

Краткие сообщения

05;06;11;12

Влияние термодиффузии на совершенство кристаллической структуры, формирующейся при конденсации из паровой фазы

© 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

(Поступило в Редакцию 5 февраля 2001 г.)

Сообщается о результатах изучения влияния неоднородных условий синтеза, стимулирующих термодиффузию, на совершенство кристаллической структуры пленок теллурида кадмия, синтезируемых в вакууме путем конденсации из паровой фазы. Приводятся результаты технологических, геометрических, электрографических и электронно-микроскопических исследований. Показана "пороговость" положительного влияния неоднородных условий на совершенство формирующейся кристаллической структуры. Выявлено, что в присутствии термодиффузии температура подложки нетривиально влияет на совершенство кристаллической структуры формирующейся пленки. Ее повышение способствует не совершенству, а разупорядоченности структуры. Установлено, что термодиффузия изменяет продолжительность стадии остальдовского созревания и тем самым создает условия для управления процессами формирования структуры. Продемонстрировано согласие экспериментальных данных с современной теорией процессов формирования пленок.

Введение

В последние годы усилился интерес исследователей и практиков к нетривиальным условиям синтеза пленок [1,2]. К подобным условиям, очевидно, относятся и условия синтеза в тепловом поле градиента температуры. В [3] сообщалось о положительном влиянии таких полей на кристаллическое совершенство синтезируемых пленок. Однако последующее изучение механизмов роста пленок в неоднородных условиях выявило их "пороговое действие", т.е. их положительное влияние только в определенных режимах. В связи с этим ниже приводятся новые результаты исследований процессов формирования пленок теллурида кадмия из паровой фазы в тепловом поле градиента температуры, демонстрирующие "пороговое действие" неоднородных условий и согласие полученных результатов с современной теорией роста пленок.

Исследованные образцы и методика эксперимента

Процессы формирования пленок как в однородных условиях (одинаковая температура подложки во всех ее точках), так и в тепловом поле градиента температуры (неоднородные условия) изучались на пленках теллурида кадмия, синтезируемых на подложке из слюды — мусковит. Толщина пленок для разных образцов не превышала $1 \mu\text{m}$. Синтез пленок осуществлялся методом квазизамкнутого объема (горячих стенок) [3] в вакууме $\approx 10^{-3}$ Па при потоке вещества на подложку $\Phi = 1.32 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Градиент температуры

теплового поля вдоль подложки (неоднородные условия синтеза) создавался путем нагрева центральной области подложки и охлаждения ее периферии [3]. Температура подложки задавалась 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 $\pm 0.03 \mu\text{m}$. Структурные исследования проводились на электронографе ЭМР-100 и электронном микроскопе ПЭМ-100. Все результаты структурных исследований, представленные ниже, относятся к центральным областям пленок.

Результаты эксперимента

Влияние теплового поля градиента температуры на совершенство формирующейся кристаллической структуры изучалось на основе технологических, геометрических и структурных исследований. Основные результаты исследований представлены на рис. 1–3.

Рис. 1 демонстрирует влияние температуры подложки и температурного поля на совершенство структуры пленок. Электронограммы на рис. 1, *a, b* отражают факт ухудшения кристаллического совершенства пленок при понижении температуры подложки в однородных условиях. Сравнивая *a* и *b* на рис. 1, можно видеть, что если при температуре подложки $T_s = 523 \text{ K}$ (*a*) структура пленок была близка к эпитаксиальной, то при $T_s = 473 \text{ K}$ (*b*) она уже поликристаллическая. Электронограммы на рис. 1, *c–e* относятся к неоднородным условиям. На рис. 1, *c* представлена электронограмма

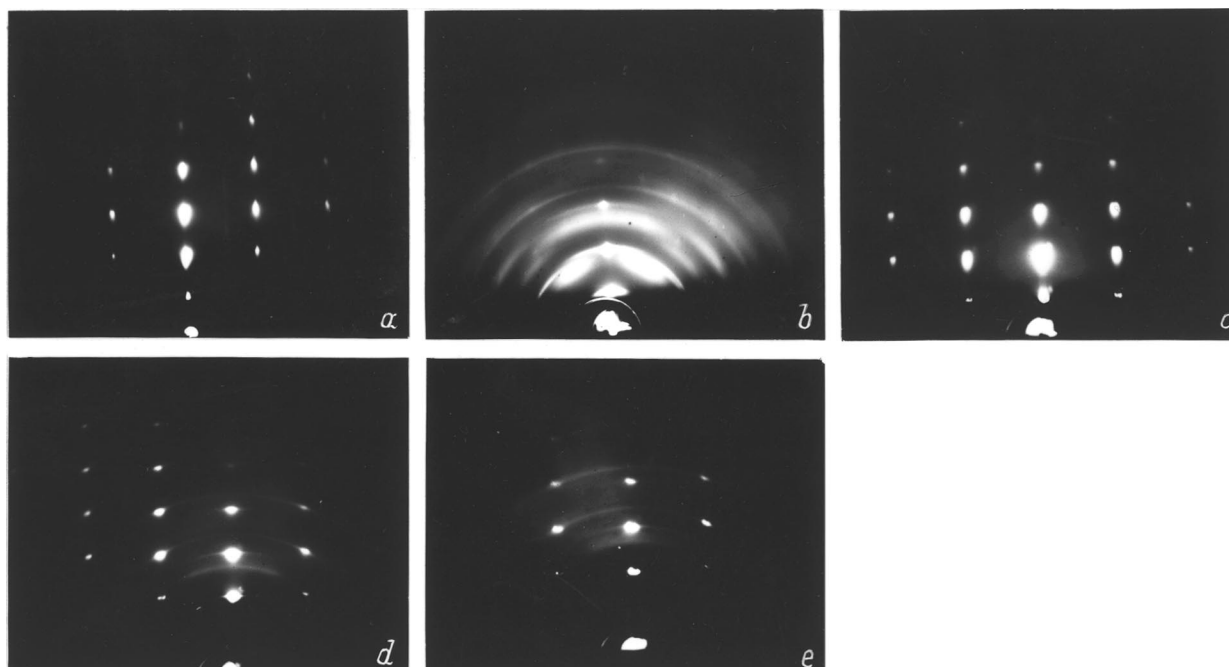


Рис. 1. Электронограммы от пленок теллурида кадмия, синтезированных в однородных условиях (*a, b*) и в присутствии теплового поля градиента температуры (*c-e*) при температуре подложки $T_s = 523$ (*a, e*), 473 (*b, c*), 490 К (*d*).

пленки, синтезированной при $T_s = 473$ К, на рис. 1, *d* — при $T_s = 490$ К, а на рис. 1, *e* — при $T_s = 523$ К. Сравнивая электронограммы, можно проследить как положительное влияние градиента температуры на кристаллическое совершенство пленок, так и негативное. Первое имело место при низких температурах подложки. Если без действия температурного поля при $T_s = 473$ К формировались поликристаллические пленки (рис. 1, *b*), то под его влиянием формировалась структура, близкая к эпитаксиальной (рис. 1, *c*). Степень положительного влияния зависела от температуры подложки. Об этом свидетельствуют электронограммы на рис. 1, *c* и *d*. Сравнивая их, видим, что повышение температуры T_s от 473 (*c*) до 490 К (*e*) вызывало нарушение упорядоченности структуры.

Негативное влияние неоднородных условий проявлялось при высоких температурах. Его можно проследить, сравнивая электронограммы на рис. 1, *a* и *e*. Если при $T_s = 523$ К в однородных условиях росли пленки, близкие к эпитаксиальным (рис. 1, *a*), то при той же температуре подложки под влиянием температурного поля структура пленок существенно ухудшалась (рис. 1, *e*).

Рис. 2 отражает влияние теплового поля на степень однородности скорости роста пленок по радиальной координате x . Кривые 1 и 3 получены от пленок, синтезированных при температуре подложки $T_s = 473$ К, а кривая 2 — при $T_s = 523$ К. Вторая и третья кривые отражают результат исследования пленок, синтезированных в присутствии теплового поля, а первая — без поля. Рисунок наглядно демонстрирует изменение скорости роста под влиянием поля. В центральной области

подложки скорость роста уменьшалась, а на периферии подложки возрастала. Скорость роста, как и степень ее неоднородности по радиальной координате, зависела от температуры подложки. Возрастание последней способствовало возрастанию обеих величин.

Влияние теплового поля на морфологию поверхности пленок демонстрируется рис. 3. Рис. 3, *a, b* соответствует пленкам, выращенным при $T_s = 523$ К, а рис. 3, *c* — при $T_s = 473$ К. На рис. 3, *a, c* представлена поверхность в электронном микроскопе от пленок, синтезированных в неоднородных условиях, а на рис. 3, *b* — в одно-

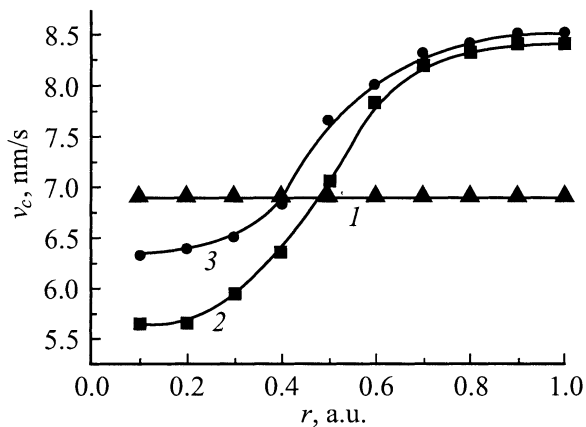


Рис. 2. Координатные зависимости скорости роста слоев теллурида кадмия (ось x отсчитывается от центра подложки, параллельно ее поверхности). 1 — однородные условия при $T_s = 473$ К; 2, 3 получены в присутствии теплового поля градиента температуры при $T_s = 523$ и 473 К соответственно.

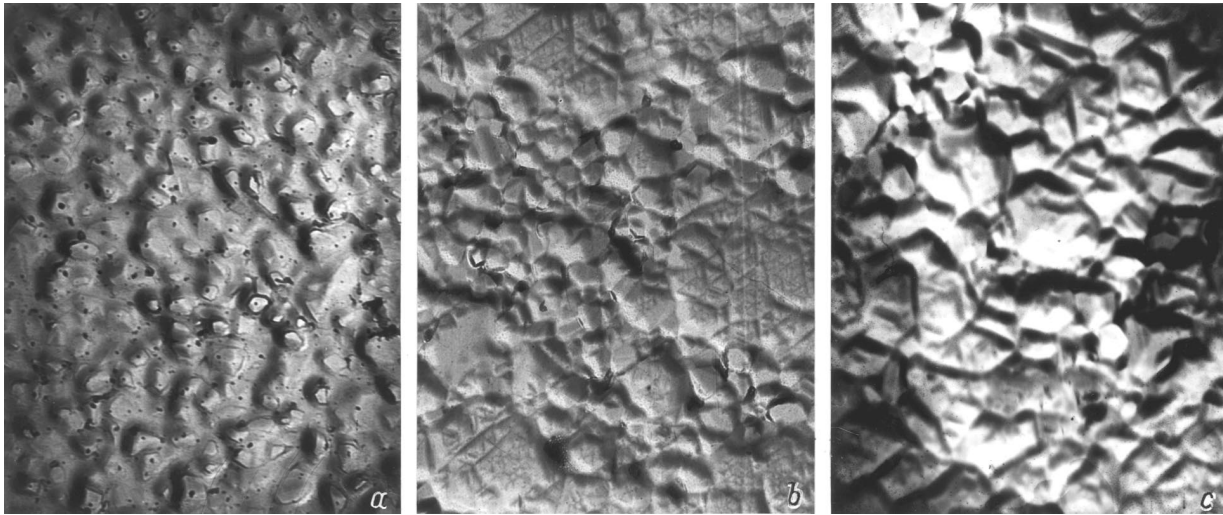


Рис. 3. Морфология поверхности пленок теллурида кадмия, выращенных в однородных условиях (*b*) и в присутствии теплового поля градиента температуры (*a, c*) при температуре подложки $T_s = 523$ (*a, b*), 473 К (*c*) ($\times 20000$).

родных. Как следует из электронно-микроскопических исследований, тепловое поле при высоких температурах подложки приводило к уменьшению размеров кристаллитов пленки. Уменьшение же температуры подложки в неоднородных условиях синтеза способствовало росту кристаллитов.

Обсуждение результатов

Согласно современным научным представлениям, процесс синтеза пленки из паровой фазы на поверхности твердого тела содержит в себе несколько стадий. Это — флуктуационное зародышеобразование, оствальдовское созревание (ОС), или коалесценция, слияние пленки в сплошной среде. Совершенство формирующейся кристаллической структуры, как правило, определяется стадией ОС [4]. На этой стадии через обобщенное диффузионное поле происходит коррелированное перераспределение атомов конденсированного вещества между дисперсными частицами (ДЧ), сформировавшимися в результате зародышеобразования, происходит образование коррелированных химических связей (встраивание атомов в кристаллическую решетку ДЧ). Отсюда можно полагать, что наблюдаемое в эксперименте ухудшение кристаллической структуры пленок под влиянием теплового поля при высоких температурах (рис. 1, *a, e*), как и повышение ее совершенства в случае относительно низких температур (рис. 2, *b, c*), связано именно со стадией ОС. В связи с этим рассмотрим влияние температуры на ОС в неоднородном тепловом поле.

Скорость роста отдельной ДЧ в обобщенном поле определяется остальными ДЧ и зависит от концентрации компонентов в системе и температуры. В частности, в случае, когда скорость роста ДЧ ограничивается встраиванием, аналитическое выражение для нее имеет

вид [5]

$$v = \frac{2\sigma\beta V_m^2 \psi_1(\Theta)\alpha(\Theta)}{k_B T R} \left(\frac{R}{R_{cr}} - 1 \right), \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение; β — удельный граничный поток на ДЧ; V_m — объем на один атом в твердой фазе; $\psi_1(\Theta)$, $\alpha(\Theta)$ — параметры, учитывающие форму ДЧ; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; R — радиус ДЧ; R_{cr} — критический радиус ДЧ.

Концентрация компонентов на подложке (она в неявном виде входит в (1) через R_{cr}) определяется мощностью источников — стоков вещества, концентрацией ДЧ и их начальной функцией распределения в пространстве размеров, которые наряду с температурой обусловлены опять же источниками — стоками вещества. Мощность источника во всех представленных выше экспериментальных результатах была неизменной, поэтому далее будем рассматривать лишь влияние стоков вещества.

В обсуждаемом эксперименте, как было показано в [3], стоки вещества формируются неоднородным тепловым полем. Их мощность может быть оценена из уравнения [6]

$$i = -\rho D \left(\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right). \quad (2)$$

Здесь i — термодиффузионный поток; ρ — эффективная плотность адатомов на подложке; D — коэффициент диффузии атомов по поверхности; ∇c — градиент концентрации адатомов; ∇T — градиент температуры; k_T — термодиффузионное отношение; Dk_T — коэффициент термодиффузии.

При низких температурах, согласно [3], подобные стоки увеличивают продолжительность стадии ОС и тем самым способствуют формированию более совершенной кристаллической структуры пленки. С повышением же температуры, как свидетельствуют обсуждаемые экспериментальные результаты, влияние термодиффузионных

стоков изменяется на негативное. Причину этого теперь легко увидеть из выражений (1) и (2). С повышением температуры понижается скорость роста ДЧ v , обеспечивающая коррелированную перестройку атомов в ДЧ при ОС, и мощность стоков вещества, ответственных за продолжительность стадии ОС. Дополнительным экспериментальным подтверждением справедливости такого вывода является уменьшение размеров кристаллитов (рис. 3, *a, c*) и увеличение скорости роста пленок (рис. 2).

Сделанный вывод, помимо всего прочего, позволяет объяснить негативное влияние стоков на структуру пленок в сравнении с однородными условиями. Напомним, что было выявлено, что при высоких температурах, обеспечивающих эпитаксиальный рост в однородных условиях, введение термодиффузионных потоков приводило к ухудшению кристаллической структуры синтезируемой пленки (ср. рис. 1, *a* и *e*). Причина этого факта, очевидно, заключается в том, что в результате появления термодиффузионных стоков атомы на стадии ОС не успевают встраиваться в кристаллическую решетку ДЧ и оказываются вовлеченными во вторичное зародышеобразование, что, естественно, ухудшает совершенство кристаллической структуры растущей пленки (теоретически подобный эффект предсказывался авторами [1]). Экспериментально (дополнительно к вышесказанному) об этом свидетельствуют результаты морфологических исследований (рис. 3, *a, b*). Размеры кристаллитов пленок, выращенных в присутствии стоков, оказываются значительно меньшими по сравнению с размерами кристаллитов пленок, выращенных при той же температуре подложки, но в однородных температурных условиях. Поэтому, хотя теоретически принято процесс фазового превращения 1-го рода на поверхности твердого тела разделять на стадии, реально эти стадии могут оказаться совмещенными.

В заключение авторы выражают благодарность С.А. Кукушкину за полезные советы и обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-32676).

Выводы

На основании вышепредставленных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Термодиффузионные стоки вещества, спонтанно или искусственно возникающие на поверхности подложки при синтезе пленок из паровой фазы с незатухающими источниками, оказывают пороговое влияние на кристаллическое совершенство формирующейся структуры.

2. Слабые термодиффузионные стоки вещества вызывают нарушение процессов встраивания атомов и тем самым способствуют разупорядоченности, формирующейся на подложке кристаллической структуры. Повышение мощности стоков способствует формированию совершенной кристаллической структуры, вызывая су-

щественное увеличение продолжительности оствальдовского созревания, компенсирующего негативное влияние стоков на процессы встраивания.

3. Процессы формирования слоя при нормальном послойном росте пленки из паровой фазы с незатухающими источниками вещества характеризуются одновременным протеканием флуктуационного зародышеобразования и оствальдовского созревания.

Список литературы

- [1] Григорьев Д.А., Кукушкин С.А. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 111–117.
- [2] Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 133–135.
- [3] Беляев А.П., Рубец В.П., Нурждин М.Ю., Калинин И.П. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 745–749.
- [4] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083–1116.
- [5] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1582–1596.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. М.: Наука, 1988. 733 с.