

Структура пленок твердых растворов селенотеллуридов кадмия, выращенных методом теплового экрана при резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев[¶], В.П. Рубец, В.В. Антипов, Х.А. Тошходжаев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
196013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 октября 2008 г. Принята к печати 31 октября 2008 г.)

Приведены результаты технологических экспериментов и структурных исследований пленок твердых растворов $CdSe_xTe_{1-x}$, синтезируемых методом теплового экрана на нагретых и охлажденных подложках (резко неравновесные условия). Показано, что в резко неравновесных условиях из механических порошков $CdSe$ и $CdTe$ одного состава возможен синтез всего спектра составов пленок твердых растворов со структурой от эпитаксиальной до аморфной. Приводятся электронограммы и микрофотографии поверхностных пленок.

PACS: 68.49.Jk, 68.55.J-, 81.15.Ef

Метод теплового экрана среди вакуумных методов получения пленок твердых растворов (ТР) из паровой фазы отличается высокой технологичностью. С его помощью из механической смеси порошков бинарных соединений можно синтезировать практически весь их спектр ТР. Варьирование состава раствора достигается изменением температуры теплового экрана T_i — зоны повышенной температуры, располагаемой между испарителем и подложкой [1]. Однако нам неизвестны работы, в которых бы сообщалось о получении этим методом чисто аморфных пленок ТР. В связи с этим нами была предпринята попытка синтезировать аморфные пленки ТР методом теплового экрана в резко неравновесных условиях. Результатам наших технологических опытов посвящена настоящая работа.

В качестве модельного объекта была выбрана система $CdSe-CdTe$, для которой методом теплового экрана можно было получить пленки ТР всего диапазона составов. В качестве подложек использовались листочки искусственной слюды фторфлогопит. Состав, тип структуры и микроструктура пленок исследовались методами рентгенофазового, электронографического и электронно-микроскопического анализов. Рентгеновский анализ осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Расшифровка рентгенограмм проводилась по картотеке ASTM с использованием таблиц межплоскостных расстояний. По значениям межплоскостных расстояний вычислялись постоянные решетки ТР, которые в предположении справедливости правила Вегарда позволяли определять состав пленок ТР.

Электронографические исследования осуществлялись на электронографе ЭМР-100, а электронно-микроскопические — на электронном микроскопе ПЭМ-100.

Толщина исследованных пленок составляла величину ~ 2 мкм.

Синтез пленок производился с помощью реактора, схема которого представлена на рис. 1. Нагрев зоны теплового экрана (4) и испарителя с механической смесью порошков $CdSe$ и $CdTe$ (3) осуществлялся вольфрамовыми спиралями, а контроль температуры — хромель-алюмелевыми термопарами (1, 2). Состав получаемого в результате синтеза ТР практически не зависел от температуры испарителя T_{is} . В настоящей работе использовалась температура $T_{is} = 970$ К. Состав ТР зависел от температуры теплового экрана T_i и состава исходной механической смеси. Характер зависимости демонстрирует рис. 2. Далее приводятся результаты структурных и

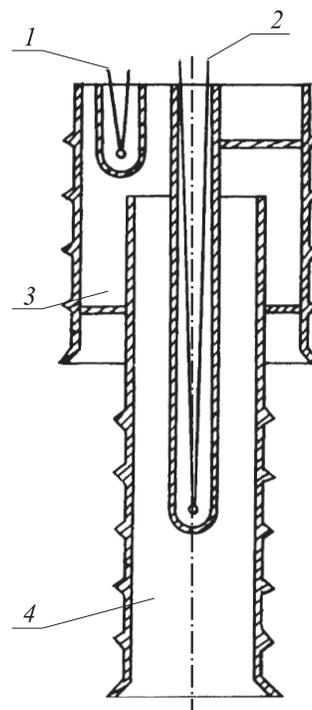


Рис. 1. Схема реактора для синтеза твердых растворов методом теплового экрана: 1, 2 — термопары, 3 — зона испарителя, 4 — зона теплового экрана.

[¶] E-mail: Belyaev@liti-gti.ru
Belyaev@tp.spb.ru

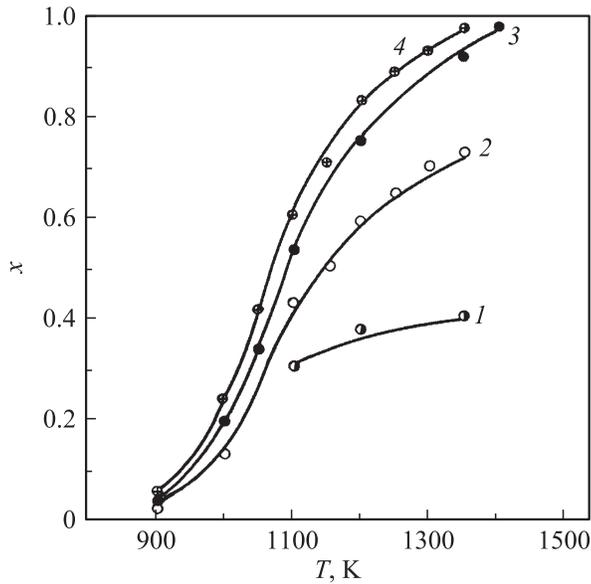


Рис. 2. Диаграмма конденсации пленок твердых растворов $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, синтезируемых методом теплового экрана из механической смеси порошков $(\text{CdSe})_y(\text{CdTe})_{1-y}$: 1 — $y = 0.45$, 2 — $y = 0.75$, 3 — $y = 0.85$, 4 — $y = 0.9$.

морфологических исследований пленок ТР $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ с $x = 0.25$, полученных из механической смеси порошков CdSe и CdTe с мольной долей CdSe $y = 0.9$. Температура подложки T_s варьировалась от 150 до 700 К. От ее величины состав ТР не зависел, но зависел характер кристаллической структуры формирующейся пленки. Эпитаксиальные пленки можно было получить как на подложке, нагретой до температуры $T_s = 700$ К, так и на подложке, охлажденной до температуры $T_s = 225$ К (резко неравновесные условия). На рис. 3, *b* представлены электронограммы соответствующих пленок. В обоих случаях пленки имели структуру сфалерита с ориентацией плоскости $(111) \parallel (0001)$ слюды.

Морфологию поверхности пленок демонстрируют рис. 4, *a* и *b*. Как можно видеть из сравнения микрофотографий, поверхность пленок, синтезированных в резко неравновесных условиях, отличалась большей однородностью.

Эпитаксиальные пленки с составом, отличным от $x = 0.25$, на нагретой подложке росли при той же температуре, а в резко неравновесных условиях оптимальная температура синтеза изменялась в зависимости от состава. При уменьшении x температура оптимального роста увеличивалась.

На нагретых подложках при уменьшении температуры нагрева кристаллическое совершенство пленок ухудшалось. Если подложка специально не нагревалась, то на подложке формировалась поликристаллическая пленка (рис. 5).

В резко неравновесных условиях наряду с эпитаксиальными и поликристаллическими пленками удавалось

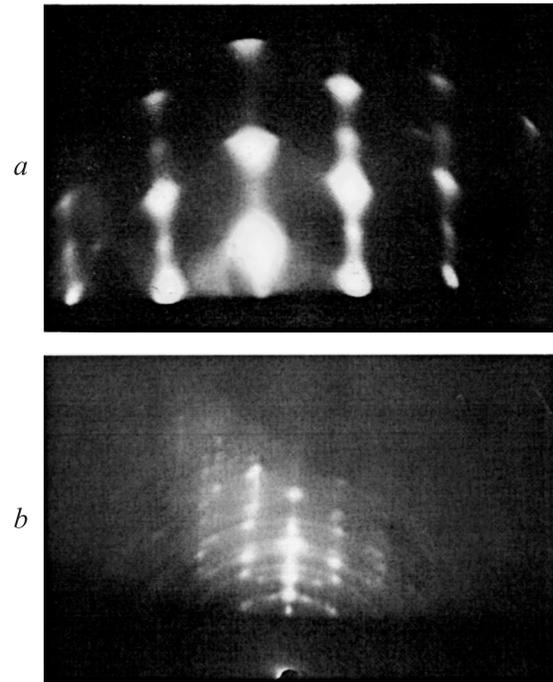


Рис. 3. Электронограммы пленок твердых растворов $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0.25$), синтезированных на подложке при температуре T_s , К: *a* — 700, *b* — 225.

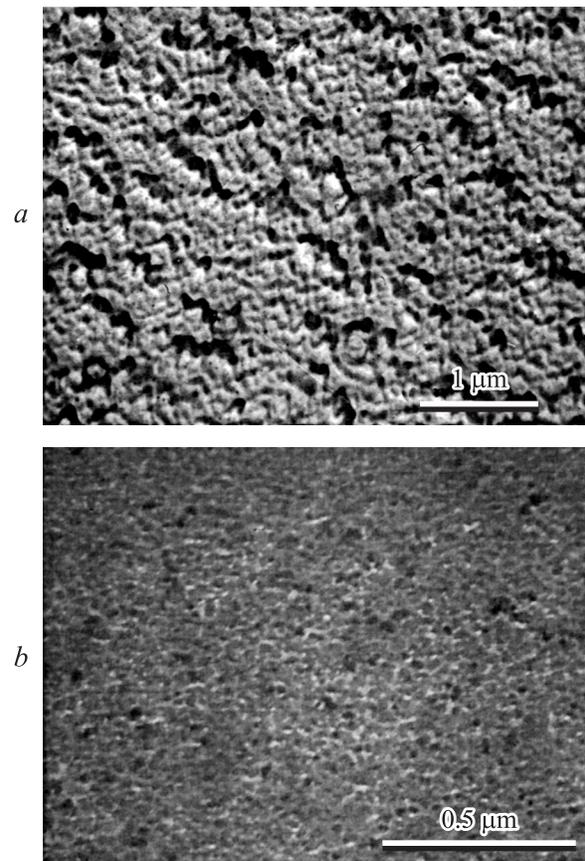


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленок твердых растворов $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0.25$), синтезированных на подложке при температуре T_s , К: *a* — 700, *b* — 225.



Рис. 5. Электронограмма пленки твердых растворов $\text{CdSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, синтезированной на подложке при температуре $T_s = 293$ К.

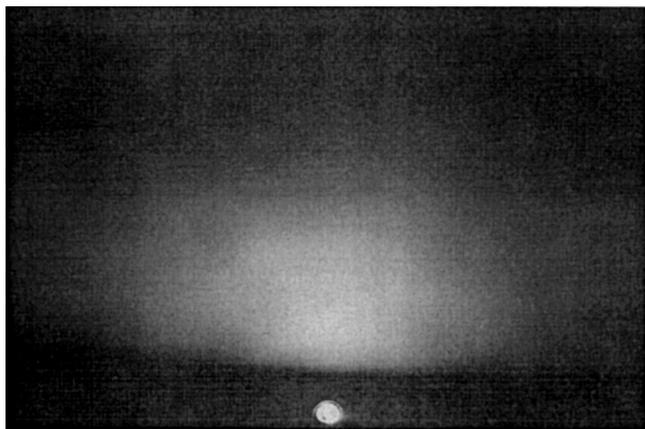


Рис. 6. Электронограмма пленки твердых растворов $\text{CdSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, синтезированной на подложке при температуре $T_s = 100$ К.

синтезировать чисто аморфную структуру. Об этом свидетельствует электронограмма пленки, представленной на рис. 6. Режим ее синтеза соответствовал $T_s = 100$ К.

Экспериментальные результаты, представленные выше, находятся в согласии как с классическими представлениями о механизмах роста пленок из паровой фазы, так и с модельными представлениями о формировании пленок в резко неравновесных условиях.

Согласно классическим представлениям, на нагретой подложке эпитаксиальный рост возможен лишь при условии, что скорость адсорбции частиц на подложку не превышает скорости их встраивания в кристаллическую решетку ориентированных зародышей новой фазы [2]. Встраивание осуществляется диффузионным путем. Его скорость экспоненциально возрастает с температурой и практически не зависит от постоянной кристаллической решетки синтезируемого вещества, а значит, и от состава ТР. Поэтому эпитаксиальные пленки $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ независимо от состава ТР росли только при высоких температурах. При понижении температуры T_s процессы

встраивания не успевали завершаться и структура растущей пленки ухудшалась.

В резко неравновесных условиях встраивание частиц в кристаллическую решетку осуществляется бездиффузионным путем — за счет солитонного переноса массы [3–5]. Солитонный механизм переноса массы представляет собой перемещение дисперсных частиц за счет движения дислокаций несоответствия между дисперсной частицей и подложкой, причем своеобразного движения — в виде частицеподобных волн — солитонов. Возникновение солитонов обусловлено определенным соотношением между постоянными решеток, которое при их близости можно достигнуть варьированием температуры подложки. Поэтому оптимальная температура синтеза в резко неравновесных условиях зависит от постоянной решетки синтезируемого вещества, что в обсуждаемом эксперименте проявлялось как зависимость температуры эпитаксиального роста от состава ТР.

При невыполнении условия, необходимого для возникновения солитонов, ориентации частиц не происходит, и структура пленки формируется случайным образом. При очень низких температурах, когда критический размер зародыша уменьшается до нескольких атомов, а процессы диффузионного упорядочения оказываются полностью подавленными, структура пленок оказывается аморфной (рис. 6).

Представленные выше результаты позволяют констатировать: метод теплового экрана в резко неравновесных условиях позволяет синтезировать из механической смеси одного состава весь спектр составов пленок твердых растворов со структурой от эпитаксиальной до аморфной.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00366).

Список литературы

- [1] А.Р. Беляев, И.Р. Калинин. *Thin Sol. Films*, **158**, 25 (1988).
- [2] А.С. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсионные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок* (СПб., Наука, 1996).
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **36** (5), 1461 (1994).
- [4] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. *ФТТ*, **39** (2), 382 (1997).
- [5] А.П. Беляев, В.П. Рубец. *ФТП*, **35** (3), 294 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Structure of solid solutions of cadmium seleno-tellurides films grown by method of thermal screen at sharply non-equilibrium conditions

*A.P. Belyaev, V.P. Rubets, V.V. Antipov,
Kh.A. Toshkhodzhaev*

Saint-Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
196013 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of technological experiments and structural investigations of the films of solid solutions of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, synthesized by method of thermal screen on heated and cooled substrate at sharply non-equilibrium conditions are presented. It is shown that at sharply non-equilibrium conditions from powders of CdSe and CdTe of single composition it is possible to synthesize all spectrum of compositions of the films of solid solutions demonstrating structure from epitaxial to amorphous. The electron diffraction patterns at microphotographs of the surfaces of the films are presented.