

06

Синтез эпитаксиальных пленок теллура методом термохимической активации

© А.М. Исмаилов, И.М. Шапиев, М.Х. Рабаданов, И.Ш. Алиев

Дагестанский государственный университет, Махачкала

E-mail: egdada@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2014 г.

Приведена технология термохимического процесса в системе ($\text{Te} + \text{H}_2$), при котором в результате диссоциации молекул теллура в газовой фазе были получены совершенные по структуре эпитаксиальные пленки теллура. Пленки осаждались на свежих сколах слюды со скоростью $6 \mu\text{m/h}$. Плоскость $(100)\text{Te}$ параллельна плоскости подложки.

Теллур имеет уникальные физические свойства [1–5]: дихроизм межзонного и внутризонного поглощения, прозрачность в инфракрасной области ($4\text{--}20 \mu\text{m}$), высокая пьезоактивность, большой коэффициент акустооптического качества $M > 500 \cdot 10^{-15} \text{ s}^3/\text{g}$, фотопроводимость, термоэлектричество, нелинейные оптические свойства. Потенциальная возможность реализации на практике вышеперечисленных свойств поддерживает интерес к этому полупроводниковому материалу. Например, одним из интенсивно исследуемых вопросов в последнее время является возможность разработки технологии синтеза тонких пленок Te с целью изготовления на их базе сенсоров, чувствительных к различным газам (NO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S) [6–9].

Метод термического вакуумного напыления является первым и до сих пор наиболее часто используемым для синтеза пленок Te [6,9–11]. Паровая фаза теллура, создаваемая термонагревом в вакууме, преимущественно состоит из двухатомных молекул Te_2 [12] (энергия диссоциации по уравнению $\text{Te}_2 = 2\text{Te}$ равна 2.3 eV [2]). Осаждение материала осуществляется при большой разнице температур ($\Delta T \sim 350 \text{ K}$) испарителя и подложки (сильно неравновесный процесс). Сравнительно низкие температуры подложки ($T < 450 \text{ K}$) обуславливают низкую подвижность адсорбированных молекул Te_2 на ростовой поверхности. В таком процессе, как правило, пленки теллура получают мелкозернистыми и дефектными.

Нами [13] предложен новый метод синтеза пленок и слоев теллура с высоким структурным совершенством. Реактор откачивается до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, создаются две температурные зоны резистивного нагрева: зона тигля (зона формирования парогазовой смеси) с температурой T_2 и зона подложки (зона осаждения) с температурой T_1 . Температура в зонах тигля и подложки регулируется с помощью программного регулятора температуры (Термодат-19ЕЗ, Россия). Процесс кристаллизации может проводиться как при закрытом, так и при проточном режимах работы. Необходимое давление в реакторе обеспечивается изменением давления газа на выходе генератора водорода и игольчатым клапаном ротаметра на выходе реактора и контролируется по показаниям манометра. Порошок теллура полупроводниковой чистоты (99.999%) помещается в тигель из тонкостенного кварца. В качестве подложек использовались свежие сколы слюды (мусковит).

Толщина пленок Те измерялась на компьютерном комплексе на основе модернизированного интерферометра МИИ-4М (ООО „ЛОМО-Микросистемы“, Россия). Исследования микроструктуры поверхности образцов проводились на атомно-силовом микроскопе Ntegra_Spectra (НТ-МДТ, Россия). Рентгеновские исследования выполнялись на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK_α -излучения (0.15406 nm). Спектры комбинационного рассеяния света были получены на конфокальном КР-спектрометр/микроскопе SENTERRA (Bruker, Германия) при воздействии лазерного излучения с длиной волны 785 nm.

Отличительной особенностью предлагаемого нами метода синтеза пленок теллура является использование молекулярного водорода (H_2) для термохимической активации процесса кристаллизации. Начальной стадией взаимодействия водорода с теллуrom в области тигля при температуре T_2 следует считать диссоциативное разложение H_2 на ионы H^+ в процессе адсорбции:



Дальнейшая диффузия ионов H^+ в приповерхностный объем теллура приводит к образованию комплексов типа (H–Te), которые значительно ослабляют силы связи между атомами как в цепочке, так и между соседними цепочками в структуре теллура. Данные комплексы не могут накапливаться в структуре теллура и выходят в газовую фазу.

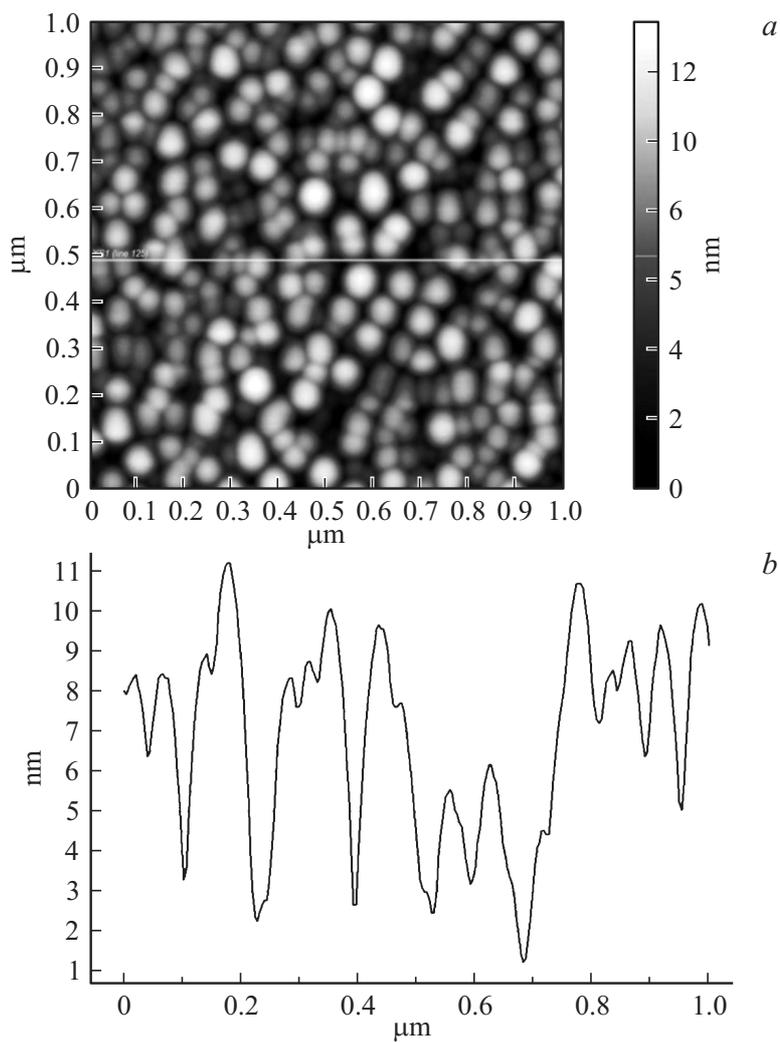


Рис. 1. АСМ-изображение $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (а) поверхности эпитаксиальной пленки теллура и ее профиль (b).

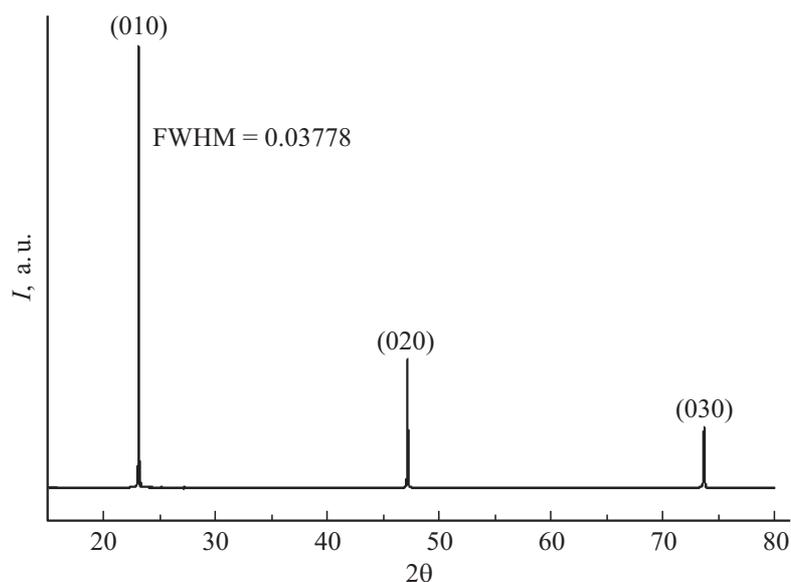
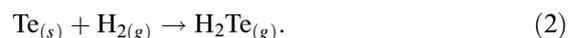
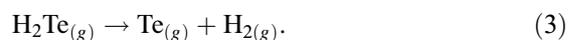


Рис. 2. Дифрактограмма эпитаксиальной пленки теллура.

Эту стадию взаимодействия теллура с водородом можно представить условной реакцией:



Выход теллуристого водорода в газовую фазу приводит к его разложению уже при температуре 0°C , поскольку энтальпия его образования — положительная величина ($\sim 99.7 \text{ kJ/mol}$):



Моноатомный теллур, образовавшийся по реакции (3) в области тигля при $T_2 > 550^\circ\text{C}$, сильно разбавлен водородом, в поле градиента температуры он переносится в область подложки с температурой $T_1 < 450^\circ\text{C}$ и осаждается на ней.

После выбора природы подложки контролируемые параметрами процесса кристаллизации являются: температура зоны тигля T_2 и подложки T_1 , величина перепада между данными зонами $\Delta T = T_2 - T_1$, давление водорода в системе. Рост пленок теллура с наиболее совершенной структурой на подложках из слюды наблюдался при $T_2 = 600^\circ\text{C}$,

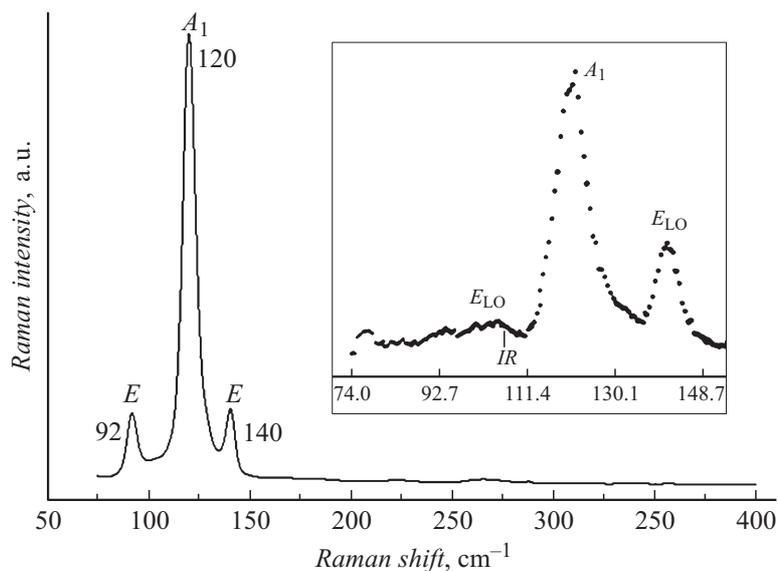


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния эпитаксиальной пленки теллура. На вставке: спектр КРС кристаллического теллура [14].

$T_1 = 400\text{--}410^\circ\text{C}$ и давлении водорода в системе $P = 1.8\text{ atm}$. Скорость роста при этом составляла $\sim 6\ \mu\text{m/h}$ и оценивалась по толщине пленки и продолжительности процесса ее роста.

Поверхность полученных пленок зеркально гладкая. На рис. 1 представлены микроморфология поверхности пленки Te (*a*) и ее профиль (*b*). Среднеквадратичная шероховатость составляет $2.4\ \text{nm}$. На дифрактограмме пленки теллура (рис. 2) присутствуют только пики 1, 2, 3 порядков, соответствующие отражению от плоскости (010), параллельной плоскости подложки. Малая ширина пиков и их большая интенсивность говорят о высоком структурном совершенстве эпитаксиальных пленок теллура.

Высокое совершенство пленки теллура подтверждается также исследованием спектров комбинационного рассеяния света (КРС), на которых полосы соответствуют A_1 - и E -колебательным модам тригонального теллура (рис. 3). Сопоставление их спектрального положения, соотношения интенсивностей с соответствующими данными для монокристаллического теллура [14] позволяют сделать вывод о

том, что эпитаксиальные пленки по структуре не уступают объемным монокристаллическим образцам (рис. 2, вставка).

Тонкие пленки теллура, полученные описанным методом, могут найти практическое применение в микро-, опто- и акустоэлектронике, поскольку совершенство их структуры, безусловно, обеспечит улучшенные эксплуатационные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО „Дагестанский государственный университет“ и ГЗ № 2014/33.

Список литературы

- [1] *Grosse P.* Die Festkörpereigenschaften von Tellur. Springer Tracts in Modern Physics. 1969. P. 48.
- [2] *Чижиков Д.М., Счастливый В.П.* Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. С. 280.
- [3] *Gupta N., Voloshinov V.B., Knyazev G.A.* et al. // J. Optics. A. Pure and Applied Optics. 2011. V. 14. P. 035 502–035 511.
- [4] *Oliveira J., Adler E.* // IEEE Trans Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. 1987. V. UFFC-34. N 1. P. 86–94.
- [5] *Souilhac D., Billerey D.* // Proc. SPIE. 1990. V. 1273. P. 162–173.
- [6] *Tsiulyanua D., Tsiulyanua A., Liessb H.-D.* et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 485. P. 252–256.
- [7] *Tsiulyanu D., Marian S., Liess H.-D.* // Sensors and Actuators. B. 2002. V. 85. P. 232–238.
- [8] *Sen S., Bhandarkar V., Muthe K.P.* et al. // Sensors and Actuators. B. 2006. V. 115. P. 270–275.
- [9] *Bhandarkar V., Sen Sh., Muthea K.P.* et al. // Materials Science and Engineering. B. 2006. V. 131. P. 156–161.
- [10] *Valeri S., Paradisi P., Luches P.* et al. // Thin Solid Films. 1999. V. 352. P. 114–118.
- [11] *Capers M.J., White M.* // Thin Solid Films. 1971. V. 8. P. 353–357.
- [12] *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Наука, 1961. С. 396.
- [13] *Рабаданов Р.А., Исмаилов А.М., Шапиев И.М.* / Патент RU № 2440640 С1 (Заявка № 2010145899/28, приоритет от 10.11.2010).
- [14] *Pine A.S., Dresselhaus G.* // Physical Review. B. 1971. V. 4. N 2. P. 356–371.