

# Сенсорные исследования начальных стадий формирования пленок теллурида кадмия из паровой фазы

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, С.А. Кукушкин\*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
198013 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Belyaev@TU.SPB.RU

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2001 г.)

Представлены результаты сенсорных и электронно-микроскопических исследований начальных стадий формирования пленок теллурида кадмия из паровой фазы на подложке при комнатной температуре и подложке, охлажденной жидким азотом (резко неравновесные условия). В качестве сенсора используется пьезокварцевый резонатор. Приводятся кинетические кривые аналитического сигнала сенсора и микрофотографии.

Выявлены скачкообразный характер процесса зародышеобразования и квазипериодический механизм роста островковых пленок, аналогичным образом формирующий последовательность ансамблей островков новой фазы, почти дискретно увеличивающих степень заполнения поверхности подложки.

Показано согласие результатов эксперимента с современной теорией фазовых переходов первого рода и модельными представлениями о формировании слоев в резко неравновесных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-03-32676, 99-03-32768).

В последние десятилетия получили распространение сенсорные методы анализа самых разнообразных объектов [1]. В связи с этим представляется перспективным попытаться использовать эти методы для изучения механизмов формирования пленок, в которых свойства поверхности зачастую играют определяющую роль [2,3]. Настоящая работа представляет собой реализацию такого рода исследований на пленках теллурида кадмия с помощью пьезокварцевого сенсора.

## 1. Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследовались процессы формирования пленок теллурида кадмия, сенсибилируемых из паровой фазы на подложке при комнатной температуре и подложке, охлажденной до температуры 120 К (резко неравновесные условия (РНУ)). В качестве подложек использовались пленки теллурида кадмия толщиной в несколько десятых долей  $\mu\text{m}$ . Пленки-подложки площадью  $S = 0.28 \text{ cm}^2$  наносились на поверхность серебряных электродов кристаллического кварца, являвшегося одновременно основой пьезокварцевого резонатора. Кристаллическая структура пленок соответствовала "сильно размытой текстуре".

Исследованные образцы синтезировались методом открытого испарения [4] порошка CdTe при температуре 720 К. Их толщина контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Электронно-микроскопические исследования осуществлялись на микроскопе ПЭМ-100.

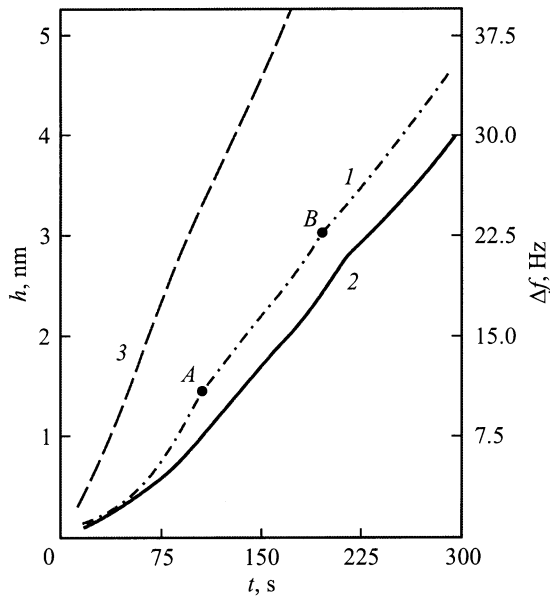
Сенсорные исследования процессов формирования проводились с помощью пьезокварцевого датчика с по-

стоянной  $A = 1670 \text{ kHz/mm}$ . Датчик подключался к стандартному прибору КИТ-1 (кварцевый измеритель толщины), предварительно проградуированному на пленки теллурида кадмия. Градуировочный график строился с использованием сплошных пленок, а затем экстраполировался в область малых толщин. Влияние реактора на температуру датчика контролировалось с помощью специального опыта, в котором с подложкой совмещался реактор, разогретый до температуры синтеза, но без порошка сублимируемого при синтезе. Все исследования проводились в вакууме  $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$ .

## 2. Результаты эксперимента

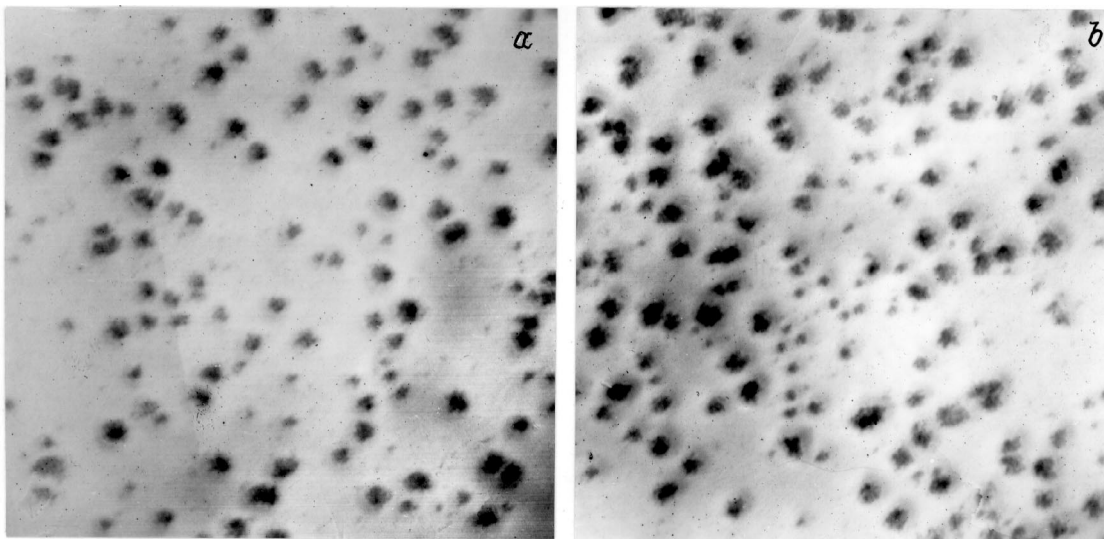
Процессы формирования пленок теллурида кадмия изучались на основе сенсорных и электронно-микроскопических исследований. Основные результаты исследований представлены на рис. 1, 2.

Рис. 1 демонстрирует кинетические кривые сдвига резонансной частоты пьезокварцевого сенсора  $\Delta f$  в процессе синтеза пленок. Кривые 1, 2 соответствуют образцам, синтезируемым при комнатной температуре подложки, кривая 3 — при РНУ. Условия получения кривых 1, 3 и кривой 2 отличались способом приготовления пленки-подложки. Кривые 1, 3 снимались при синтезе на свежеприготовленную пленку-подложку, предварительно выдержанную в вакууме в течение нескольких часов, кривая 2 — при синтезе на пленку, полученную в процессе снятия кривой 1. Промежуток времени между снятием кривых 1 и 2 составлял несколько десятков секунд.



**Рис. 1.** Кинетические кривые синтеза пленок CdTe на подложку при температурах 300 (1, 2) и 120 К 3, полученные с помощью пьезорезонансного датчика. 1, 3 — синтез на свежеприготовленную пленку-подложку, 2 — синтез на пленку, сформированную в процессе, представленном кривой 1.

Кинетические кривые, снятые при комнатной температуре, независимо от условий приготовления пленки-подложки имели вид, напоминающий периодическую ступенчатую затухающую по амплитуде функцию, асимптотически стремящуюся к линейной функции. Частота и амплитуда этой функции зависели от температуры испарителя. Возрастаению частоты и амплитуды способствовало повышение температуры испарителя. Кинетические кривые, снятые при РНУ, имели вид монотонно возрастающей функции.



**Рис. 2.** Микрофотографии островковой пленки, сделанные в электронном микроскопе на стадиях роста, соответствующих точкам А (а) и В (б) на кривой 1 рис. 1 ( $\times 80\,000$ ).

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности пленки, соответствующие моментам наиболее сильного изменения  $\Delta f$  (точки А и В на рис. 1) при синтезе пленки на подложку с комнатной температурой. Из фотографии следует, что этим моментам соответствуют островковые пленки со степенью заполнения  $\sim 0.16$  (для момента, отмеченного точкой А) и  $\sim 0.27$  (для В).

### 3. Обсуждение результатов

В настоящей работе в качестве основного аналитического сигнала использовался сдвиг резонансной частоты пьезоэлектрического резонатора  $\Delta f$ , вносимый слоями, формируемыми на поверхности пьезоэлектрического датчика. Принцип работы такого датчика (сенсора) основывается на том, что резонансная частота пьезоэлектрического кристалла  $f$  зависит от его эффективной толщины  $h$  [5]

$$f = \nu / (2h), \quad (1)$$

где  $\nu$  — скорость звука в кристалле.

Как видно из (1), эта зависимость представляет собой не что иное, как условие возникновения стоячих волн внутри кристалла толщиной  $h$ . Отсюда очевидно, что реально величина  $h$  носит эффективный характер, поскольку она должна учитывать не только геометрическую толщину кристалла, но и состояние его поверхностей, отражающих акустические волны.

В обсуждаемом эксперименте на одной из поверхностей кварцевого кристалла формировалась пленка. Свойства пленки (толщина, тип (островковая, сплошная), морфология поверхности, природа вещества, упругие характеристики) вносили вклад в эффективную толщину кристалла и тем самым вызывали сдвиг резонансной частоты  $\Delta f$ . Исходя из вышеизложенного, мож-

но констатировать, что кривые на рис. 1, демонстрирующие изменения  $\Delta f$  в процессе синтеза пленок теллурида кадмия, одновременно отражают и изменения акустических свойств самих пленок.

Пленки соединений  $A^2B^6$  из паровой фазы формируются путем нормального послыонного роста [6]. Об этом свидетельствуют изображения поверхности, полученные с помощью электронного микроскопа на начальных стадиях роста пленок (рис. 2). На снимках отчетливо видны трехмерные островки размером в несколько десятков нм, формирующиеся на подложке. Как видно из этих фотографий, более поздним моментам резкого изменения  $\Delta f$  соответствовала более высокая степень заполнения поверхности  $n_i$ . Если для первого момента  $n_A \approx 0.16$ , то для второго  $n_B \approx 0.27$ . Поскольку аналогичные фотографии, сделанные в промежуточные моменты времени, демонстрировали практически неизменную степень заполнения островками поверхности подложки, то естественно связать резкие изменения аналитического сигнала именно с изменениями указанной степени.

Это предположение согласуется с расчетами реального  $V_i$  и эффективного  $V_i'$  объемов островковой пленки на разных стадиях ее роста. Реальный объем рассчитывался по формуле

$$V_i = \frac{2}{3} \pi \bar{R}_i^3 N_i S. \quad (2)$$

Здесь делалось предположение о полусферической форме островков, а их средний размер  $\bar{R}_i$  и плотность заполнения ими поверхности подложки  $N_i$  определялись на основе электронно-микроскопических исследований.

Эффективный объем  $V_i'$  рассчитывался по формуле

$$V_i' = \Delta h_i S, \quad (3)$$

в которой величины  $\Delta h_i$  определялись из сенсорных измерений  $\Delta f$  по градуировочному графику  $\Delta h = f(\Delta f)$ .

В результате расчетов для состояний, обозначенных на кривой 1 (рис. 1) точками А и В, для пленки с площадью  $S = 0.28 \text{ cm}^2$  были получены следующие значения:  $V_A = 3.40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ,  $V_A' = 4.03 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ,  $V_B = 5.94 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ,  $V_B' = 8.54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ .

Близость величин  $V_i$  и  $V_i'$  вместе со всем вышеизложенным позволяет констатировать, что действительно резкие изменения аналитического сигнала  $\Delta f$  на кинетической кривой связаны со скачкообразным возникновением островков новой фазы на поверхности сенсорного датчика.

Полученный вывод коррелирует с современными теоретическими представлениями о фазовых переходах первого типа пар–твердое тело на твердотельной поверхности [7]. На первой стадии перехода на поверхности образуется слой адатомов. Этому на кинетической кривой соответствует монотонное увеличение  $\Delta f$ . Затем при достижении критической концентрации из двумерного пара адатомов возникает ансамбль трехмерных зародышей твердой фазы и происходит скачкообразное изменение упругих свойств веществ на поверхности

подложки. На кинетической кривой наблюдается резкий рост аналитического сигнала  $\Delta f$ , который, как указывалось выше, определяется, в частности, акустическими характеристиками вещества,

В результате образования новой фазы концентрация адатомов на подложке понижается и зародышеобразование прекращается. Однако от источника продолжает поступать пар, вследствие чего концентрация адатомов на подложке вновь начинает возрастать. Этому процессу на кинетической кривой соответствует следующий участок монотонного увеличения  $\Delta f$ . В момент, когда концентрация вновь достигнет критической, происходит вторичное зародышеобразование, сопровождающееся резким изменением упругих свойств, которое на кинетической кривой дает новый всплеск  $\Delta f$ . Однако, поскольку относительный вклад новых островков в объем формирующейся островковой пленки в этом случае будет меньше, скачок аналитического сигнала на кинетической кривой получается меньшей амплитуды. Очевидно, что в дальнейшем описанный процесс будет повторяться до слияния отдельных островков новой фазы в сплошную пленку.

В заключение выскажем мнение о процессах, имеющих место при конденсации пара в резко неравновесных условиях. Известно [8–10], что в этом случае зародыши новой фазы образуются главным образом в паровой фазе, а следовательно, на поверхности подложки описанные выше процессы практически не должны наблюдаться. Именно поэтому кинетические кривые для этих процессов почти монотонны.

## Список литературы

- [1] Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий / Под ред. В.В. Клюева. Машиностроение, М. (1976). 391 с.
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин. ФТП **34**, 10, 1208 (2000).
- [3] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. Наука, СПб (1996). 304 с.
- [4] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^2B^6$ . Изд-во ЛГУ, Л. (1978). 310 с.
- [5] В.В. Малов. Пьезорезонансные датчики. Энергоатомиздат, М. (1989). 271 с.
- [6] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин. ФТП **43**, 4, 745 (2001).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН. **168**, 10, 1083 (1998).
- [8] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. Неорганические материалы **34**, 3, 281 (1998).
- [9] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ **39**, 2, 382 (1997).
- [10] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ЖТФ **71**, 4, 133 (2001).