

УДК 546.56'47'81'23+537.43.2

О.Г. Миколайчук, О.М. Когут, О.Й. Мельник, З.О. Когут
**Вплив Cu_2Se на утворення та ріст тонких плівок
на основі ZnSe**

*Львівський Національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, м. Львів, 79000*

Дискретним випаровуванням отримано конденсати тонких плівок від ZnSe до $\text{ZnSe}+30\%$ мол. Cu_2Se . Досліджено та проаналізовано електроноскопічні знімки та електронограми конденсатів. Показано, що плівки конденсуються у кубічній та гексагональній фазі. Плівки складались з окремих зерен, розміри яких становлять в середньому 50-100 Å. Встановлено, що введення в шихту селеніду міді в кількості більше 20% мол. Cu_2Se приводить до поступового зростання ролі коалесценції зародків. Виявлено, що в плівках $\text{ZnSe}+30\%$ мол. Cu_2Se з орієнтацією $\{111\}$ вакансійні комплекси практично відсутні.

Ключові слова: кубічна ґратка, гексагональна ґратка, тонка плівка, конденсат, полікристалічна структура, епітаксія.

Стаття постуила до редакції 17.12.2000; прийнята до друку 2.03.2001

Контрольоване легування селеніду цинку електричноактивними домішками надалі залишається актуальним з огляду на можливість створення на його основі гетеропереходів.

Багаточисельні дослідження плівок ZnSe , отриманих вакуумним напиленням, вказують на те, що конденсат завжди має n-тип провідності з шириною забороненої зони 1,6eV [1,2]. Більшість спроб легування шляхом введення в конденсат атомів інших елементів не принесли бажаних наслідків. Пояснення цьому знайдено на основі вивчення природи власних дефектів структури кристалічного ZnSe .

Відомо, що селенід цинку в плівковому стані отримується в одній з двох модифікацій – кубічній (сфалерит) та гексагональній (вюрцит) в залежності від умов напилення [1, 2]. Як у одній, так і у другій модифікаціях основним структурним чинником є аніонний каркас, що

вибудовується атомами селену, а атоми цинку, в свою чергу, заповнюють половину тетрадричних порожнин. Вважається, що основними точковими дефектами у ZnSe є френкелівські дефекти [1, 2, 3] підґратки металу. Власне іонізовані точкові дефекти – міжвузловий іонізований атом цинку та іонізована вакансія аніонної підґратки визначають n-тип провідності селеніду цинку. Просторові дефекти в основному пов'язуються з дефектами упаковки по площинах $\{111\}$ сфалериту, або $\{100\}$ вюрциту. Тому існують нерівноважності в процесі росту конденсату, які і приводять до утворення не тільки дефектів упаковки, але і до утворення прошарків однієї фази всередині іншої.

Проте, тип провідності як кубічної, так і гексагональної ґратки залишається однаковим. Спроби легувати ZnSe надлишковими над стехіометричними атомами металу чи халькогену не приводять

до успіху внаслідок сильної самокомпенсації.

Як відомо [2, 4], селенід міді існує у двох модифікаціях: високотемпературна β - Cu_2Se , яка має гранецентровану кубічну гратку типу CaF_2 , та низькотемпературну фазу α - Cu_2Se . З робіт [2, 4] відомо точку фазового переходу для Cu_2Se $T_{\text{пр}} = 376\text{K}$, а також, що α - Cu_2Se має тетрагональну гратку: $a = 11,51\text{\AA}$ та $c = 11,74\text{\AA}$. Селенід міді є фазою змінного складу, число атомів міді в гратці розподілено статистично. Згідно з [4] температура фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$ - Cu_2Se становить $T_{\text{пр}} = 404\text{K}$, крім того, постійна гратки Cu_2Se становить $a = 5,86\text{\AA}$. У роботі [3] показано, що для плівок товщиною $\geq 400\text{\AA}$ стабільною є тетрагональна модифікація, яка при температурі вище 400K переходить у кубічну.

Тому основні зусилля спрямовуються на отримання твердих розчинів на основі ZnSe , в яких можливо змінювати якщо і не тип провідності, то хоча б ширину забороненої зони.

Отже, метою нашої роботи є вивчення можливостей утворення твердого розчину $\text{ZnSe-Cu}_2\text{Se}$ на основі кристалічної гратки ZnSe .

Методика експерименту та обговорення результатів

Плівки отримувались методом дискретного випаровування у вакуумі не нижче 10^{-4}Па змішаної шихти з компонент ZnSe та Cu_2Se . Розміри зерен шихти калібрувались просіюванням через 2 сита, величина комірки яких становила від 500мкм до 200мкм . Тип, форма і матеріал випарника був підібраний для випаровування сублімуючих речовин [5]. Температура підкладки становила при початку напilenня 293K .

Структура плівок досліджувалась в електронному мікроскопі EM-100AK .

Плівки складу від ZnSe до $\text{ZnSe} + 30\%$ мол. Cu_2Se , отримані при 293K , мали дрібнодисперсну полікристалічну структуру як на орієнтуючих, так і на аморфних підкладках.

На електроннограмах від більшості

зразків присутні лінії кубічної та гексагональної фази конденсату. На деяких електроннограмах виявлено додаткові розмиті лінії, які можна віднести до металічного цинку. Розмитість ліній пов'язується з існуванням у міжкристалічній області зародків розмірами до 10\AA - 15\AA , які під впливом механічних напружень мають постійну гратки близьку до постійної гратки для цинку. Плівки складались, незалежно від товщини з окремих зерен, розміри яких становлять в середньому 50 - 100\AA . Ефекти контрасту на границях зерен свідчать про те, що матеріал міжзерневих границь складає значну об'ємну долю всього конденсату. Кристалічні зерна мають вигляд тонких пластиноподібних утворень гексагональної та кубічної фази.

Слід зазначити, що в плівках не вдалося виявити областей, які можна було б віднести до чистого ZnSe чи Cu_2Se . Це саме стосується і тих плівок, на електроннограмах від яких мали місце слабкі дифузійні лінії, які б можна було віднести до ліній цинку. У цих плівках не виявлено окремих областей металічного цинку.

Утворення дрібнозернистого конденсату суміші двох кристалічних фаз складу $\text{ZnSe-Cu}_2\text{Se}$ на холодних підкладках легко пояснюється раніше встановленим механізмом росту плівок ZnSe з газової фази.

Структура плівок на $T_{\text{п}} = 200^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$

Введення в шихту селеніду міді суттєво змінює кінетику утворення суцільного конденсату, особливо це стосується орієнтуючих підкладок. Починаючи з 10% мол. вмісту Cu_2Se спостерігається тенденція до утворення більш чіткої огранки кристалітів в острівкових плівках та можливість провести процес рекристалізації суцільних плівок під дією електронного пучка. Перекристалізація як полікристалічних плівок, отриманих на скляних та сіталокових підкладках, так і на орієнтуючих підкладках, проходить без ревіпаровування матеріалу плівки (склад 20% мол. Cu_2Se в ZnSe).

Більш важливе з точки зору утворення

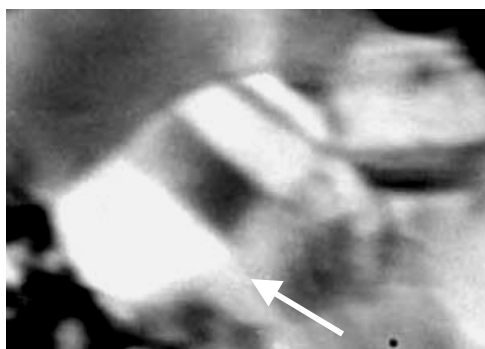


Рис. А – кристал-двійник * 400 тис. раз

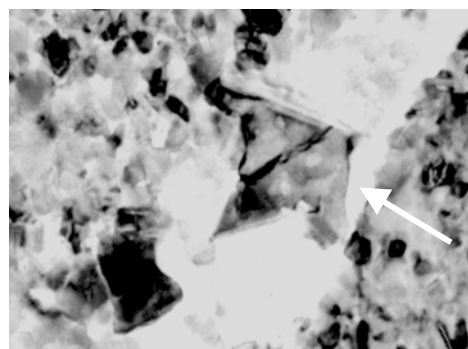


Рис. В – мультикристал * 400 тис. раз

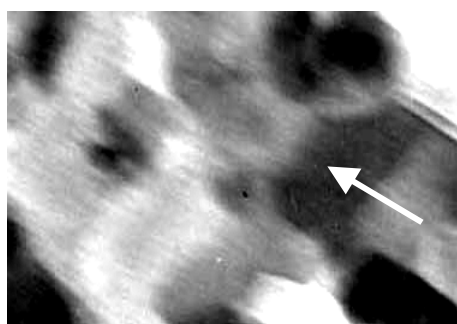


Рис. С – мідь-цинк* 600 тис. раз

флуктуація

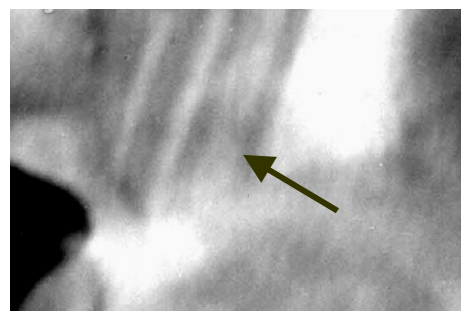


Рис. D – мідь-цинк* 600 тис. раз

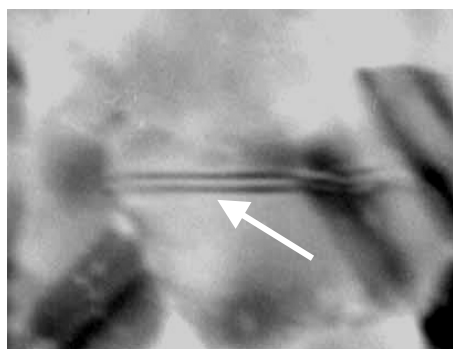


Рис. Е – дефект упаковки* 600 тис. раз

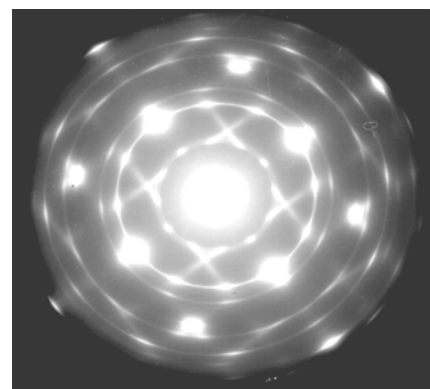


Рис F – електронограма ZnSe 30%мол. Cu_2Se .

структурно досконалих плівок є зафіксована в плівках з вмістом $\geq 20\%$ мол. Cu_2Se зміна механізму росту плівок на стадії утворення суцільного конденсату. Якщо для селеніду цинку характерним є утворення зародків і формування суцільної плівки за механізмом “пар-кристал”, то введення в шихту добавки селеніду міді в кількості більше 20% мол. Cu_2Se приводить до поступового зростання ролі коалесценції зародків. Особливо це проявляється на орієнтуючих підкладках. Утворення суцільного конденсату через фазу “рідина – кристал” потрібно вважати наслідком зростання впливу поверхневої енергії розділу конденсат – підкладка та суттєвого зниження енергії утворення

кристалічної ґратки селеніда міді порівняно з селенідом цинку (енергія утворення кристалічної ґратки для ZnSe становить 854 Ккал/моль, а для Cu_2Se 685 Ккал/моль). Коалесценція зародків та контактуючих острівків супроводжується витісненням енергетично невігідних орієнтацій, значним зростанням розмірів мозаїчних блоків. Дуже важливим позитивним наслідком є також зменшення об'ємної долі сильно дефектних міжкристалітних областей. Переважну більшість міжкристалітних границь тепер складають когерентні спряження з компенсацією невідповідностей пружною деформацією. В кристалах з орієнтацією $\{111\}$ паралельно підкладці (на слюді та

KCl) когерентні границі в більшості випадків перпендикулярні до площини підкладки і, за мікродифракційними даними, проходять по площинах $\{100\}$. Спостерігаються також спряження по площинах $\{111\}$, муарові картини від цих областей свідчать про те, що компенсація взаємної невідповідності проходить в більшості випадків без утворення дислокацій, як це характерне, наприклад, для епітаксialьних плівок селеніду міді.

Для епітаксialьних плівок орієнтації $\{100\}$ та $\{111\}$ (рис. F), паралельно площині підкладки характерним є велика кількість кристалів-двійників та мультикристалів (рис. A, B), що утворюються внаслідок виникнення вторинних зародків на огранених кристалах з орієнтацією $\{111\}$ у двійникових позиціях. Слід також відмітити ще одну відмінність в

порівнянні з епітаксialьними плівками Cu_2Se . В селеніді міді чітко спостерігаються мікрообласті схлопування вакансій, натомість в плівках $\text{ZnSe} + 30\% \text{mol. Cu}_2\text{Se}$ з аналогічною орієнтацією $\{111\}$ утворення вакансійних комплексів спостерігається дуже рідко. Однак суттєво зростає об'ємна доля плоских дефектів всередині сформованих монокристалічних областей. За ефектами контрасту та мікродифракційними даними, вузькі плоскі "дефектні" області формуються по площинах $\{111\}$. Однак, власне дефекти упаковки по площинах $\{111\}$ в чистому вигляді (рис. E) зустрічаються відносно рідко. Є підстави вважати, що дифракційний контраст в напрямках, перпендикулярних до сімейств площин $\{111\}$, виникає за рахунок флуктуацій складу мідь – цинк по вказаних площинах (рис. C та D).

- [1] *Физика и химия соединений A^{II} B^{VI}* / Под ред. С.А.Медведева.-М.: Мир, 624 с. (1970).
- [2] И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений A^{II}B^{VI}*. Л.: Изд-во Ленингр.ун-та. 310 с. (1978).
- [3] А.Н. Когут, А.И. Мельник, А.Г. Миколайчук, Б.М. Романишин. Структура и электрические свойства тонких пленок селенида меди // *Изв. высших уч. завед., сер. Физика*, **8** (1973).
- [4] О.Г. Миколайчук, О.Й. Мельник, В.І. Ковальчук, Б.М. Романишин. Епітаксialьний ріст плівок складних халькогенідів міді і срібла // *Твердотільна електроніка. Вісн.Львів.ун-ту,сер.фіз.*, **23**, сс. 63-68 (1990).
- [5] *Технология тонких пленок (справочник)*. Под ред. Л.Майссела, Р.Гленга. Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. Под ред. М.И. Елинсона, Г.Г.Смолко. М.: "Сов.радио", 664 с (1977).

O.G. Mykolaychuk, O.M. Kogut, O.Y. Melnyk, Z.O. Kogut

Influence Cu_2Se on Formation and Grows of Thin Films on Basis ZnSe

*Ivan Franko Lviv National University, Department of the Physics of Metal,
Kyrylo and Mefodiy Str., 8a, Lviv, 79000*

The discrete transpiration receives condensates of thin films from ZnSe to ZnSe+30% ml. Cu_2Se . Are explored and are analysed electronoscopic photos and electronogrammes of condensates. Is shown, that of a film condence in cubic and hexagonal phase. Film was consist of separate grains, which sizes average 50-100 Å. The adding in fusion mixture of copper selenide in amounts more than 20 % a ml sets, that Cu_2Se gives in gradual increase of a germs coalescence role. Is detected, that in films ZnSe +30% ml. Cu_2Se with orientation $\{111\}$ vacancies complexes practically miss.