

Зарождение островков теллурида кадмия при синтезе из паровой фазы на охлажденной подложке

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

Санкт-Петербургский государственный технический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 марта 2011 г. Принята к печати 28 марта 2011 г.)

Сообщается о результатах структурных исследований механизмов зарождения островков теллурида кадмия на подложке, охлажденной до низких температур (вплоть до 77 К). Приводятся кривые конденсации, функции распределения и микрофотографии. Предлагается модель, удовлетворительно объясняющая выявленные экспериментальные факты зарождением трехмерных островков на полимолекулярном слое адсорбата за счет релаксации его химической энергии.

1. Введение

Огромный интерес исследователей к системам с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях (квантовые точки) заставил их обратить внимание на механизмы зарождения, реализующие в ряде случаев самоорганизацию наноструктур [1]. Для того чтобы осознанно управлять подобного рода самоорганизацией, необходимо знать движущую силу процесса зарождения. Цель настоящей работы — выявление движущей силы зародышеобразования пленок теллурида кадмия при их гетероэпитаксиальном росте, реализующемся на подложке, охлажденной до низкой температуры (вплоть до 77 К) с образованием трехмерных наноразмерных островков [2].

2. Объект исследования и методика эксперимента

Модельным объектом было выбрано бинарное соединение CdTe, свойства которого весьма перспективны для опто- и микроэлектроники. Модельные объекты синтезировались путем вакуумного испарения порошка CdTe из специального кварцевого реактора при температуре 923 К с последующей конденсацией на подложку из искусственной слюды фторфлогопит, стекла и кремния. Температура подложки варьировалась от 77 до 700 К. Вакуум поддерживался на уровне $\sim 10^{-3}$ Па.

Структурные исследования проводились на электронном микроскопе ПЭМ-100 и электронографе ЭМР-100. Измерение толщины пленок осуществлялось на микроинтерферометре МИИ-4.

3. Результаты эксперимента

Структурные исследования механизмов формирования пленок теллурида кадмия проводились на основе результатов технологических экспериментов, электронографии и электронной микроскопии. Основные результаты представлены на рис. 1–4. На рис. 1 демон-

стрируются результаты изучения скорости роста пленок при разных температурах подложки из слюды фторфлогопит (кривая конденсации). Низким температурам всегда соответствовали низкие скорости роста. В области этих же температур имелись минимумы скорости; им соответствовали режимы, при которых получались наиболее кристаллически совершенные пленки (рис. 2). Представленная на рис. 1 кривая зависимости скорости конденсации от температуры имеет универсальный вид, сохраняющийся при изменении как плотности падающего потока, так и природы подложки (стекло, кремний) [2,3].

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности пленки теллурида кадмия на подложке из слюды фторфлогопит на разных стадиях роста. Начальной стадии (рис. 3, а) соответствует популяция островков с характерным размером ~ 50 нм, относительно редко расположенных на подложке. На более поздних стадиях заселенность подложки островками возрастала, а их характерный размер сохранялся (рис. 3, б–д). Распределение островков в пространстве размеров отражает рис. 4, где демонстрируется его δ -видный характер. Характерный размер островков и функция их распределения не изменялись при смене природы подложки.

4. Обсуждение результатов

Полученные в эксперименте результаты позволяют представить процесс формирования пленки теллурида кадмия на охлажденной подложке следующим образом. Вначале формируется полимолекулярный слой адсорбата. Атомы кадмия и молекулы теллура при конденсации на подложке быстро рассеивают избыточную энергию (за $\sim 10^{-13}$ с) и поэтому неспособны к вступлению в химическую реакцию. Для ее осуществления требуется энергия хотя бы на разрыв межатомных связей в молекуле, ее получение при низких температурах маловероятно, и латерального взаимодействия не происходит. Однако химический потенциал теллурида кадмия ниже, чем сумма химических потенциалов атомов кадмия и молекул теллура. Поэтому слой оказывается в метастабильном состоянии, для обозначения которого по

[¶] E-mail: Belyaev@lti-gti.ru; Belyaev@cpspa.ru

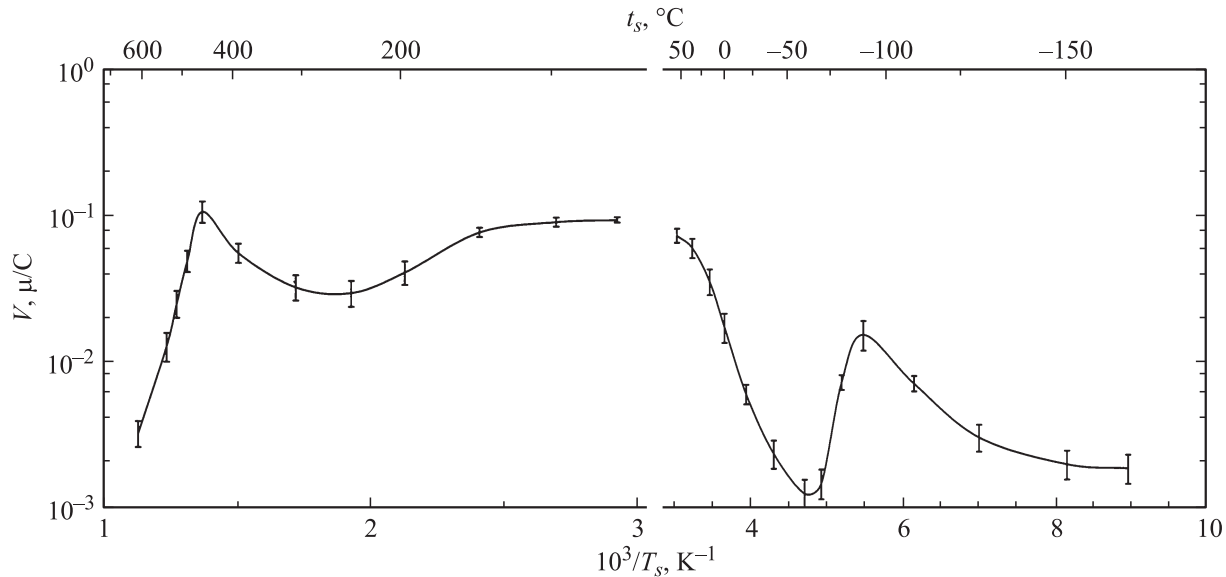


Рис. 1. Кривая конденсации пленок теллурида кадмия на подложку из слюды фторфлогопит при плотности падающего потока $\Psi = 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

аналогии с „упругим перенапряжением“ [4] использует термин „химически напряженный“.

В нескольких последующих слоях адсорбата химическое напряжение сохранится. Однако рассеяние избыточной энергии конденсирующихся атомов и молекул от слоя к слою будет происходить все медленнее и медленнее. Будет сказываться низкая теплопроводность адсорбата. В результате в каком-то i -м слое реакция между кадмием и теллуром станет возможной и из i -го слоя возникнут трехмерные островки твердой фазы.

Реакция между кадмием и теллуром протекает с выделением большого количества теплоты ($\Delta H_{f,298}^0 = -100.6 \text{ кДж/моль}$ [5]), островки разогреваются до высокой температуры и проваливаются сквозь многослойный адсорбат на подложку. На своем пути они „подают“ адсорбированные под ними атомы и молекулы нижних слоев и еще больше разогреваются.

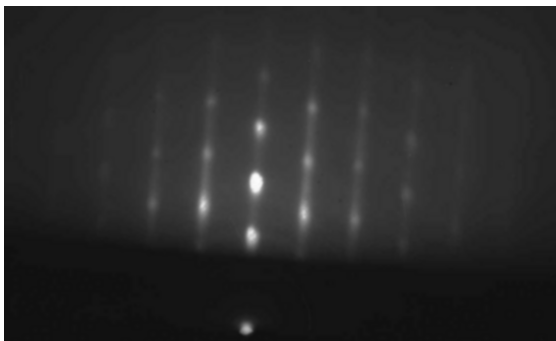


Рис. 2. Электронограмма пленки теллурида кадмия, синтезированной на подложке из слюды фторфлогопит при температуре $T_s = 208 \text{ К}$ и плотности падающего потока $\Psi = 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Время рассеяния τ избыточной энергии островками можно оценить из уравнения [6]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \cdot \Delta T, \tag{1}$$

согласно которому

$$\tau \approx \frac{r^2}{\chi}, \tag{2}$$

где $\chi = \frac{\kappa}{c_p \rho}$ — температуропроводность, κ — теплопроводность, c_p — изобарная теплоемкость; ρ — плотность. Для островков теллурида кадмия размером 50 нм при $\rho = 5.85 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\kappa = 3.68 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $c_p = 210 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$ [7] τ составляет единицы наносекунд. Этого времени вполне достаточно, чтобы за счет распространения солитонов, инициируемых дислокациями несоответствия решеток островка и подложки, произошла ориентация островка в потенциальном поле подложки — солитонная гетероэпитаксия, которая является ответственной за минимумы на кривой конденсации [8,9].

Образование трехмерных островков уменьшает энергию системы путем релаксации химической энергии, но вместе с тем увеличивает ее за счет образования дополнительной поверхности. Однако в теоретических работах [10,11] было показано, что в подобных островках может произойти перенормировка удельной поверхностной энергии из-за кривизны поверхности, и тогда формирование трехмерных островков не очень большого объема (до $\sim 10^6$ атомов) становится предпочтительным. Последующие экспериментальные исследования островков в системах InGaAs/GaAs (001) и InAs/GaAs (001) [12,13] показали справедливость сделанного вывода и продемонстрировали узкое распределение островков по размерам, с максимумом у островка малого объема. Подобное

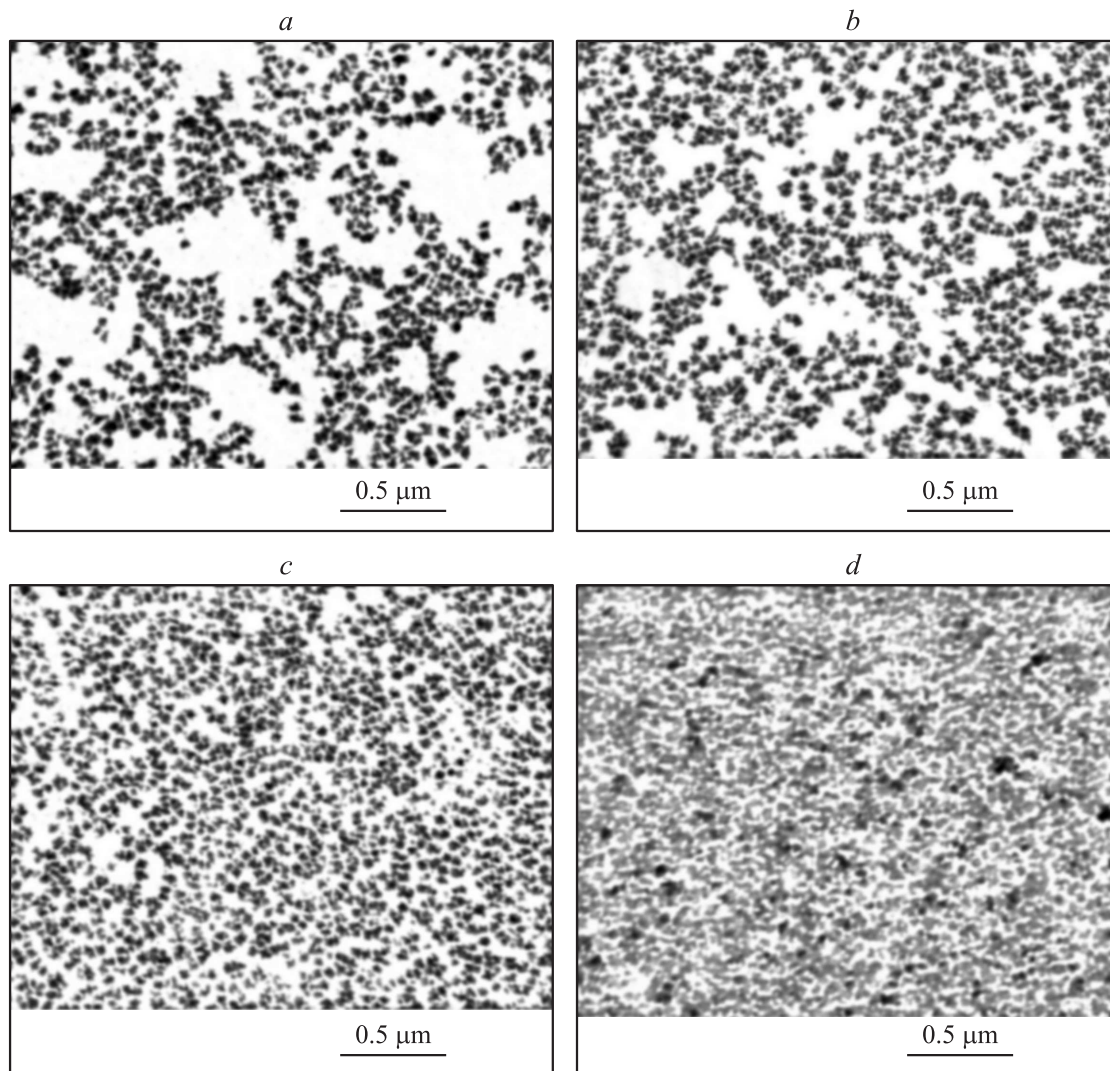


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленки теллурида кадмия на разных стадиях роста при температуре подложки из слюды фторфлогопит $T_s = 208$ К.

δ -образное распределение островков по размерам, с характерной величиной в 50 нм ($\sim 10^5$ атомов), наблюдалось нами в обсуждаемом эксперименте (рис. 4).

Релаксация химической энергии в i -м слое не затрагивает остальные слои. Полимолекулярный, химически напряженный слой адсорбата сохраняется, но в нем оказываются вкрапленными трехмерные островки твердой фазы. Если на этой стадии прервать синтез, то адсорбат десорбируется и получится популяция островков небольшого размера, относительно редко расположенных на подложке (рис. 3, *a*).

Если же продолжить синтез, то на полимолекулярном слое адсорбата вновь сформируется i -й слой, атомы и молекулы которого способны вступить в химическую реакцию, произойдет новая релаксация химической энергии и возникает новая популяция трехмерных островков примерно того же размера, но расположенных уже значительно плотнее на подложке (рис. 3, *b*). Процесс

будет повторяться до тех пор, пока популяция островков не сольется в сплошную пленку. После ее возникновения все повторится заново: сформируется новый полимолекулярный химически напряженный слой адсорбата, произойдет периодическая релаксация химической энергии в некотором i -м слое и, наконец, сформируется новый слой пленки и т. д.

Предлагаемая модель объясняет всю совокупность выявленных экспериментальных фактов. Кроме δ -образного распределения и малого характерного размера островков, она объясняет причину низкой скорости роста пленки при низких температурах (рис. 1). Сказывается температура поверхности полимолекулярного слоя адсорбата. Ее значение достаточно для десорбции конденсирующихся из паровой фазы атомов и молекул, но недостаточно для возникновения ассоциатов, препятствующих десорбции согласно классической модели [14]. Образование ассоциатов связано с относительно медлен-

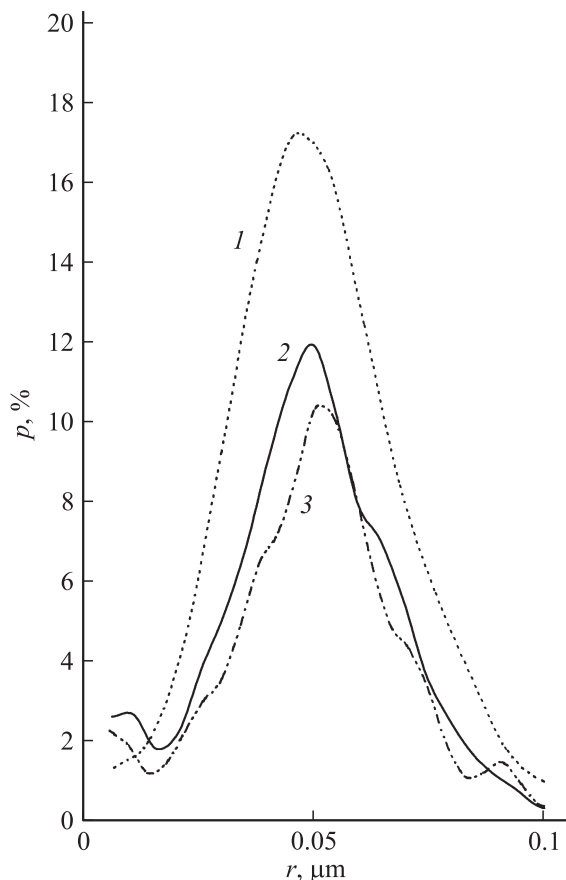


Рис. 4. Функции распределения островков в пространстве размеров на разных стадиях роста при синтезе пленки кадмия на подложке из слюды фторфлогопит при температуре $T_s = 208$ К. Кривая соответствует микрофотографии на рис. 3, а; кривая 2 — рис. 3, б; кривая 3 — рис. 3, с.

ным процессом—диффузией, а десорбция происходит в результате колебательного движения адсорбированных частиц вдоль направления сил притяжения. Период таких колебаний составляет величину порядка $\sim 10^{-13}$ с.

В рамках предлагаемой модели становится понятной индифферентность характерного размера популяции островков к природе подложки. Характерный размер является своего рода компромиссом между свободной энергией химической реакции и поверхностной энергией формирующегося островка, компромиссом, в котором природе подложки нет места.

Механизм зарождения, предложенный настоящей моделью, близок модели Странского—Крастанова [4]. И там и тут зарождение происходит на энергетически напряженном слое, и там и тут релаксация избыточной энергии происходит за счет образования трехмерных островков. Но есть и отличия. Главные из них заключаются в природе напряженного слоя и энергии. Если в модели Странского—Крастанова энергетически напряженный слой представляет собой тонкую твердую пленку, то в обсуждаемой модели это полимолекулярный слой адсорбата; если в первой модели релаксирует

упругая энергия, то во второй релаксирует химическая энергия.

В заключение обратим внимание на работы Г.Б. Сергеева [15], посвященные исследованиям химических реакций, протекающих при низких температурах с участием частиц металла. Ему и его коллегам удалось установить, что в ряде случаев подобные реакции при конденсации на твердой поверхности носят критический характер — протекают только после достижения слоем конденсата некоторой критической толщины, что вполне согласуется с предложенной в настоящей работе моделью.

5. Заключение

Экспериментальные данные, характеризующие нуклеацию пленок теллурида кадмия при низких температурах, адекватно описываются моделью зарождения трехмерных островков, образующихся в результате релаксации химической энергии на поверхности химически напряженного слоя (по аналогии с упругонапряженным слоем) полимолекулярного адсорбата.

Авторы выражают благодарность С.А. Кукушкину за участие в обсуждении модели, предлагаемой настоящей работой.

Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. *ФТП*, **32**, 385 (1988).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. *Неорг. матер.*, **34**, 281 (1998).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. *Неорг. матер.*, **39**, 689 (2003).
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, F. Schmitt, P. Hess. *ФТП*, **36**, 1177 (2002).
- [5] *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (General Electric Research Development Center Schenectady, N. Y., 1967).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Теория упругости* (М., Наука, 1987) т. VII.
- [7] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений A^{II}B^{VI}* (Л., ЛГУ, 1978).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **36**, 1461 (1994).
- [9] А.П. Беляев, В.П. Рубец. *ФТП*, **35**, 294 (2001).
- [10] D. Vanderbilt, L.K. Wickham. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **202**, 555 (1991).
- [11] C. Ratsch, A. Zangwill. *Surf. Sci.*, **293**, 123 (1993).
- [12] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Fndre, O. Vatel. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 196 (1994).
- [13] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3203 (1993).
- [14] *Handbook of Thin Film Technology*, ed. by I. Leon Maissel, Reihard Glang (McGraw Hill Hook Company, V.I. 1970).
- [15] Г.Б. Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **40**, 312 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Rise of islands of cadmium telluride at synthesis from vapor phase on cooled substrate

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, V.V. Antipov, E.O. Eremina

St. Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
19013 St. Petersburg, Russia

Abstract It is reported about results of structural investigation of mechanisms of rising of islands of cadmium telluride on the substrate cooled to low temperatures (down to 77 K). It is shown condensation curves, distribution functions and microphotographs. Model is proposed that satisfactorily explains revealed observed facts by means of rising three-dimensional islands on the polymolecular layers of adsorbate due to relaxation of its chemical energy.