

PACS numbers: 68.55.-a, 73.50.Pz, 81.15.Gh, 81.40.Ef, 81.65.Cf, 81.70.Jb, 82.80.Pv

## Вплив відпалу на фазові і структурні зміни у тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$

Д. М. Фреїк, Ю. В. Кланічка, Ю. А. Куницький\*

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76000 Івано-Франківськ, Україна*  
*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

Досліджено вплив відпалу в атмосфері кисню на хемічний і фазовий склади, реальну структуру плівок халькогенідів олова і телуриду цини. Виявлено, що деградаційні процеси визначаються як станом кристалічної структури, так і температурою та часом відпалу плівок.

Effect of annealing in oxygen atmosphere on chemical and phase compositions and real structure of films of lead chalcogenides and tin telluride is investigated. As revealed, the degradation processes are determined by the state of crystal structure of films and temperature and time of their annealing.

Исследовано влияние отжига в атмосфере кислорода на химический и фазовый составы, реальную структуру пленок халькогенидов свинца и теллурида олова. Установлено, что деградационные процессы определяются как состоянием кристаллической структуры пленок, так и температурой и временем отжига.

**Ключові слова:** халькогеніди олова, телурид цини, тонкі плівки, відпал, реальна структура.

*(Отримано 1 квітня 2009 р.)*

### 1. ВСТУП

Халькогеніди металів четвертої підгрупи Періодичної таблиці (Ge, Sn, Pb) мають широке використання у різних областях напівпровідникової техніки. Це перш за все детектори і джерела електромагнетного випромінення в інфрачервоній області оптичного спектру,

термоелектричні перетворювачі теплової енергії в електричну, холодильні пристрої [1]. Що стосується тонкоплівкового матеріалу, то він, крім того має пріоритет при створенні багатоелементних матриць активних елементів мікроелектроніки [2].

Ефективне використання тонких плівок пов'язане з їх структурною і фазовою нестабільністю, зміною електричних властивостей при зовнішніх впливах: атмосферні гази, теплові поля, радіаційне опромінення [3]. Це викликає необхідність проведення додаткових досліджень вищезазначених процесів. Так, зокрема, взаємодія кисню з плівками халькогенідів оліва була предметом вивчення ряду робіт [2–8]. У більшості із них досліджувалися полікристалічні плівки з метою виявлення фотопровідності. Встановлено [4], що при вирощуванні плівок вакуумними методами із парової фази вони, як правило, мають електронну провідність з концентрацією носіїв  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При взаємодії з киснем їх питомий опір і фотопровідність зростали на декілька порядків ( $10$ – $10^2$  при 300 К і  $10^4$ – $10^6$  при 77 К), а провідність змінювала знак на *p*-тип. Питання пов'язані із вивченням структурних змін у плівках при цьому вивчені недостатньо.

У даній роботі систематизовані результати досліджень впливу відпалу в атмосферному кисні на структурні і фазові зміни у плівках сполук  $A^{IV}B^{VI}$ .

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки PbTe, PbSe і SnTe вирощували у вакуумі із парової фази методом гарячої стінки [2]. Осадження здійснювали на підкладки із сколів монокристалів флюористого барію BaF<sub>2</sub> орієнтації (111) і лосняку мусковіт (0001), а також полірованого скла. Одержані плівки піддавали ізохорному відпалу на повітрі при  $T_v = 300$ –850 К.

Хемічний склад плівок визначали на Оже-мікроаналізаторі типу «Jamp-10». Оже-спектри були відзняті у диференціальному вигляді  $dN(E)/dE$  в інтервалі 50–700 еВ. Діаметер електронного жмута складав 0,2 мкм, а його енергія — 5 кеВ при струмі через зразок ( $5 \cdot 10^{-9}$ – $10^{-8}$ ) А. Елементний склад плівок проводили на основі вимірювання інтенсивності піків: Pb (NNN) — (90–94) еВ, дублет; Sn (MNN) — 432 еВ; S (LNN) — 150 еВ; Se (LMM) — 1050 еВ; Te (MNN) — 482 еВ; O (KLL) — 513 еВ [9]. Параметри реальної структури (області когерентного розсіювання (ОКР) —  $L_1$  і  $L_2$  у напрямку дифракційного вектора і нормально до нього відповідно, неоднорідність міжплощинних віддалей (мікродеформації  $\epsilon = \Delta d/d$ ), кутову розорієнтацію (мозаїчність  $\alpha$ )) визначали на основі аналізу дифракційного розширення кривих відбивання (111) і (222) на двокристалльному Рентгеновому спектрометрі при  $\Theta$ – $2\Theta$ - і  $\omega$ -скануванні [10].

Структурну досконалість епітаксійних плівок досліджували методами рентгенографії: розхідних променів від квазиточкового

джерела і двокристальної сканівної топографії.

### 3. ХЕМІЧНИЙ СКЛАД І МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ПЛІВОК

Аналіза елементного складу плівок представляє інтерес для визначення умов вирощування однорідного матеріалу із заданими властивостями, а також зважаючи на вивчення процесу їх старіння.

Результати Оже-електронної спектроскопії плівок наведено на рис. 1. При цьому виявлено наступні загальні закономірності зміни в їх складі за товщиною. На поверхні всіх зразків виявлений тонкий шар завтовшки 65–130 Å, склад якого значно відрізняється від складу основної матриці і містить домішки вуглецю і кисню (рис. 1, а). У ряді випадків, для плівок PbTe, PbSe, поверхня збагачена домішками хлору (рис. 1, а). Можна припустити, що поверхневий шар утворюється за час зберігання плівок на повітрі від 5 до 120 хв. Триваліша їх витримка на повітрі при номінальній температурі (до 1 місяця) збільшує товщину поверхневого шару з домішками удвічі. При щавленні поверхневого шару має місце зменшення концентрації вуглецю і кисню до нульового значення при збільшенні концентрації основних компонент Pb, Sn, Te, Se (рис. 1, б). Поблизу підкладки BaF<sub>2</sub>, на яку нанесені плівки, виявлений перехідний шар, в спектрі якого крім піків основних компонент містяться піки Ba, F і O. Товщина перехідного шару сягає 100–150 Å. Склад перехідної області характеризується безперервним зменшенням концентрації основних компонент до нульового значення одночасно із зростанням концентрації Ba і F до постійних величин. Концентрація кисню

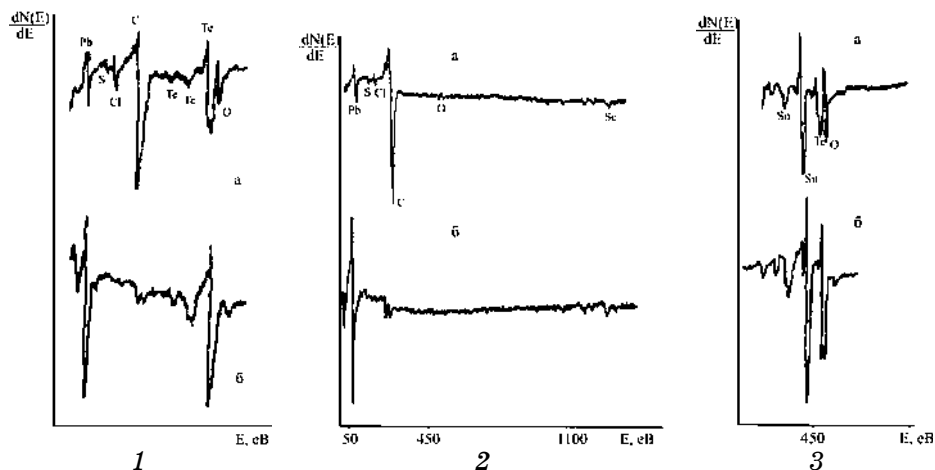


Рис. 1. Оже-спектри епітаксійних плівок PbTe (1), PbSe (2), SnTe (3): а — вихідні, б — прощавлені впродовж 2 хв.

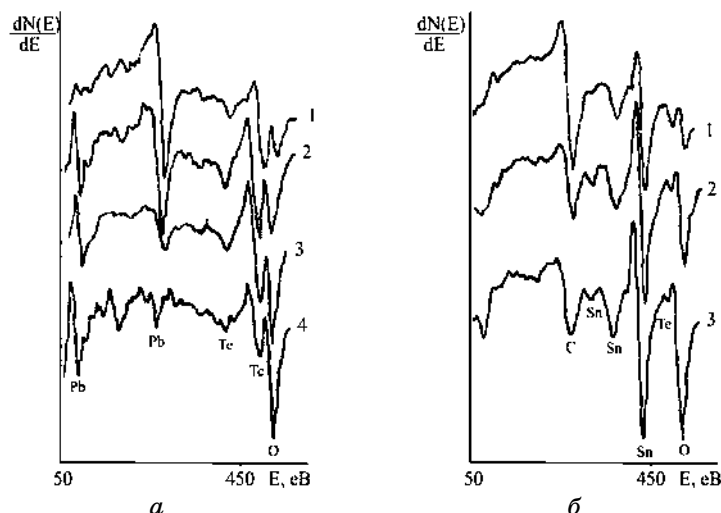


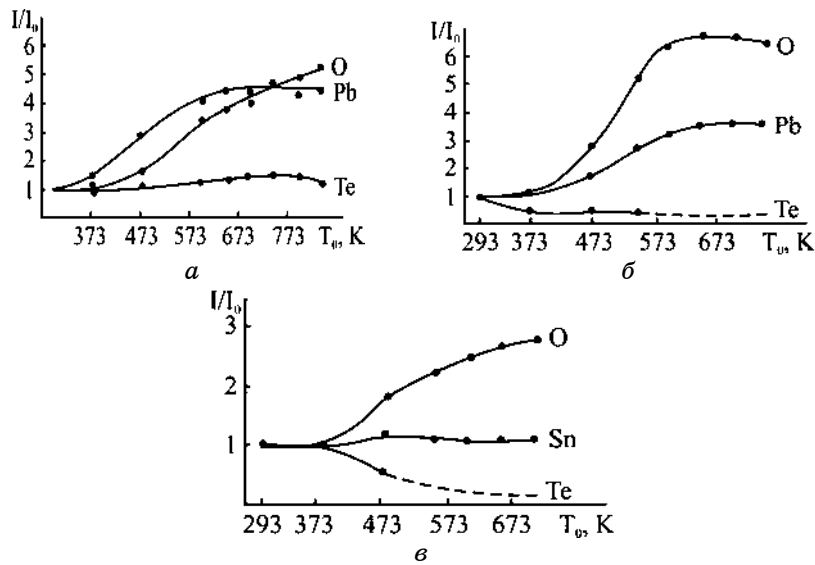
Рис. 2. Оже-спектри вихідних (1) і підданих ізохронному відпалу на повітрі при 470 К (2), 640 К (3), 840 К (4) епітаксійних плівок PbTe (а) та SnTe (б).

сягає максимальної величини поблизу поверхні  $\text{BaF}_2$ , що пов'язано з утворенням оксидів барію.

#### 4. ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ ПЛІВОК

Відпал плівок в атмосфері кисню, для всіх випадків, обумовлює збільшення інтенсивності піків кисню в Оже-спектрах (рис. 2). Це є прямим доказом зростання кількості кисню на поверхні плівок. При цьому, якщо інтенсивність піків олова в Оже-спектрах плівок PbTe і PbSe підвищується (рис. 3, а), то цини у SnTe майже не змінюється (рис. 3, б). Це можна пояснити, тим, що цини вже на початкових етапах відпалу ефективно окиснюється, утворюючи на поверхні стабільний оксид, який перешкоджає подальшому перебігу процесу. Для халькогенідів олова кисень взаємодіє переважно з оловом, концентрація якого на поверхні збільшується за рахунок дифузії з глибини плівки (рис. 3, а, б).

Процеси взаємодії атмосферного кисню з поверхнею плівок при їх термічному обробленні обумовлює і морфологічні зміни. Характер окиснювальних процесів залежить як від ступеня досконалості кристалічної структури, так й орієнтації кристалітів. Так, якщо початкові полікристалічні плівки телуриду цини, осаджені на скло мають дзеркальну поверхню, то відпал при температурах  $T_0 = 650$  К призводить до утворення маленьких острівців округлої форми оксидної фази в дефектних місцях — мікротріщини, пори, підвищена концентрація до-

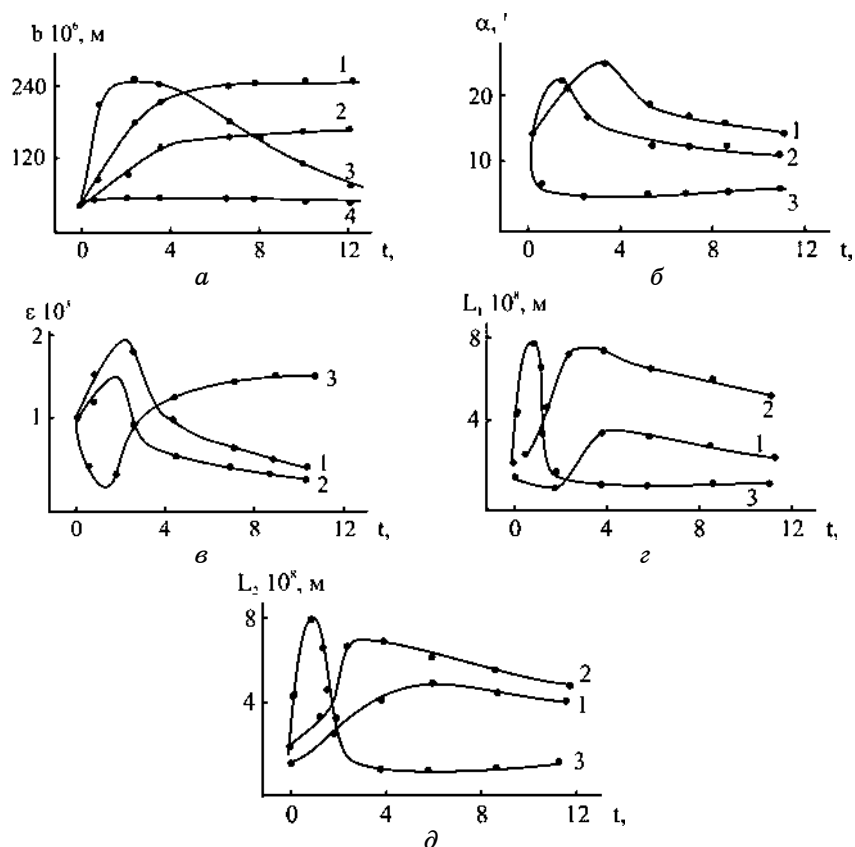


**Рис. 3.** Залежність відносних значень амплітуд Оже-спектрів Pb, Sn, Te, Se і O від температури ізохронного відпалу в атмосферному кисні для епітаксійних плівок PbTe (а), PbSe (б), SnTe (в).

мішки. Далі, будучи центрами окиснення, острівці нової фази швидко розростаються, повністю покриваючи майже всю поверхню плівки. На відміну від полікристалічних плівок, термовідпал епітаксійних плівок на повітрі призводить до утворення оксидної фази, «вогнища» якої на початкових етапах з'являються не в міжзеренних межах, як це б здавалося, а в окремих місцях на мікрокристалітах. З підвищенням температури або часу відпалу окремі фази розростаються і покривають всю поверхню основної матриці.

## 5. РЕАЛЬНА СТРУКТУРА ПЛІВОК

Характер зміни реальної структури плівок при відпалі суттєво залежить як від температури і часу витримки, так і початкового стану їх структурної довершеності. Для плівок PbTe, осаджених на свіжі відколи (0001) лосняку мусковіт, при низьких температурах відпалу не зафіксовано суттєвих змін субструктурних параметрів. Наступне підвищення температури відпалу призводить до інтенсифікації субструктурних перетворень (рис. 4). Так, якщо відпал плівок PbTe при 680 К сприяє грубшанню субзерен (рис. 4, а), то більш високі температури  $T_B = 800-850$  К призводять до складних часових залежностей розмірів блоків мозаїки: спостерігається подальше наступне їх зменшення (рис. 4, а — 4). Інші параметри реальної структури епітак-



**Рис. 4.** Залежність розмірів блоків мозаїки  $b$  (а), мозаїчності  $\alpha$  (б), величини неоднорідної мікродеформації  $\epsilon$  (в), розмірів ОКР  $L_1$  (г) і  $L_2$  (д) для плівок РbТе від часу витримки на повітрі при температурі  $T_B$ , К: а — 500 (1), 680 (2), 750 (3), 850 (4); б, в, г, д — 600 (1), 750 (2), 800 (3).

сійних плівок (мозаїчність  $\alpha$ , мікродеформація  $\epsilon$ , розміри ОКР  $L_1$  і  $L_2$ ) також визначаються температурою і часом експонування на повітрі (рис. 4, б–д). Так, при  $T_B = 600$ –750 К на кривих часових залежностей розорієнтацій первинне зростання значень замінюється подальшим їх зменшенням (рис. 4, б — 1, 2). При цьому максимуми на ізотермах  $\alpha = f(t)$  зміщуються в область більших часів з пониженням температури відпалу ( $T_B = 630$  К,  $t = 4$  год.;  $T_B = 750$  К,  $t = 0,6$  год). Аналогічний характер зміни має і неоднорідна мікродеформація  $\epsilon = f(t)$  (рис. 4, в — 1, 2).

Грубшання ОКР в цій області температур і часів відпалу відповідає інтервалам поліпшення орієнтації і зменшення неоднорідної мікродеформації кристалічної ґратниці (рис. 4, в — 1, 2).

Ізотерми параметрів реальної структури плівок  $L$ ,  $\epsilon$ ,  $\alpha = f(t)$  при

$T_0 = 770\text{--}850$  К мають дещо інший характер (рис. 4,  $\epsilon\text{--}\delta$  — 3). Так, впродовж півгодинного відпалу відбувається достатньо швидко покращення структурних характеристик: зменшення значень  $\alpha$  і  $\epsilon$ , зростання розмірів ОКР. Після чого, також досить швидко, спостерігається збільшення  $\alpha$  і  $\epsilon$  та зменшення розмірів ОКР. У подальшому параметри реальної структури стабілізуються.

Одержані експериментальні результати можна пояснити внутрішньофазовими (рекристалізація) і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами штучного старіння мозаїчного кристала. Необхідно також враховувати міжфазні взаємодії підкладки і матеріалу осадженого шару. На початкових стадіях відпалу плівок, осаджених на лосняку відбуваються процеси рекристалізації. Суть процесів полягає в тому, що у початковій матриці формуються і ростуть субзерна досконалої структури, які відокремлені від неї межами з великими кутами розорієнтації. Це підтверджується зміною вигляду рентгенотопографічних зображень. Так, якщо топограми вихідних плівок фіксують субструктуру, що є блоками мозаїки співмірних розмірів, то у відпалених — субзерна різної величини. Зростання неспотворених блоків супроводжується поліпшенням кристалографічної орієнтації. Підвищення температури і часу відпалу призводять до прискорення процесу рекристалізації.

Аномальний характер залежності розмірів ОКР від часу експонування при  $T_0 = 800$  К для телуриду оліва (рис. 4,  $\epsilon, \delta$  — 3) обумовлений утворенням оксидної фази. Зростання зерен нової фази відбувається за рахунок «вбирання» матеріалу основної матриці. Це обумовлює зменшення розмірів субзерен і ОКР. Взаємодія кристалітів початкової і окисненої фаз, кристалічні структури яких належать до різних сингоній з різними значеннями постійних ґратниці, призводить до їх пружньо-деформованого стану. Тому зменшення розмірів зерен початкової матриці супроводжується зростанням рівня неоднорідної мікродеформації (рис. 4,  $\epsilon$  — 3).

## 6. ВИСНОВКИ

1. Підтверджено складний модель хемічного складу як щойновирощених, так і витриманих та відпалених в атмосфері кисню плівок PbTe, PbSe і SnTe, що включає неоднорідний за складом приповерхневий шар з домішками кисню, вуглецю і хльору, протяжний однорідний шар, склад якого відповідає складу основної матриці і перехідний шар змінного складу поблизу підкладки.
2. Показано, що для плівок халькогенідів оліва при взаємодії з атмосферним киснем спочатку окиснюється телур, тоді як для SnTe характерне швидке окиснення металу.
3. Встановлено, що складний характер залежності параметрів реальної структури плівок PbTe на лосняку при відпалі на повітрі,

пов'язаний із внутрішньофазовими (рекристалізація) і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами, а також міжфазовою взаємодією підкладки і осадженої плівки.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$*  (Москва: Наука: 1975).
2. Д. М. Фрейк, М. А. Галушак, Л. И. Межиловская, *Физика и технология полупроводниковых пленок* (Львов: Изд-во Львовского университета: 1988).
3. Д. М. Фрейк, М. О. Галушак, О. Л. Соколов, Б. С. Дзундза, Г. Я. Гургула, *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Тонкі плівки  $A^{IV}B^{VI}$*  (Івано-Франківськ: Плай: 2009), том II.
4. P. F. Egerton and C. Juhasz, *Thin Solid Films*, **4**, No. 4: 239 (1969).
5. M. Green and M. J. Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**: 797 (1966).
6. R. H. Jones, *Proc. Phil. Soc. (London)*, **В70**: 1025 (1957).
7. О. Н. Крылюк, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, *ДАН СССР*, **287**, № 7: 1157 (1986).
8. Н. Н. Берченко, А. Н. Евстичнев, В. Ю. Ерохов, А. В. Матвеевко, *Зарубежная электронная техника*, № 3: 3 (1981).
9. *Анализ поверхности методами оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Ред. Д. Бриггс, М. П. Сих) (Москва: Мир: 1987).
10. И. Ф. Михайлов, О. Г. Алавердова, Н. Я. Фук, *Заводская лаборатория*, **46**, № 1: 27 (1980).
11. А. А. Русаков, *Рентгенография металлов* (Москва: Атомиздат: 1977).