

УДК 621.315.592

## Влияние резко неравновесных условий на стехиометрию состава слоя теллурида кадмия, конденсируемого из паровой фазы

© А.П. Беляев<sup>†</sup>, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. КалининСанкт-Петербургский государственный технологический институт,  
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 октября 2002 г. Принята к печати 20 ноября 2002 г.)

Сообщается о результатах сравнительных исследований стехиометрии состава эпитаксиальных пленок теллурида кадмия, синтезированных из паровой фазы в равновесных и резко неравновесных условиях (на охлажденных подложках). Приводятся данные микрорентгеноструктурного и атомно-абсорбционного анализа пленок и паровой фазы. Выявлено повышение стехиометричности состава при понижении температуры подложки. Показано, что наиболее совершенную кристаллическую структуру имеют пленки, синтезированные в резко неравновесных условиях.

### 1. Введение

В настоящее время стало уже почти аксиомой, что для получения совершенной структуры пленочных материалов следует производить их синтез в условиях, близких к равновесным, или после синтеза образцы подвергать отжигу, например так, как это предлагают авторы [1].

Однако в последние годы была продемонстрирована возможность получения совершенных структур, причем структур, обладающих интересными свойствами, в резко неравновесных условиях [2–6]. В связи с этим далее представлены результаты исследования влияния резко неравновесных условий на стехиометричность пленок теллурида кадмия, синтезируемых из паровой фазы.

### 2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследовались пленки теллурида кадмия, синтезированные из паровой фазы в условиях, близких к равновесным (температура подложки  $T_S = 773$  К или  $T_S = 423$  К), а также пленки, синтезированные в резко неравновесных условиях (т.е. на подложку, охлажденную до температуры  $T_S = 180$  К). Методика синтеза описана в работе [3]. Пленки, полученные при  $T_S = 773$  и 180 К, имели эпитаксиальную структуру (электронограммы приведены на рис. 1, *a*, 1, *b* соответственно), а пленки, синтезированные при  $T_S = 423$  К — структуру типа „текстура“ (см. электронограмму на рис. 1, *c*). Толщина образцов составляла величину порядка 2 мкм. Пленки синтезировались из порошка CdTe, с избыточным содержанием теллура  $5.0 \cdot 10^{-3}$  ат%.

Определение избыточного компонента осуществлялось на рентгеновском микроанализаторе сканирующего микроскопа JSM-35 и атомно-абсорбционным методом. В последнем случае образец подвергался сублимации; пар извлекался в замкнутый объем кюветы, и его концентрация определялась по оптической плотности пара.

<sup>†</sup> E-mail: belyaev@tu.spb.ru

### 3. Экспериментальные результаты

Исследовались состав паровой фазы теллурида кадмия и стехиометрический состав пленок теллурида кадмия, синтезированных из этого пара в различных техноло-

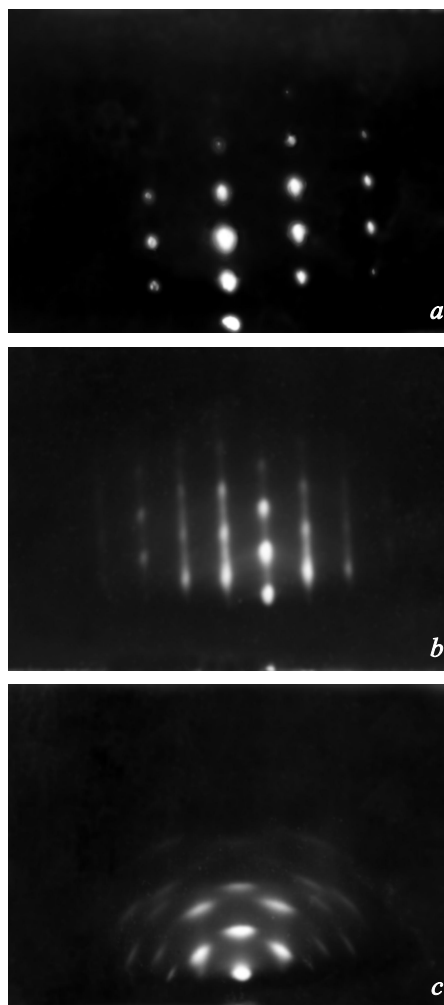


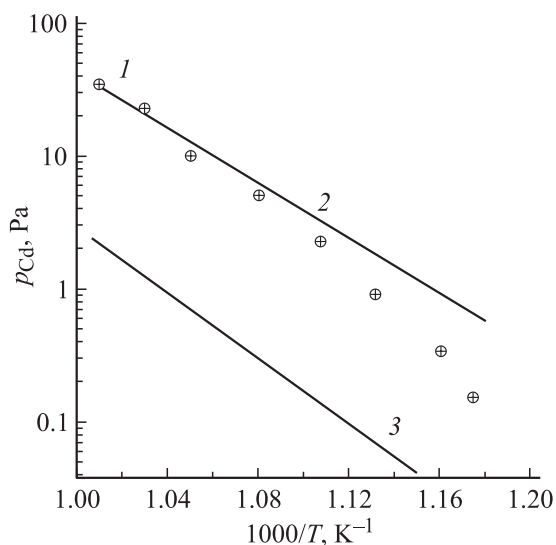
Рис. 1. Электронограммы пленок CdTe, синтезированных при температуре подложки  $T_S$ , К: *a* — 773, *b* — 180, *c* — 423.

№ образцов	Температура испарителя $T_i$ , К	Температура подложки $T_s$ , К	Структура	Стехиометрия, ат%
1	823	773	Эпитаксиальная	Избыток Те, 10.224
2	823	423	„Текстура“	Избыток Те, 7.208
3	873	773	Эпитаксиальная	Избыток Те, 1.200
4	873	423	„Текстура“	Избыток Те, 0.890
5	873	180	Эпитаксиальная	Избыток Те, 0.700

гических режимах. Основные результаты исследований представлены на рис. 2 и в таблице.

На рис. 2 показана экспериментально полученная температурная зависимость давления пара кадмия над порошком CdTe. На этом же рисунке для сравнения нанесены сплошными линиями температурная зависимость давления пара, соответствующая конгруэнтной сублимации (кривая 2), а также область гомогенности CdTe со стороны теллура (кривая 3) [7]. Из рисунка можно видеть, что только при высоких температурах испарение носило конгруэнтный характер. С понижением температуры паровая фаза обогащалась теллуром.

В таблице представлены результаты исследования стехиометрического состава пленок теллурида кадмия, полученные в различных технологических режимах. Из этих данных следует, что понижение температуры испарителя  $T_i$ , в котором находится испаряемый порошок, от 873 до 823 К приводило к резкому нарушению стехиометрического состава пленок в сторону избытка теллура (ср. образцы 1, 2 и 3, 4). Существенное влияние на стехиометрию формирующейся пленки оказывала также температура подложки. Меньшей температуре соответствовал более стехиометрический состав. Одна-



**Рис. 2.** Температурные зависимости парциального давления пара кадмия над CdTe. 1 — экспериментальные данные, 2 — теоретическая зависимость, соответствующая конгруэнтному испарению, 3 — граница области гомогенности CdTe со стороны теллура.

ко положительное влияние понижения температуры на стехиометрию состава при синтезе на нагретую подложку сочеталось с нарушением процессов эпитаксии (ср. электронограммы на рис. 1, а, 1, с).

Наиболее совершенную кристаллическую структуру имели пленки, синтезированные в резко неравновесных условиях. Они наряду с эпитаксиальной структурой отличались наиболее высокой стехиометричностью состава в отличие от эпитаксиальных пленок, синтезированных в равновесных условиях и, наоборот, выделявшихся существенным нарушением стехиометрии состава.

#### 4. Обсуждение результатов

Как известно [3], в условиях, близких к равновесным, пленки теллурида кадмия формируются из паровой фазы путем послыонного нормального роста. При этом процесс образования каждого слоя включает в себя: зародышеобразование, оствальдовское созревание, коалесценцию, слияние в сплошной слой [8]. Стехиометрия пленки определяется двумя первыми стадиями: зародышеобразованием и оствальдовским созреванием.

Возникновение зародышей происходит из двумерного „газа“ адатомов на подложке при достижении им определенной критической плотности [8,9]. Первоначально зародыши представляют собой островки из смеси теллура и кадмия, поскольку характерное время вовлечения частиц в фазовый переход  $t_p$  много меньше характерного времени вовлечения в химическую реакцию образования CdTe —  $t_c$  ( $t_p \approx 10^{-3}$  с,  $t_c > 0.2$  с при энергии активации реакции  $E_c^{\text{CdTe}} \approx 24$  ккал/моль [7,8]). Различные островки образуются независимо друг от друга. „Питания“ из газовой фазы хватает на каждый из них. В результате состав островков оказывается близким к составу двумерного „газа“ адатомов. Состав же „газа“ зависит от состава граничащей с ним паровой фазы.

Сказанное находит подтверждение в обсуждаемом эксперименте. Действительно, пленки, синтезированные в условиях, когда паровая фаза отличалась значительным избытком теллура ( $T_i = 823$  К), характеризовались высоким содержанием избыточного теллура  $\Delta$  (например, при  $T_s = 773$  К  $\Delta = 10.224$  ат%). В то же время пленки, синтезированные в тех же условиях из пара, более близкого к стехиометрическому ( $T_i = 873$  К), содержали избыток теллура  $\Delta = 1.200$  ат%.

Стадия оствальдовского созревания является стадией релаксации избыточной энергии, обусловленной весьма

развитой межфазной поверхностью. При ее протекании происходит перераспределение массы между островками. На фронте роста каждого островка идет динамический процесс обмена атомами (сорбция–десорбция). В процессе обмена тепловое движение дополнительно играет роль корректировщика состава. Вероятность отрыва частиц из положений, соответствующих регулярным минимумам энергии, меньше, чем вероятность отрыва частиц, попавших в менее глубокий минимум (например, в минимум, соответствующий междоузлию). Поэтому при относительно низких температурах подложки переиспарению подвержены главным образом сверхстехиометричные атомы. Об этом, в частности, свидетельствуют экспериментальные исследования парциального давления пара от температуры над исходным CdTe. Из рис. 2 видно, что только при высоких температурах испарение соответствует конгруэнтному.

Очевидно, что близким образом влияет температура подложки на испарение атомов из островков новой фазы. При высоких температурах испарение с поверхности островков близко к конгруэнтному, и поэтому оствальдовское созревание мало изменяет состав островков новой фазы, возникших в результате зародышеобразования. Так как при более низких температурах переиспарению в основном подвергаются сверхстехиометрические атомы, стехиометрия островков улучшается. Именно об этом свидетельствуют результаты обсуждаемого эксперимента (см. таблицу). Для всех образцов, синтезированных при более низкой температуре подложки, характерна более высокая стехиометричность.

Процесс формирования ориентированных пленок в резко неравновесных условиях отличается от процессов, имеющих место в равновесных условиях. Зародышеобразование в этом случае происходит в паровой фазе. Вместо оствальдовского созревания после конденсации островков происходит их ориентация в потенциальном поле подложки. Движущей силой ориентации являются солитоны, инициируемые дислокациями несоответствия [3,5]. При ориентации островков их температура, хоть и остается конечное время достаточно высокой [10], очевидно, она все-таки ниже, чем в процессе синтеза на нагретой подложке. Поэтому существует положительная корректировка состава пленки на стадии ориентации. Переиспарению, а как свидетельствуют результаты [10], оно действительно происходит, подвергаются главным образом сверхстехиометричные атомы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-32405).

## 5. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Резко неравновесные условия позволяют осуществлять синтез из паровой фазы кристаллически со-

вершенных пленок теллурида кадмия, отличающихся более высокой стехиометричностью состава, по сравнению с образцами, синтезированными в равновесных условиях.

2. При синтезе пленок в условиях, близких к равновесным, понижение температуры подложки вместе с положительным влиянием на стехиометрию состава пленок нарушает процессы гетероэпитаксии.

## Список литературы

- [1] Д.С. Сизов, М.В. Максимов, А.Ф. Цацульников, Н.А. Черкашин, Н.В. Крыжановская, Н.А. Малеев, С.С. Михрин, А.П. Васильев, Р. Селин, В.Н. Устинов, М.Н. Леденцов, Д. Бимберг, Ж.И. Алфёров. ФТП, **36** (9), 1097 (2002).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТП, **31** (8), 966 (1997).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. Неорг. матер., **34** (3), 283 (1998).
- [4] А.П. Беляев, В.П. Рубец. ФТП, **35** (3), 294 (2001).
- [5] А.П. Беляев, В.П. Рубец. ФТП, **36** (7), 843 (2002).
- [6] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ЖТФ, **71** (4), 133 (2001).
- [7] *Physics and Chemistry of II–VI compounds*, ed. by M. Alen, J.S. Prener (Schenectady–N. Y., General Electric Research and Development Center, 1967).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168** (10), 1083 (1998).
- [9] А.П. Беляев, С.А. Кукушкин, В.П. Рубец. ФТТ, **43** (10), 172 (2001).
- [10] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ, **39** (2), 382 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

## The influence of distinctly non-equilibrium conditions on the stoichiometry of the layer of cadmium telluride obtained by condensation from vapour phase

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, M.Yu. Nuzhdin, I.P. Kalinkin

St. Petersburg State Technological Institute,  
198013 St. Petersburg, Russia