

УДК: 546.471.:539.2В

М.В. Пиц
**Реальна структура епітаксійних плівок SnTe
на сколах (111) BaF₂**

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025 Україна*

Методами двокристалльної спектроскопії та топографії досліджено параметри реальної структури (величина блоків мозаїки, області когерентного розсіювання, неоднорідна мікрореформація, мозаїчність, параметр ґратки) епітаксійних плівок телуриду олова, осаджених методом гарячої стінки на свіжі сколи (111) монокристалів BaF₂. Встановлено вплив технологічних факторів вирощування на ці структурні характеристики конденсату.

Ключові слова: епітаксія, тонкі плівки, телурид олова, реальна структура, метод гарячої стінки.

Стаття поступила до редакції 22.01.2001; прийнята до друку 7.03.2001

I. Вступ

Телурид олова – базовий матеріал для термоелектрики, а також при створенні приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області спектра [1]. SnTe характеризується значною областю гомогенності (~ 1 ат. %), яка повністю зміщена на боці телуру, що і обумовлює велику концентрацію носіїв заряду (10^{20} – 10^{21} см⁻³) і р-тип провідності [1-3]. Тому і р-SnTe є незамінним при створенні позитивних віток термоелементів.

Тверді розчини на основі телуриду олова (SnTe–PbTe) дають можливість плавно варіювати шляхом зміни складу основні характеристики – ширину забороненої зони, концентрацію і рухливість носіїв струму, тип провідності, сталу кристалічної ґратки, що є перспективним при створенні приймачів та джерел інфрачервоного випромінювання [4].

Для потреб опто- і мікроелектроніки не менш важливим є реалізація всього комплексу властивостей у тонкоплівковому варіанті. При цьому основними факторами,

що визначають значення електричних параметрів плівок та їх стабільність є ступінь структурної завершеності [5].

Метою цієї роботи є встановлення закономірностей впливу технологічних факторів у методі гарячої стінки на зміну параметрів реальної структури епітаксійних плівок телуриду олова.

II. Експеримент

Низька температура плавлення SnTe (T=1063 K), а також незначна його дисоціація на компоненти (Sn, Te₂) і малоімовірність утворення димерів (Sn₂Te₂) при випаровуванні [1, 3], сприяють успішному використанню вакуумних термічних методів осадження тонкоплівкового конденсату [5].

Нами використаний спосіб вирощування тонких плівок телуриду олова із парової фази методом гарячої стінки [5]. Підкладками служили свіжі сколи (111) монокристалів BaF₂. В якості наважок

використовували синтезовані кристали р-SnTe із концентрацією дірок $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Температури випарника, стінок камери і підкладок варіювалися у межах $T_B=720-950 \text{ K}$, $T_C=750-1000 \text{ K}$, $T_{II}=400-700 \text{ K}$ відповідно. З метою запобігання осадження пари на шляху підходу до підкладки температура стінок T_C витримувалася на 30-50 K вищою від температури випарника T_B .

Швидкість росту плівок SnTe складала $\sim 3 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$, а їх товщина 5-8 мкм.

Сталу ґратки епітаксійних плівок визначали модифікованим методом Бонда [6]. Параметри реальної структури (розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) і L_2 у напрямку дифракційного вектора L_1 і нормально до нього L_2 ; неоднорідність міжплощинних відстаней – мікродформації $\varepsilon = \Delta d/d$; кутові розорієнтації α) визначали аналізом дифракційного розширення кривих рентгенівських відбивань (111) і (222) SnTe, одержаних на двокристальному спектрометрі за схемою (n, -m) при $\theta-2\theta$ і ω -скануванні [7], а також мікрорентгенотопографії із скануванням, відбивання (222) [8].

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Технологічні фактори у методі гарячої стінки – температура осадження (підкладки) T_{II} , температура випаровування T_B , температура стінок камери T_C , парціальний тиск телуру P_{Te_2} – у значній мірі визначають як структурну досконалість плівок, так і величину відхилення від стехіометричного складу у границях області гомогенності, тобто тип і концентрацію власних дефектів і їх електричні параметри.

Підвищення температури осадження у межах $T_{II}=400-670 \text{ K}$ веде до значного росту областей когерентного розсіювання (ОКР) (рис. 1, а) і величини блоків мозаїчної структури (рис. 2, а). Кристалографічна розорієнтація субструктурних елементів при цьому зменшується (рис. 1, а; 2, а).

Неоднорідна мікродформація ε більш складним чином залежить від T_{II} (рис. 1, в). Так, початкове підвищення температури підкладок $T_{II}=400-600 \text{ K}$ веде до суттєвого її

зменшення (рис. 1 в). Подальше підвищення T_{II} сприяє її росту (рис. 1, в).

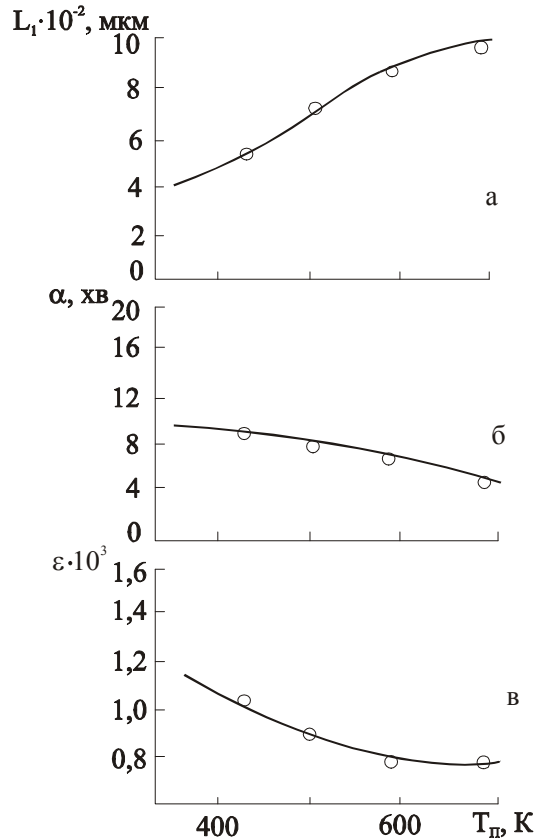


Рис. 1. Залежність областей когерентного розсіювання ОКР у напрямку нормалі до поверхні (L_1 -а), мозаїчності (α -б) і неоднорідної мікродформації (ε -в) епітаксійних плівок SnTe (метод – гарячі стінки, підкладки (111) BaF_2 , $T_B=810 \text{ K}$, $T_C=850 \text{ K}$).

Спостережувані залежності субструктурних параметрів плівок L_1 , α , ε від температури осадження T_{II} (рис. 1, 2), пов'язані із зростанням відношення швидкості епітаксійного зародження до швидкості неорієнтованого росту. При цьому значне зменшення пересичення пари в області розміщення підкладок обумовлює інтенсивне гальмування процесів утворення зародків.

Немонотонний характер функціональної залежності $\varepsilon=f(T_{II})$ (рис. 1, в) обумовлений, мабуть, тим, що при $T_{II}<600 \text{ K}$ нерівноважність конденсату пов'язана із недостатньою рухливістю адсорбованих частинок на підкладці. У той же час при високих температурах T_{II} все більшу роль відіграє пластична деформація внаслідок дії

термічних напруг. Виникнення останніх пов'язане із охолодженням конденсату від температур росту ($T_{\text{П}}$) до кімнатних і різницею лінійних коефіцієнтів термічного розширення матеріалів підкладки і конденсату (рис. 1).

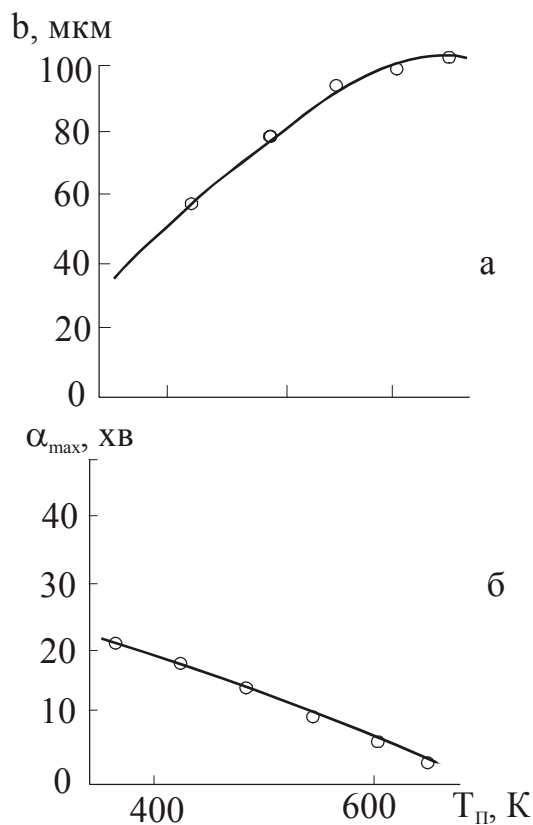


Рис. 2. Залежність середніх лінійних розмірів зерен (b-а) і максимальних міжблочних розорієнтацій (α_{max} -б) епітаксійних плівок SnTe від температури осадження (метод гарячої стінки, підкладки (111) BaF₂, $T_{\text{В}}$ =810 К, $T_{\text{С}}$ =850 К).

Виходячи із характеру експериментально виявлених залежностей параметрів субструктури епітаксійних плівок SnTe від температури конденсації, а також результатів топографічних досліджень (рис. 3), вирисовується наступна картина утворення мозаїчної структури. У процесі конденсації пари елементарні орієнтовані зародки (їх поверхнева густина визначається станом поверхні підкладки і технологічними факторами осадження) утворюють на поверхні підкладки переважаючі місця росту. У процесі розростання субзерна межують між собою, і у результаті між ними утворюються міжзеренні границі. Крім того,

внаслідок невідповідності лінійних термічних коефіцієнтів розширення підкладки і конденсату ($\gamma_{\text{SnTe}}=17,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\gamma_{\text{BaF}_2}=18,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\Delta\gamma/\gamma=-4,35 \%$ [5]) має місце додаткове "роздріблення" елементів

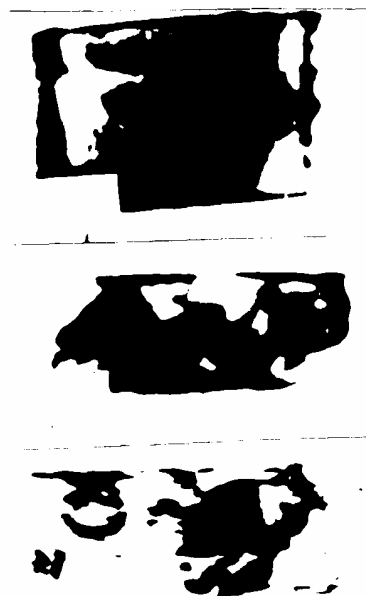


Рис. 3. Скануючі топограми гетеро-епітаксійних плівок SnTe на (111) BaF₂ при температурі осадження $T_{\text{П}}$ К: а – 420; б – 520; в – 570 К. (метод – гарячі стінки, $T_{\text{П}}$ =810 К, $T_{\text{С}}$ =850 К. Відбивання (222), двокристална мікрорентгенофотографія).

субструктури і збільшення їх розорієнтації при охолодженні цього "сендвіча".

Таким чином, мозаїчну структуру епітаксійних плівок SnTe складають елементи трьох масштабів: субзерна першого порядку величини, що співрозмірні із моноблоками підкладки; субзерна третього порядку величини; області когерентного розсіювання. Перші підтверджують про наслідування конденсатом блочної структури підкладки. Утворення ж більш дисперсних субструктурних елементів є результатом конденсаційних і післяконденсаційних процесів, зумовлені "зшиванням" зародків і пластичною деформацією плівок при їх охолодженні від температур осадження до кімнатної.

Покращення структурної досконалості плівок із підвищенням температури осадження (рис. 1, 2) підтверджується

зростанням величини холлівської рухливості. Зауважимо, що параметр ґратки при цьому зростає (рис. 4).

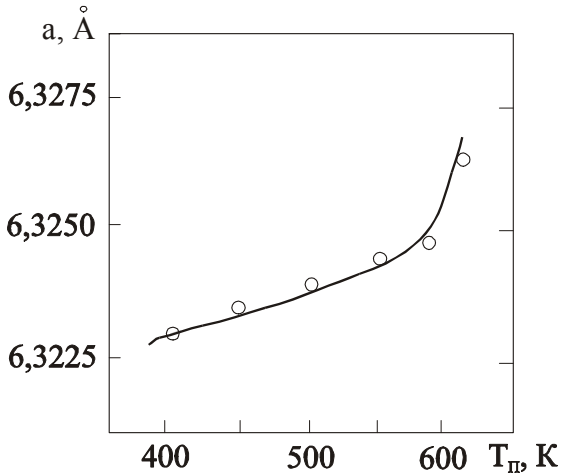


Рис. 4. Залежність параметра ґратки епітаксійних плівок SnTe від температури осадження (метод – гарячі стінки, підкладки – (111) BaF₂, T_В=810 К, T_С=850 К).

Підвищення температури випаровування наважки сполуки T_В=700-900 К при збереженні сталої температури осадження (T_П=610 К) приводить до зменшення сталої ґратки (рис. 5), останнє пов'язане із зростанням парціального тиску пари P_{Te₂} із підвищенням температури [1, 3]. Це, зокрема, слідує із аналізу P-T проекції P-T-x-діаграми стану бінарної системи Sn-Te в області існування телуриду олова [1, 3]. Тому і підвищення температури випаровування T_В веде до збагачення пари більш легкою компонентою – телуром і, відповідно, до зміщення складу плівок телуриду олова у область гомогенності на боці халькогена. Згідно даних робіт [1, 3] це і є причиною зменшення сталої ґратки сполуки SnTe (рис. 5).

Автор висловлює вдячність науковому керівнику – професору **Фреїку Дмитру Михайловичу** за постановку задачі дослідження, допомогу при виконанні експерименту і обговоренні результатів дослідження.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}*. М.: Наука (1975).
- [2] Л.М. Кузнецов. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // *Изв. АН СССР Неорган. материалы*, **32(3)**, сс. 261-272 (1996).

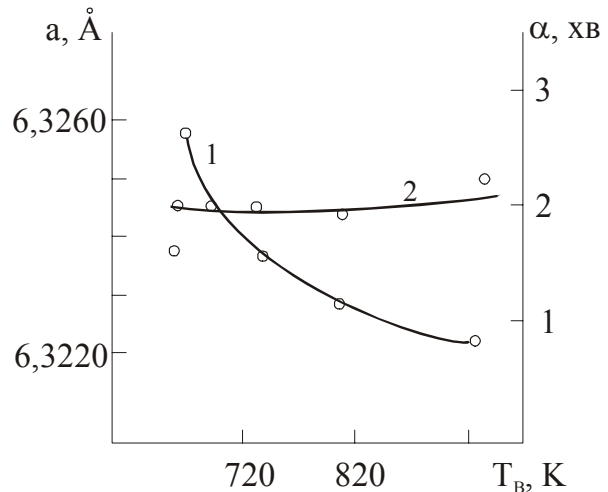


Рис. 5. Залежність параметра ґратки (а-1), мозаїчності (α -2) епітаксійних плівок SnTe від температури випаровування: (метод – гарячі стінки, підкладки – (111) BaF₂, T_П=610 К, T_С=850 К).

IV. Висновки

1. Досліджено вплив технологічних факторів вирощування у методі гарячої стінки на параметри реальної структури епітаксійних плівок SnTe на (111) BaF₂.
2. Показано, що реальна структура епітаксійних плівок SnTe / (111) BaF₂ представляє собою елементи трьох масштабів: субзерна першої, другої і третьої величини.
3. Підвищення температури осадження T_П веде до зростання параметра ґратки, величини блоків мозаїки і областей когерентного розсіювання. Мозаїчність і неоднорідна мікрореформація при цьому зменшуються.
4. Підвищення температури випаровування обумовлює зменшення параметра ґратки і деяке зростання мозаїчності.

- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Івано-Франківськ "Плай", 163 с. (2000).
- [4] Ф.Ф. Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // *Зарубежная электронная техника*, **24**, сс. 3-48 (1977).
- [5] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Львов: Вища школа (1988).
- [6] W.L. Boud. Precision lattice constant determination // *Acta Cryst.*, **13(10)**, pp. 814-818 (1960).
- [7] И.Ф. Михайлов, О.Г. Алавердова, М.Я. Фукс. Методика изучения структурного совершенства монокристалов путем анализа уширения рентген-дифракционных кривых // *Заводская лаборатория*, **46(1)**, сс. 27-31 (1980).
- [8] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов*. М.: Атомиздат (1977).

M. V. Pyts

Real Structure of Epitaxial Films SnTe on (111) Plane BaF₂

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000

By methods of two-crystals spectrometry and topography explore parameters of real structure (quantity of blocks of a mosaic, field of a coherent dispersion, nonuniform microstrain, mosaic structure, parameter of a lattice) epitaxial films of tin tellurium besieged by a method of a hot wall on fresh planes (111) monocrystals BaF₂. The influence of technology factors of cultivation to these structural performances of a condensate sets.