad (1)$$

где

$$P(U) = \begin{cases} \frac{(2e)^{3-2n} (3-2n) U \exp\left(-\frac{3-2n}{1-U/2}\right)}{(2-U)^{2+2(\frac{3}{2}-n)}}, & U < 2, \\ 0, & U \geq 2, \end{cases} \quad (2)$$

$N(t)$ — двумерная плотность ДЧ на поверхности подложки, n — показатель степени затухания источников, $U = R/R_c$.

Как показано в [8], функция распределения (1) со временем асимптотически стремится к виду, близкому к δ -функции.

Обобщая все вышесказанное о стадии ОС, можем констатировать, что увеличение ее продолжительности способствует повышению однородности слоев, "крупнозернистости" и совершенству структуры пленок и приводит к понижению скорости их роста.

Нетрудно видеть (кривые 1 и 2 на рис. 3; рис. 2, b и c ; рис. 4, a и b), что все эти особенности в обсуждаемом эксперименте вызывались в центральной области пленок воздействием теплового поля градиента температуры. На периферии пленок под влиянием того же поля происходило обратное. Кривые 1, 2 на рис. 3 демонстрируют

повышение скорости роста, электронограммы на рис. 2, b и d — понижение совершенства структуры, а рис. 4, a и c — понижение однородности структуры.

Таким образом, мы можем сделать предварительный вывод: тепловое поле градиента температуры способствует изменению продолжительности стадии ОС в сторону, определяемую направлением градиента.

Для того чтобы выявить механизм действия поля на ОС, рассмотрим подробно начальные процессы формирования отдельных слоев. Согласно классическим представлениям, каждый слой начинает формирование с "двумерного газа" адатомов, который является результатом конденсации атомов и молекул на подложку. При достижении минимальной критической плотности адатомов из них возникают трехмерные зародыши. Когда плотность падает ниже критической, процесс зародышеобразования прекращается и наступает стадия ОС. Понизить плотность адатомов на подложке можно либо за счет уменьшения мощности источника, подводящего вещество к подложке, либо за счет стока вещества с подложки. Очевидно, что тепловое поле градиента температуры вряд ли способно существенно изменить мощность источника вещества, но зато оно легко может вызвать направленный сток адатомов по подложке хотя бы за счет разной кинетической энергии адатомов в областях с разной температурой. Такое воздействие теплового поля полностью коррелирует с экспериментальными данными. В центральных областях подложки, где имела место повышенная температура и откуда, следовательно, отводилось вещество, скорость роста понижалась, стадия ОС начиналась раньше и была продолжительной. Наоборот, на периферии подложки, где температура имела пониженное значение, т. е. в эту область отводилось вещество, скорость роста была больше, а стадия ОС, возможно, вообще не начиналась. Поэтому в центральных областях возникают медленно растущая совершенная и однородная структура, а на периферии — структура, быстро формирующаяся и сильно разупорядоченная.

Теоретически эволюция ансамбля ДЧ в присутствии разного рода источников изучена в [8]. Наиболее близкими для рассматриваемого здесь случая являются условия эволюции при затухающих и незатухающих источниках. Первые близки к условиям, имеющим место в центре подложки, вторые — к условиям на периферии, поскольку тепловое поле способствовало оттоку атомов из центра и притоку к периферии.

Авторы [8] получили аналитические выражения функции распределения $f(R, t)$, характеризующей эволюцию системы при затухающих источниках в виде (1), а при незатухающих — в виде

$$f(R, t) \approx N(0) \delta(R - \bar{R}). \quad (3)$$

Здесь \bar{R} — средний размер ДЧ, $N(0)$ — начальная плотность ДЧ.

Обе функции (1) и (3) получены в предположении о мессопереносе по поверхности подложки, который характерен для низких, использованных в настоящей работе температур.

Как видно из этих выражений, теория согласуется с экспериментом. Уравнение (1) качественно описывает процесс формирования пленки в центре, формула (3) — процесс формирования на периферии подложки. В центре подложки фигуры роста были действительно крупными, а на периферии — мелкими. Разброс в размерах фигур роста пленок на периферии дополнительно подтверждает наличие в системе мощного источника, при существовании которого, согласно той же теории, возникает вторичное зародышеобразование и как следствие отклонение $f(R, t)$ от δ -функции.

На основании представленных выше результатов можно сделать следующие выводы.

1) Тепловое поле градиента температуры, параллельное плоскости подложки, вызывает направленный поток конденсируемого вещества и тем самым изменяет продолжительность стадии ОС в сторону, определяемую градиентом температуры.

2) Тепловое поле градиента температуры, приложенное параллельно плоскости подложки, способствует совершенству структуры, формирующейся при конденсации пара на подложке.

Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. Неорган. материалы **34**, 3, 281 (1998).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. Неорган. материалы **35**, 6, 657 (1999).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ **39**, 2, 382 (1997).
- [4] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. Изд-во ЛГУ, Л. (1978). 310 с.
- [5] Л.Н. Александров. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Наука, Новосибирск (1985). 224 с.
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998).
- [7] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. УФН **125**, 3, 489 (1978).
- [8] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсионные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. Наука, СПб. (1996). 310 с.