

# Механизм нуклеации ориентированных пленок теллурида кадмия, формирующихся в резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев<sup>¶</sup>, В.П. Рубец, В.В. Антипов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 декабря 2005 г. Принята к печати 30 декабря 2005 г.)

Сообщается о результатах электронно-микроскопических и сенсорных исследований процессов нуклеации ориентированных пленок теллурида кадмия, синтезируемых в резко неравновесных условиях (на подложке, охлажденной до  $T_s = 228$  К). Приводятся микрофотографии поверхности, функции распределения островковой новой фазы на начальной стадии и кинетические кривые сенсорного анализа, полученные во время синтеза. Показано, что экспериментальные результаты могут быть непротиворечиво объяснены спинодальным характером эволюции популяции адатомов.

PACS: 64.60.Qb; 68.55.Ac; 82.60.Nb; 81.05.Cy.

Исследования последних лет выявили перспективность резко неравновесных условий для полупроводникового материаловедения [1–3]. Однако, поскольку изучение процессов формирования ориентированных слоев в резко неравновесных условиях при синтезе из паровой фазы началось сравнительно недавно, на сегодня не сложилось детальных представлений о механизме нуклеации в этих условиях. В связи с чем ниже представлены экспериментальные данные исследований начальных стадий формирования пленок теллурида кадмия способные дополнить имеющиеся модельные представления.

Исследовались механизмы нуклеации при формировании пленок теллурида кадмия, синтезируемых из паровой фазы в резко неравновесных условиях (т.е. на подложку, охлажденную до температуры  $T_s = 228$  К) [2]. Конкретные режимы синтеза были выбраны таким образом, чтобы обеспечить рост ориентированной пленки. На рис. 1 показана электронограмма такой пленки. Температура реактора-испарителя  $T_r = 873$  К,  $T_s = 228$  К.

Параллельно с технологическими экспериментами в резко неравновесных условиях проводился синтез в условиях, близких к равновесным, а именно, при температуре подложки  $T_s = 773$  К и температуре реактора  $T_r = 873$  К. В этих условиях росли пленки, по структуре близкие к эпитаксиальным [4].

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-100. Сенсорные измерения проводились по методике, описанной в [5].

Основные результаты исследований представлены на рис. 2–4.

На рис. 2, а, б показаны микрофотографии поверхности на начальной стадии роста островковых пленок, синтезированных при температурах подложки  $T_s = 773$  К и  $T_s = 228$  К соответственно. Можно видеть их существенное различие. Если для квазиравновесных условий ( $T_s = 773$  К) размер островков существенно различается, то

для резко неравновесных условий ( $T_s = 228$  К) размер островков примерно одинаков ( $r_0 \approx 18$  нм). На рис. 3 представлены функции распределения в пространстве размеров для этих пленок. Кривая 1 соответствует функции распределения островков-зародышей для квазиравновесных условий, а кривая 2 — функции распределения для резко неравновесных условий синтеза. Обе кривые построены для относительных размеров островков  $r^* = r/r_0$ , где  $r_0$  — средний размер островка.

На рис. 4 представлены результаты сенсорных измерений. На нем представлены кинетические кривые сдвига резонансной частоты пьезокварцевого сенсора  $\Delta f$  в процессе синтеза пленок. Кривая 1 соответствует образцам, синтезируемым при квазиравновесных условиях, а кривая 2 — образцам, синтезируемым при резко неравновесных условиях.

Кинетическая кривая, снятая при квазиравновесных условиях, имела 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. Кривая 2, полученная при синтезе в резко неравновесных условиях, имела вид монотонно возрастающей функции.

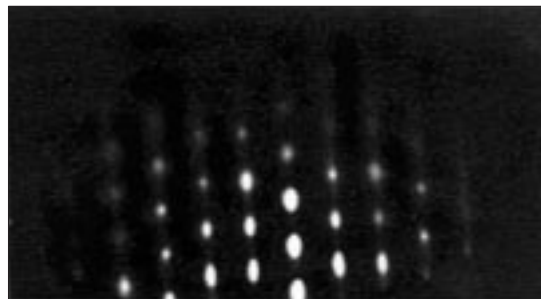
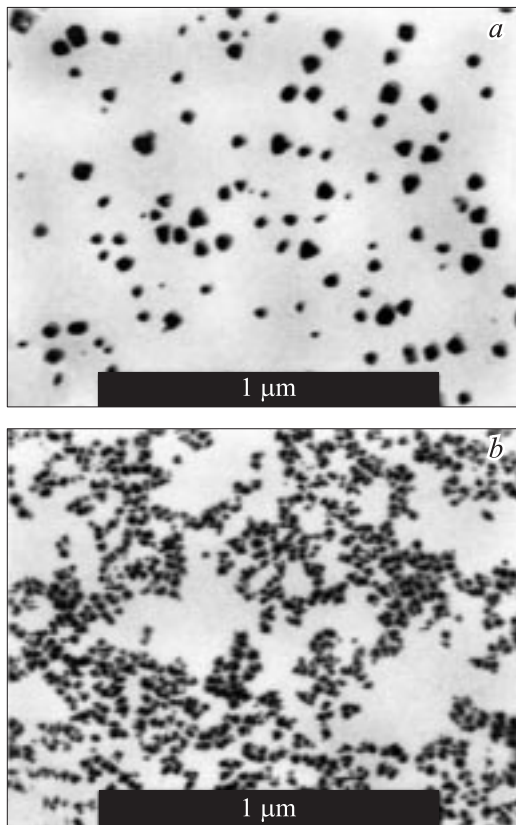


Рис. 1. Электронограмма пленки теллурида кадмия, синтезированной в резко неравновесных условиях, при температуре подложки  $T_s = 228$  К и температуре испарителя  $T_r = 873$  К.

<sup>¶</sup> E-mail: Belyaev@tu.spb.ru  
Belyaev@liti.gti.ru

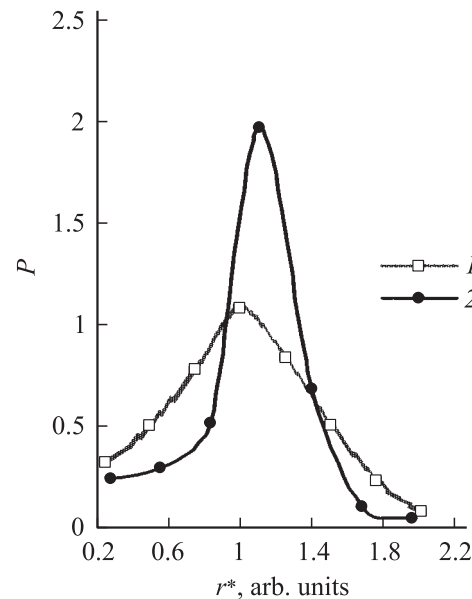


**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности пленок теллурида кадмия на начальной стадии роста, синтезированные при температуре подложки  $T_s$ .  $a$  —  $T_s = 773$  К,  $b$  —  $T_s = 228$  К.

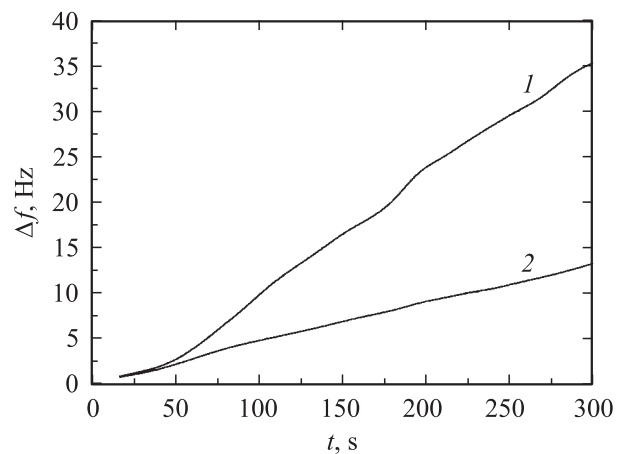
Известно, что функция распределения зародышей в пространстве размеров является чувствительным индикатором механизмов нуклеации и роста. Поэтому начнем обсуждение экспериментальных данных со сравнения функции распределения, соответствующей резко неравновесным условиям (рис. 3, кривая 2), с функцией распределения, соответствующей квазиравновесным условиям (рис. 3, кривая 1), процессы зарождения и роста, для которых достаточно хорошо изучены и теоретически и экспериментально.

Из сравнения функций можно видеть их существенное различие. Функция распределения островков для резко неравновесных условий близка к  $\delta$ -функции, а функция распределения, соответствующая квазиравновесным условиям, по форме ближе к колоколу. Отсюда следует, что механизмы фазового превращения в резко неравновесных и квазиравновесных условиях различны. В условиях, близких к равновесным, как известно [6], фазовому превращению предшествует адсорбция. Благодаря адсорбции на подложке образуется двумерный слабометастабильный газ адатомов, в котором флуктуационным путем происходит образование и рост зародышей новой фазы. Надо полагать, что и в резко неравновесных условиях адсорбция и образование двумерного пара адатомов будут иметь место. Отдельные атомы рассе-

ивают на подложке свою избыточную энергию за время порядка  $10^{-13}$  с [7]. Однако популяция адатомов в резко неравновесных условиях должна очень быстро стать абсолютно неустойчивой. Время  $t_c$ , через которое это произойдет, можно оценить, если сравнить плотность падающего потока  $\Psi$  с плотностью узлов двумерной кристаллической решетки на подложке  $n_0$ . Плотность падающего потока можно вычислить, воспользовавшись экспериментальной диаграммой конденсации. Исходя из максимальной скорости роста пленки, при которой принято считать коэффициент конденсации равным единице [4], для температуры реактора  $T_r = 873$  К получим  $\Psi = 1 \cdot 10^{17}$  см $^{-1}$  с $^{-1}$  (при меньших температурах испарение становится резко не конгруэнтным [1]).



**Рис. 3.** Функция распределения островков новой фазы на начальной стадии роста при синтезе на подложку при температуре  $T_s$ . Кривая 1 —  $T_s = 773$  К;  $r^* = r/r_0$ , где  $r_0 = 40$  нм. Кривая 2 —  $T_s = 228$  К;  $r^* = r/r_0$ , где  $r_0 = 18$  нм.



**Рис. 4.** Кинетические кривые сенсорного анализа для пленок, синтезируемых при температуре подложки  $T_s$ . Кривая 1 —  $T_s = 773$  К. Кривая 2 —  $T_s = 228$  К.

Период двумерной кристаллической решетки прием равным постоянной решетки осаждаемого вещества  $a = 0.7 \cdot 10^{-7}$  см. Тогда получим, что через  $t_c < 1.5 \cdot 10^{-3}$  с система станет абсолютно неустойчивой. В этих условиях классического зарождения происходить не может. Превращение происходит одновременно во всей системе. Тепловые флуктуации разрушают критические зародыши и приводят к нарастанию периодических флуктуаций вещества. Происходит спиноподальный распад со скоростью, которая определяется только скоростью миграции атомов [8].

Вывод, к которому мы пришли, подтверждается результатами эксперимента. Во-первых, становится понятным  $\delta$ -образный вид функции распределения (рис. 3, кривая 2). Он отражает периодические флуктуации концентрации вещества, имеющие место при спиноподальном распаде. Во-вторых, становится объяснимым монотонный характер кинетических кривых, получаемых при сенсорных измерениях (рис. 4, кривая 2). После фазового перехода, произошедшего по механизму спиноподального распада, над поверхностью подложки образуется „двухфазный пар“, подобный туману над землей. Температура такого пара будет значительно выше, чем температура подложки. Скрытая теплота фазового перехода существенно разогреет частицы пара как в силу низкой его теплопроводности, так и за счет инфракрасного излучения от реактора. Макрочастицы пара будут монотонно осаждаться на подложку и тем самым монотонно изменять отражающие свойства поверхности подложки.

При сенсорных измерениях в качестве основного аналитического сигнала используется сдвиг резонансной частоты пьезоэлектрического резонатора  $\Delta f$ , вносимый слоями, формирующимися на поверхности пьезоэлектрического датчика. Принцип работы датчика (сенсора) заключается в том, что резонансная частота пьезоэлектрического кристалла  $f$  зависит от его эффективной толщины  $h$  [9]:

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

где  $v$  — скорость звука в кристалле.

Как можно видеть 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 можно констатировать, что кривые на рис. 4, демонстрирующие

изменения  $\Delta f$  в процессе синтеза пленок теллурида кадмия, одновременно отражают и изменения акустических свойств самих пленок.

В условиях, близких к равновесным, пленки CdTe растут путем нормального послойного роста [10]. 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 вещества на поверхности подложки. Отсюда наблюдается на кинетической кривой резкий рост аналитического сигнала  $\Delta f$ . В результате образования островков 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. Вновь резкое изменение упругих свойств. На кинетической кривой новый всплеск  $\Delta f$ . Однако, поскольку относительный вклад новых островков в объем формирующейся островковой пленки в этом случае меньше, и скачок аналитического сигнала на кинетической кривой получается меньшей амплитуды [5].

В резко неравновесных условиях, как следует из выше проведенного анализа, зародыши образуются в паровой фазе и монотонно поступают на подложку. Следовательно, на поверхности подложки не происходит скачкообразных изменений, свойственных росту в равновесных условиях. Именно поэтому кинетические кривые для этих процессов почти монотонны.

Таким образом, учитывая вышесказанное, можно сделать следующие выводы.

1. Начальная стадия формирования пленок CdTe при синтезе из паровой фазы в резко неравновесных условиях характеризуется  $\delta$ -образной функцией распределения.
2. Особенности начальных стадий формирования пленок CdTe при синтезе из паровой фазы в резко неравновесных условиях удовлетворительно объясняются моделью, предполагающей спиноподальный характер нуклеации.

## Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин. ФТП, **37** (6), 641 (2003).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин. ЖФХ, **77** (10), 1883 (2003).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ФТП, **39** (2), 204 (2005).
- [4] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.Б. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>* (Л., ЛГУ, 1973).
- [5] А.П. Беляев, В.П. Рубец, С.А. Кукушкин. ФТТ, **43** (10), 172 (2001).

- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168** (10), 1083 (1998).
- [7] *Handbook of Thin Film Technology*, ed. by L.I. Maissel, R. Glang (McGraw-Hill Book Company, 1970).
- [8] A.V. Osipov. J. Phys. D, **28**, 1670 (1975).
- [9] В.В. Малов. *Пьезорезонансные датчики* (М., Энергоатомиздат, 1989).
- [10] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин. ФТТ, **43** (4), 745 (2001).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **The mechanism of nucleation of the cadmium telluride oriented film formed in the sharply non-equilibrium conditions**

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

St. Petersburg State Technological Institute  
(Technical University),  
198013 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The paper reports on the results of electron microscopy and sensor study of the processes of nucleation of the cadmium telluride oriented films synthesized under the sharply nonequilibrium conditions (on the substrate cooled to  $T_s = 228$  K). Electron microscope images of the surface, functions of distribution of new phase islands in the initial step, and kinetic curves of the sensor analysis obtained in the course of the synthesis are given. The experimental results can be explained consistently by the spinodal character of evolution of the adatoms population.