

# Влияние температурной модуляции падающего потока на свойства пленок селенотеллуридов кадмия, синтезируемых в резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, Е.О. Еремина

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

E-mail: Belyaev@lti-gti.ru, Belyaev@cpspa.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2010 г.  
В окончательной редакции 18 ноября 2010 г.)

Приведены результаты структурных и электрофизических исследований пленок сульфидотеллуридов кадмия, синтезируемых методом испарения и конденсации в вакууме при резко неравновесных условиях. Выявлено модулирующее действие неоднородного теплового поля на поток паровой фазы. Продемонстрирована возможность управления стехиометрией состава пленок с помощью теплового поля, расположенного на пути паровой фазы от испарителя к подложке. Приводятся кривые конденсации, температурные зависимости проводимости, коэффициента Холла и холловской подвижности.

## 1. Введение

Свойства конденсированных систем в значительной мере зависят от метода получения. Не являются исключением и пленки, синтезируемые на охлажденной подложке, о перспективности которых для микроэлектроники свидетельствует цикл работ [1–5]. Выявленные в этих работах особенности позволили авторам указать на резко неравновесные условия синтеза. Настоящая работа является продолжением исследований. В [6] сообщалось о возможности получения в резко неравновесных условиях пленок твердых растворов  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te})_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$  всего спектра составов и любой степени кристаллического совершенства из механической смеси одного состава. Однако особенности метода и механизм его действия остались за пределами работы. В связи с этим далее представлены результаты изучения механизма действия метода на примере пленок селенотеллуридов кадмия.

## 2. Объект исследования и методика эксперимента

Модельным объектом был выбран твердый раствор  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  и бинарное соединение  $\text{CdTe}$ , свойства которого широко представлены в научной литературе, что создавало предпосылки для сопоставления научных результатов. Модельные объекты синтезировались путем вакуумного испарения порошка  $\text{CdTe}$  или механической смеси порошков  $\text{CdTe}$  и  $\text{CdSe}$  из реактора (рис. 1) с последующей конденсацией на подложку из слюды, охлаждаемую жидким азотом (резко неравновесные условия). Испаряемое вещество 5 помещалось в испарительную камеру 6, нагревалось до температуры  $T_e = 923 \text{ K}$ , сублимировалось, после чего уже в виде пара направлялось в область повышенной температу-

ры 4 и затем на подложку 12. Температура в области теплового экрана 4  $T_{\text{сер}}$  варьировалась от опыта к опыту в пределах 900–1400 K.

Выбранный нами способ получения пленок в резко неравновесных условиях ранее использовался авторами [7] для синтеза в квазиравновесных условиях.

Наряду с модельными объектами синтезировались образцы сравнения, для чего использовалась методика квазизамкнутого объема, впервые примененная для синтеза в резко неравновесных условиях в работе [1]. Температура подложки 12 как при синтезе модельных объектов, так и при синтезе образцов сравнения выбиралась таким образом, чтобы обеспечить наиболее высокое кристаллическое совершенство пленок. Дело в том, что при синтезе пленок на охлажденную подложку кристаллическое совершенство структуры зависит от температуры подложки. Конкретная температура области роста совершенных пленок определяется природой вещества, а для твердых растворов — их составом [1]. Для пленок теллурида кадмия оптимальная температура роста  $T_s = 230 \text{ K}$ .

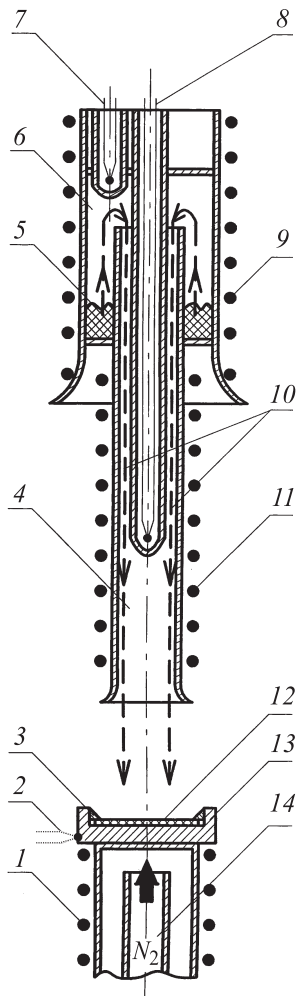
Пленки специально не легировались и не отжигались. Толщина пленок составляла несколько  $\mu\text{m}$ .

Структурные исследования выполнялись методами рентгенофазового и электронографического анализа. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Расшифровка рентгенограмм проводилась по картотеке ASTM с использованием таблиц межплоскостных расстояний, по значениям которых вычислялись постоянные решетки твердых растворов, позволявшие в предположении о выполнении правила Вегарда определять состав пленок твердых растворов.

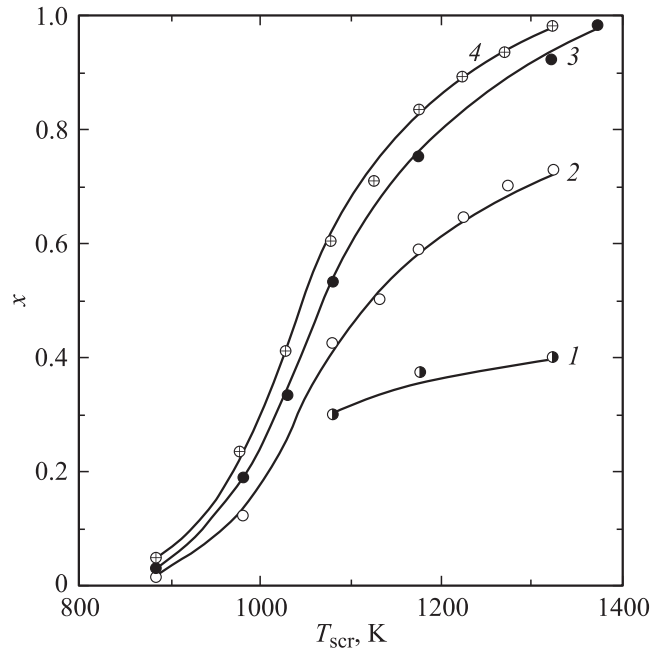
Электронографические исследования пленок осуществлялись на электронографе ЭМР-100.

Электрические и гальваномагнитные измерения пленок  $\text{CdTe}$  выполнялись в планарной геометрии. Для из-

мерений использовались золотые контакты, нанесенные методом вакуумного напыления. Расстояние между токовыми контактами составляло 0.6 см, а между „холловскими“ — 0.3 см. Проводимость измерялась с помощью электрометра В7-30 в токовом режиме. Минимальный регистрируемый ток составлял величину  $10^{-14}$  А. Эффект Холла исследовался на переменном токе частотой 8 Hz, позволявшем регистрировать минимальную холловскую подвижность в  $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Пленки теллурида кадмия независимо от метода получения обладали дырочной проводимостью. Тип проводимости определялся по знаку термоэдс. Все измерения осуществлялись в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па. Температура поддерживалась терморегулятором с точностью 0.1 К.



**Рис. 1.** Схема синтеза из паровой фазы методом теплового экрана в резко неравновесных условиях. 1 — нагреватель подложки, 2 — термопара подложки, 3 — прижимное кольцо, 4 — зона теплового экрана, 5 — испаряемый порошок, 6 — пространство испарителя, 7 — термопара испарителя, 8 — термопара зоны теплового экрана, 9 — нагреватель испарителя, 10 — поток пара, 11 — нагреватель теплового экрана, 12 — подложка, 13 — подложкодержатель, 14 — жидкий азот.



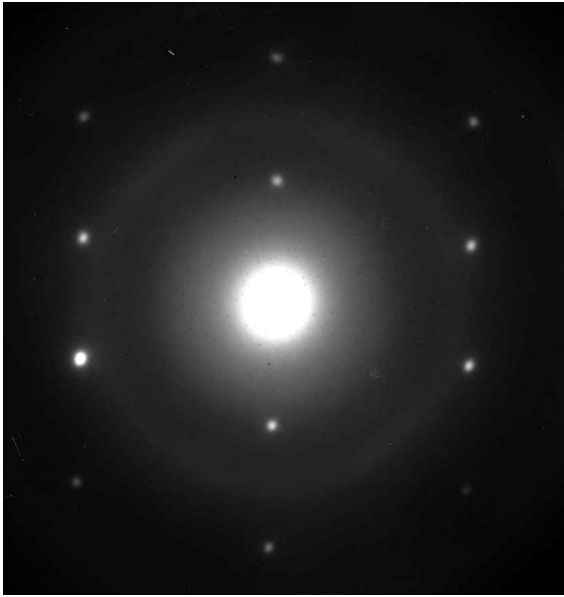
**Рис. 2.** Диаграмма конденсации пленок твердых растворов  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  при синтезе методом теплового экрана. Состав испаряемой смеси  $(\text{CdSe})_{x'}(\text{CdTe})_{1-x'}$ :  $x' = 0.45$  (1), 0.75 (2), 0.85 (3) и 0.90 (4).

### 3. Результаты эксперимента

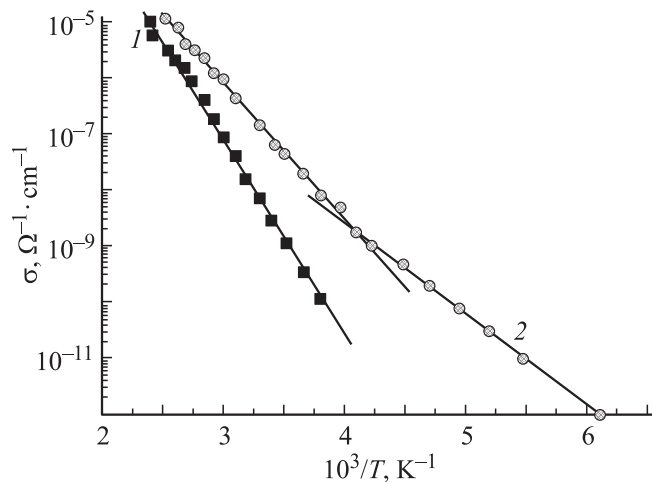
Рис. 2, где представлены результаты изучения влияния температуры зоны теплового экрана на состав синтезируемого твердого раствора, свидетельствует о том, что исследованный метод позволил варьированием температуры зоны теплового экрана получать из механической смеси одного состава практически весь спектр составов твердых растворов  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ; более высокая температура зоны теплового экрана способствовала обогащению твердого раствора селеном. На кристаллическое совершенство пленок температура теплового экрана влияния не оказывала; оно определялось температурой подложки, которая для каждого состава твердого раствора подбиралась таким образом, чтобы обеспечить наиболее высокое кристаллическое совершенство. В качестве примера на рис. 3 представлена типичная электронограмма пленки CdTe.

Наряду с пленками, синтезируемыми методом теплового экрана, пленки того же состава синтезировались методом квазизамкнутого объема. Их кристаллическое совершенство, согласно структурным исследованиям, ничем не отличалось от кристаллического совершенства пленок, получаемых методом теплового экрана при той же температуре подложки.

Электрофизические и гальваномангнитные исследования проводились на пленках CdTe. Рис. 4 демонстрирует результаты исследования влияния температуры на проводимость. Кривая 1 соответствует образцу, полученному методом теплового экрана; она имеет вид



**Рис. 3.** Типичная электронограмма пленки теллурида кадмия, синтезированной в резко неравновесных условиях при температуре подложки  $T_s = 230$  К.

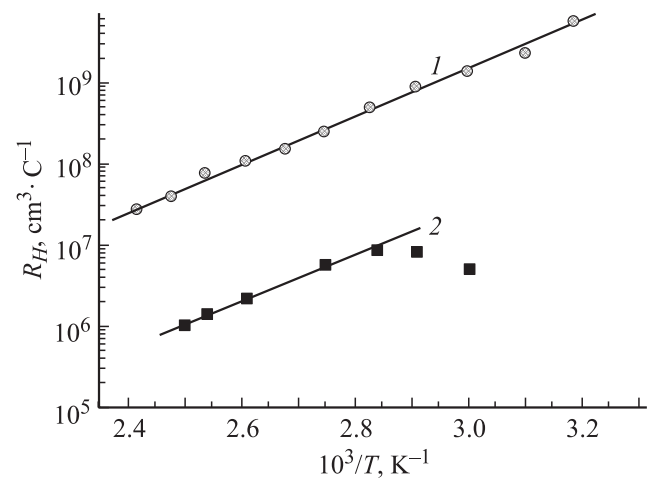


**Рис. 4.** Температурные зависимости проводимости пленок теллурида кадмия, синтезированных методом теплового экрана (1) и методом квазизамкнутого объема (2).

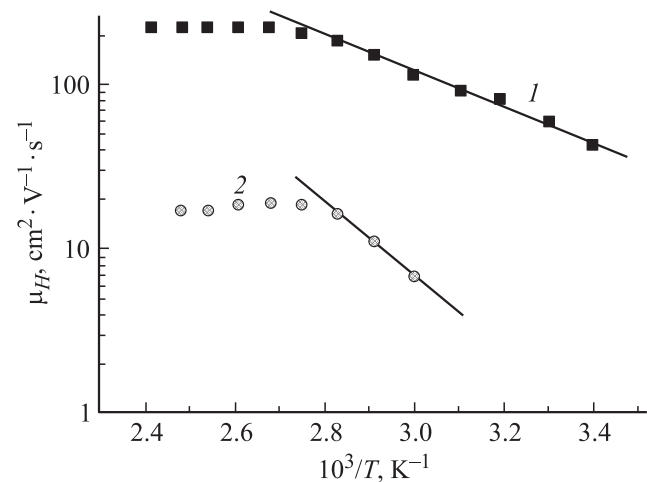
простой экспоненты с энергией активации  $E_\sigma = 0.73$  eV. Кривая 2 соответствует образцу, синтезированному методом квазизамкнутого объема; для нее характерен более сложный вид: наличие двух экспоненциальных участков — высокотемпературного с энергией активации  $E_{\sigma 1} = 0.54$  eV и низкотемпературного с энергией активации  $E_{\sigma 2} = 0.34$  eV. Удельное сопротивление образцов, полученных методом теплового экрана, во всем исследованном температурном диапазоне было более чем на порядок выше сопротивления образцов, синтезированных методом квазизамкнутого объема.

Рис. 5 отражает результаты изучения влияния температуры на коэффициент Холла  $R_H$ . Кривая 1 соответствует образцу, полученному методом теплового экрана; она близка к экспоненте. Кривая 2 соответствует образцу, синтезированному методом квазизамкнутого объема; ее вид характерен для так называемой „двухзонной модели“ [8]: содержит максимум. Значения  $R_H$  всегда положительны и всегда выше для образцов, синтезированных методом теплового экрана.

Рис. 6 отражает результаты изучения эффективной холловской подвижности  $\mu_H$ . При высоких температурах  $\mu_H$  обоих образцов почти не зависела от температуры, а при низких резко уменьшалась; ее значения для образцов, синтезированных методом теплового экрана, не превышали нескольких сотен  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,



**Рис. 5.** Температурные зависимости коэффициента Холла пленок теллурида кадмия, синтезированных методом теплового экрана (1) и методом квазизамкнутого объема (2).



**Рис. 6.** Температурные зависимости эффективной холловской подвижности пленок теллурида кадмия, синтезированных методом теплового экрана (1) и методом квазизамкнутого объема (2).

а для образцов, полученных методом квазизамкнутого объема, — нескольких десятков  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Синтез пленок методом теплового экрана включает в себя испарение, распространение паровой фазы в неоднородном тепловом поле и конденсацию. Каждая из стадий представляет собой сложный многоступенчатый процесс, во многом зависящий от природы материалов и условий проведения. Общей особенностью соединений  $A^2B^6$  является их диссоциация при сублимации. Молекулы испаряемого вещества в газовой фазе практически отсутствуют, и газовая фаза состоит из двух атомных молекул элементов соединений шестой группы и атомов металла [9], а это означает, что при испарении механической смеси порошков CdTe и CdSe газовая фаза в испарителе содержит лишь молекулы Cd, Se<sub>2</sub> и Te<sub>2</sub>.

Из испарителя газовая фаза попадает в зону теплового экрана, т.е. неоднородное тепловое поле, где распределение концентрации с течением времени меняется. Изменение происходит двумя путями. Во-первых, при макроскопическом движении пара каждый его участок передвигается как целое с неизменным составом. Этим путем осуществляется чисто механическое перемешивание пара; хотя состав каждого передвигающегося участка пара не меняется, но в каждой данной неподвижной точке пространства состав находящегося в этом месте пара будет со временем меняться. Во-вторых, изменение состава происходит путем молекулярного переноса веществ смеси из одного участка пара в другой, т.е. диффузионным путем. Диффузионный режим переноса подтверждается сопоставлением длины свободного пробега молекул пара  $\lambda$  с характерным размером реактора. В настоящей работе длину свободного пробега  $\lambda$  мы оценивали с помощью выражения  $\lambda \sim 1/(Nr^2)$ , где  $N$  — плотность числа молекул в паре,  $r^2$  — сечение столкновений, принятое нами равным площади сечения молекулы пара. В результате для давления  $p \sim 10^2$  Торр при  $T = 1000$  К получается  $\lambda \sim 10^{-1}$  см, что более чем на порядок меньше характерных размеров реактора и соответственно гарантирует диффузионный режим переноса.

Диффузионный поток вещества возникает в результате наличия в паре градиентов концентрации и температуры. Если градиенты невелики, т.е. на длине свободного пробега температуры и концентрации изменяются не слишком сильно, то для потока вещества  $i$  справедливо феноменологическое выражение [10]

$$i = -\rho D \left( \nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right), \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность газового потока,  $D$  — коэффициент диффузии; он определяет диффузионный поток при наличии одного только градиента концентрации,  $k_T D$  — коэффициент термодиффузии; он определяет

поток, вызываемый градиентом температуры,  $k_T$  — термодиффузионное отношение,  $c = N_1/N$  — концентрация смеси,  $N = N_1 + N_2$  — полная плотность числа частиц смеси,  $N_1$  и  $N_2$  — плотности числа частиц компонентов смеси.

Диффузию в смеси газов, из которых один состоит из молекул с массой, большей массы молекул другого газа, теоретически исследовали в [11]. Используя (1), авторы пришли к выводу, что в двухкомпонентной системе легкий газ концентрируется в местах с большей температурой, а это для обсуждаемого эксперимента означает, что тепловой экран выполняет роль модулятора состава газовой смеси; концентрации компонент под его воздействием перераспределяются в сторону увеличения содержания легких молекул, экспериментальным подтверждением чего является рис. 2. Чем выше была температура теплового экрана, тем больше твердый раствор обогащался селеном, компонентом с молярной массой, значительно меньшей, чем молярная масса теллура (78.96 против 127.60).

Вывод, к которому мы пришли, помимо всего прочего позволяет непротиворечиво объяснить особенности электрофизических свойств пленок теллурида кадмия, синтезированных методом теплового экрана.

Электрофизические свойства пленок теллурида кадмия, синтезированных методом квазизамкнутого объема, обсуждались в работе [12], там же было показано, что исследованные образцы являются сильно компенсированными полупроводниками, зоны которых содержат случайный потенциал, благодаря чему процессы токопереноса осуществляются по уровню протекания при высоких температурах — по уровню протекания валентной зоны, а при низких — по уровню протекания примесной зоны. Их электрическая проводимость носит активационный характер, а роль энергии активации выполняет энергетическое расстояние от уровня Ферми до уровня протекания. Сильная компенсация полупроводников объясняет высокое значение энергии активации проводимости (уровень Ферми глубоко в запрещенной зоне) и низкое значение эффективной холловской подвижности (большая концентрация дефектов). Наличие токопереноса по примесям объясняет вид температурной зависимости коэффициента Холла (вид, характерный для „двухзонной модели“) и наличие двух экспоненциальных участков на температурной зависимости проводимости (один соответствует токопереносу по валентной зоне, другой — по примесной зоне).

Свойства образцов, синтезированных методом теплового экрана, качественно подобны описанному в [12]. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить кривые 1 и 2 на рис. 4–6. Различие заключается лишь в величинах. Следовательно, можно полагать, что и механизмы токопереноса в обеих системах имеют одинаковый характер, но тогда более высокие значения подвижности носителей в пленках, синтезированных методом теплового экрана, свидетельствуют о меньшей концентрации дефектов в них. Об этом же говорит их большее удельное

сопротивление и большая энергия активации проводимости, так как за счет меньшего количества дефектов уровень Ферми приближается к середине запрещенной зоны и энергетическое расстояние от него до уровня протекания увеличивается. Меньшей концентрацией дефектов объясняется и отсутствие второго экспоненциального участка на температурной кривой проводимости (см. кривую  $I$  на рис. 4). При малой концентрации дефектов примесная зона либо вообще не возникает, либо обладает столь малой проводимостью, что ее вклад в суммарную проводимость пленок сказывается только при очень низких температурах, когда основные зоны оказываются почти полностью пустыми.

Дефекты, влияющие на подвижность носителей в рассматриваемых пленках, надо полагать, являются точечными. В противном случае они должны были бы проявиться при электронографических исследованиях, и электронограммы от пленок с носителями разной подвижности были бы разными. Доминирующими точечными дефектами в CdTe с дырочной проводимостью являются вакансии кадмия [13], а при синтезе из паровой фазы резко неравновесных условиях они обусловлены избытком теллура [14]. Отсюда следует, что тепловой экран способствует формированию стехиометрической паровой фазы, что полностью соответствует ранее сделанному выводу о модулирующем действии теплового экрана на паровой поток. Молекулы Cd являются более легкими в сравнении с молекулами Te<sub>2</sub>, и поэтому именно ими обогащается паровая фаза после прохождения зоны теплового экрана.

## 5. Заключение

На основании представленных результатов можно констатировать следующее.

1) Неоднородное тепловое поле модулирует поток газовой смеси, изменяя функцию распределения концентраций в соответствии с массами молекул, составляющих смесь.

2) Стехиометрией состава пленок, синтезируемых методом испарения и конденсации в вакууме, можно управлять с помощью неоднородного теплового поля, расположенного на пути паровой фазы от испарителя к подложке.

## Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. Неорган. материалы **34**, 283 (1998).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ **39**, 382 (1997).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, С.А. Кукушкин. ФТТ **43**, 577 (2001).
- [4] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин. ФТТ **43**, 745 (2001).
- [5] А.П. Беляев, А.А. Малыгин, В.В. Антипов, В.П. Рубец. ФТТ **51**, 465 (2009).
- [6] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, Х.А. Тошходжаев. Неорган. материалы **45**, 404 (2009).
- [7] V. Sanitarov, L. Aleksandrova, I. Kalinkin. Thin Solid Films **97**, 205 (1982).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 41 с.
- [9] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^2B^6$ . ЛГУ, Л. (1978). 311 с.
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Наука, М. (1988). Т. VI. 733 с.
- [11] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Теоретическая физика. Физматлит, М. (2002). Т. X. 536 с.
- [12] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, В.В. Гришин. ФТП **42**, 1303 (2008).
- [13] Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. Наука, М. (1986). 320 с.
- [14] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин. ФТТ **37**, 641 (2003).