

Л.І. Никируй¹, І.І. Чав'як²

Вплив термічного відпалу та радіаційного опромінення на субструктуру плівок SnTe, вирощених методом «гарячої стінки»

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua.
²Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна

У роботі наведено результати дослідження із впливу відпалів епітаксійних плівок SnTe / (111) BaF₂ у вакуумі і на повітрі, а також опромінення альфа-частинками енергією ~ 5 MeV на їх субструктурні параметри.

Ключові слова: станум телурид, структура, тонкі плівки.

Стаття поступила до редакції 23.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

У напівпровідниковому матеріалознавстві значна увага приділяється станум телуриду, який використовують у термоелектриці та ІЧ-техніці [1]. SnTe характеризується значною областю гомогенності із повним зміщенням на боці телуру (~ 1 ат.%), що обумовлює високу концентрацію носіїв заряду та р-тип провідності [1-3].

Для потреб мікро- і наноелектроніки не менш важливим фактором є реалізація широкого комплексу властивостей у тонкоплівковому варіанті. При цьому основним фактором, що визначає комплекс властивостей, крім вибору оптимальної технології є наступні впливи теплових і радіаційних полів [4].

Методи вирощування, а також структурні та фізичні властивості тонких плівок станум телуриду тривалий час досліджуються, а результати публікуються. Так, зокрема, у оглядах [5-7] наведено дані щодо епітаксійних плівок сполук AIVBVI, отриманих різними методами із парової фази випаровуванням у вакуумі (відкрите випарування – з однокітковими, двокитковими з незалежним підігрівом і двокитковими з ізотермічними випарниками), випаровуванням у квазізамкненому об'ємі («гаряча стінка» та інші) [3, 5-7]. Зауважимо, що метод «гарячої стінки» забезпечує одержання епітаксійних плівок, які не поступаються, а в ряді випадків перевищують за електричними властивостями монокристали [3, 5]. Тому не дивно, що цей метод широко використовується на практиці

[3].

При цьому важливим питанням є визначення стабільності паро фазних конденсатів до впливу зовнішніх факторів.

У даній роботі саме проведено вивчення впливу відпалу на повітрі і вакуумі та радіаційного опромінення альфа-частинками на структурні характеристики епітаксійних плівок станум телуриду.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки станум телуриду отримано методом «гарячої стінки» випаровуванням наважки із наперед синтезованої сполуки SnTe при температурі $T_B = 820$ К. Підкладками служили свіжі сколи (111) монокристалів BaF₂. З метою запобігання осадження пари на шляху підходу до підкладки температура стінок T_C витримувалася на (30–50) К вищою від температури випарника T_B , щоб унеможливити осадження на них пари сполуки. Маса наважки була однаковою для усіх умов вирощування структур. Швидкість росту плівок SnTe складала ~ 3 нм·с⁻¹, а товщина 5-8 мкм.

Сталу ґратки епітаксійних плівок визначали модифікованим методом Бонда на двокристалльному Х-променевому дифрактометрі ДРОН-3 із використанням CuK_{α1}-випромінювання [8]. Параметри реальної структури (розміри областей когерентного розсіювання – ОКР) у напрямку дифракційного вектора L_1 і нормально до нього L_2 ;

неоднорідність міжплощинних відстаней – мікродформації $\epsilon = \Delta d/d$; кутові розорієнтації α визначали аналізом розширення дифракційних кривих відбивань (111) і (222) SnTe, отриманих за схемою (n, -m) при $(\theta-2\theta)$ та ω -скануванні [9].

Радіаційна обробка плівок проводилася на установці АОИС-17Б із радіонуклідними джерелами альфа-випромінювання ^{238}Pu [10]. Густина потоку альфа-частинок забезпечувалася на рівні $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ із енергією вихідного альфа-опромінення 4,5-5,0 MeV.

II. Термічний відпал

Отримані епітаксійні плівки SnTe являли собою мозаїчні кристали з орієнтацією площинами октаедра (111) або куба (100) паралельно (111) фтористому барію з блоками мозаїки $b = 2 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-4} \text{ мкм}$, мозаїчністю $\alpha = 3 \dots 20'$, відповідно. При витримці таких зразків на повітрі спостерігається деяке зменшення параметра ґратки. Наступний відпал плівок у вакуумі при 710 K протягом 1 год. значно збільшує період кристалічної ґратки, змінює півширину дифракційних кривих, обумовлених зменшенням мікродформацій ϵ і ростом областей когерентного розсіювання в площині плівки L_2 (рис. 1).

Витримка на повітрі при кімнатній температурі відпалених у вакуумі плівок обумовлює деяке зменшення періоду ґратки а та покращення субструктурних параметрів L_2 , ϵ (рис. 1). ОКР в напрямку, перпендикулярному площині зразка L_1 і мозаїчність α в межах похибки експерименту не змінюються. Наступні відпали у вакуумі плівок і

витримка їх на повітрі призводять до таких же самих змін структурних характеристик (рис. 1). Проте, відносна зміна визначуваних параметрів значно менша, ніж у першому випадку (рис. 1).

Підвищення температури ізохорного (1 год) відпалу на повітрі конденсатів SnTe / (111) BaF₂ в інтервалі температур $T_0 = (270-870) \text{ K}$ зумовлює зменшення параметра ґратки і величини мікродформації ϵ (рис. 2, в, крива 1, 3). Область когерентного розсіювання L_2 і мозаїчність при цьому зростають (рис. 1, б – криві 2, 4). Відзначені особливості зумовлені однозначним впливом двох факторів: процесами рекристалізації та взаємодії із атмосферним киснем.

III. Радіаційне опромінення

Вихідні зразки являли собою мозаїку із монокристалічних блоків розмірами 0,3...9 мм і кутовою розорієнтацією 4...8', орієнтованих площиною (111) паралельно поверхні підкладки – сколи (111) BaF₂. Дозові залежності структурних параметрів епітаксійних плівок істотно залежать від їх товщини. Для плівок товщиною 2...6 мкм (тонкі плівки) характерне зменшення або ж слабкий ріст значень ширин $\beta^{\theta-2\theta}$, β^ω дифракційних кривих обох порядків відбивання (111) (222) при $\theta-2\theta$ і ω -сканування із збільшенням дози опромінення (рис. 2, а, б). Ширини дифракційних кривих товстих (7...10 мкм) плівок з дозою тільки збільшуються (рис. 3, а, б). Це і обумовлює деяку якісну різницю у дозових залежностях інших структурних параметрів тонких (рис. 2, в, г, д, е) і товстих (рис. 3, в, г, д, е) плівках. Так, якщо у першому випадку

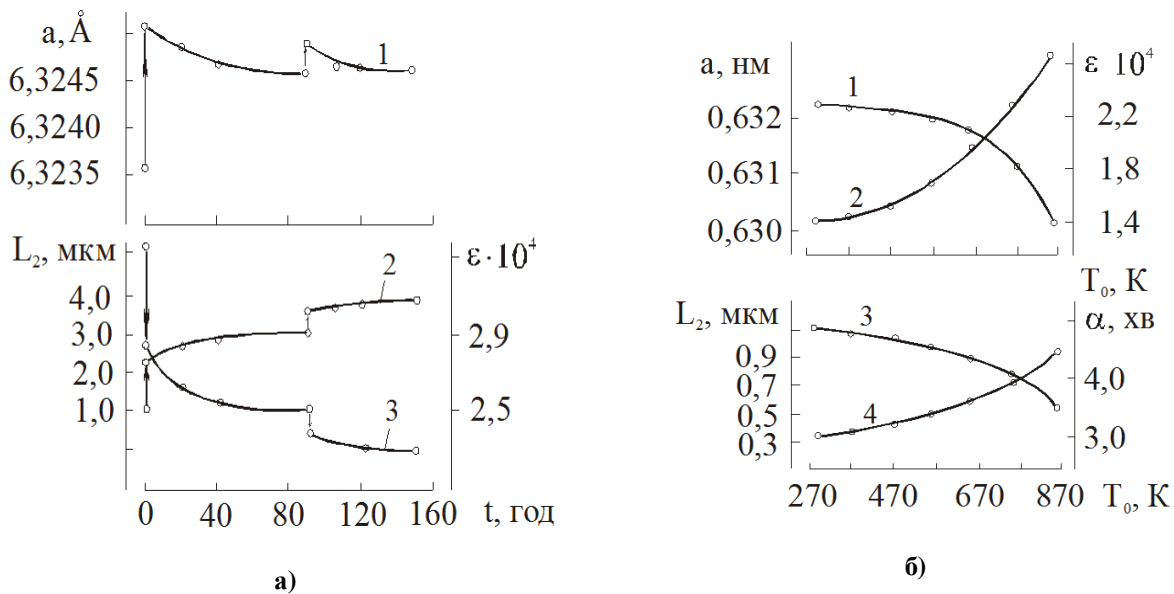


Рис. 1. Залежність структурних параметрів епітаксійних плівок SnTe / (111) BaF₂ від: а) – часу витримки на повітрі при 300 K після відпалу у вакуумі (показано стрілками), б) – температури відпалу на повітрі: 1 – параметр кристалічної ґратки (а); 2 – область когерентного розсіювання у площині плівок (L_2); 3 – мікродформація (ϵ); 4 – мозаїчність (α).

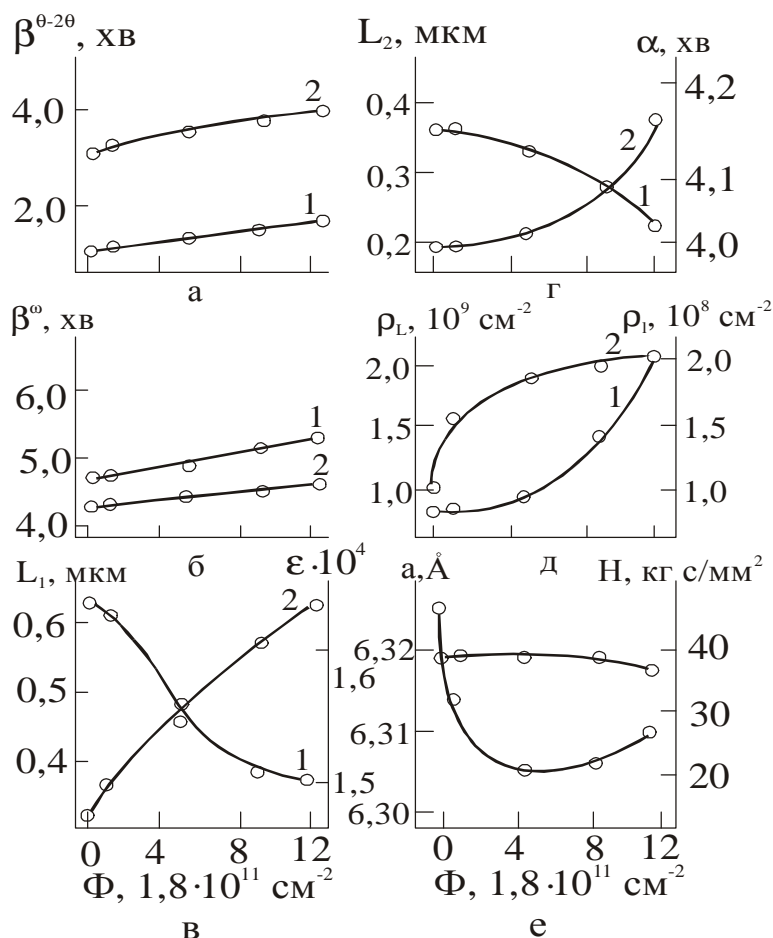


Рис. 2. Залежність розширення $\beta^{\theta-2\theta}$, β^{ω} X-дифракційних кривих $\theta-2\theta$ – (а), ω – (б) скануванні при реєстрації двох порядків відбивання ((111) – 1, (222) – 2), областей когерентного розсіювання L_1 (в – 2) і L_2 (г – 1), неоднорідності міжплощинних відстаней ϵ (в – 1), кутової розорієнтації α (г – 2), густини дислокацій на межах субблоків ρ_L (д – 2), і всередині блоків ρ_e (д – 1), параметра елементарної комірки a (е – 2) і мікротвердості H (е – 1) епітаксійних плівок станум телуриду товщиною 2 мкм від дози опромінення Φ альфа-частинками.

неоднорідність міжплощинних відстаней ϵ зменшується (рис. 2, в, крива 1), то в другому – збільшується (рис. 3, крива 2). З цим корелює і зміна густини дислокацій всередині блоків ρ_L , яка для тонких плівок має тенденцію до зменшення з дозовою (рис. 2, д, крива 1), а для товстих – збільшується (рис. 3, д, крива 2). Відзначимо також, що якщо для тонких плівок густина дислокацій на границях блоків ρ_L порівнянна з густиною ρ_C всередині блоків (рис. 2, д), то для товстих вона перевищує ρ_C на цілих два порядки (рис. 3, д). Дозові залежності інших субструктурних параметрів тонких і товстих плівок співпадають: кутова розорієнтація α монотонно зростає (рис. 2, г, рис. 3, г – криві 2); області когерентного розсіювання L зменшуються (рис. 2, в – крива 2; рис. 3, в – крива 1; рис. 2, г; рис. 3, г – криві 1); параметр елементарної комірки a не змінюється (рис. 2, е; рис. 3, е – криві 2); мікротвердість H зменшується по експоненціальному закону (рис. 2, е; рис. 3, е – криві 1) [11].

Отримані експериментальні результати пояснюються конкуруючим впливом при опроміненні процесів релаксації нерівноважності і накопичення радіаційних дефектів [12]. Вихідні

зразки, за рахунок великої густини дефектів (рис. 2, д; рис. 3, д) і відхилень від стехіометрії ($10^{20} \dots 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) є структурно недосконалими. Опромінення ж тонких плівок відповідає малим дозам радіаційної обробки, оскільки довжина пробігу альфа-частинок (7...9 мкм [13]) більша товщини плівок. Тому в тонких плівках переважають релаксаційні процеси і на дозових залежностях спостерігається структурне упорядкування: зменшення значень ширин дифракційних кривих (рис. 2, а – крива 2; рис. 3, б – крива 1), величин мікронапруг (рис. 2, в – крива 1). Для товстих плівок увесь потік альфа-частинок гальмується у матеріалі, що відповідає великим дозам опромінення [13]. Тому починають переважати процеси накопичення радіаційних дефектів, які приводять до розупорядкування і спостережуваному погіршенню структурних параметрів товстих епітаксійних плівок: збільшуються ширини дифракційних кривих відбивання (рис. 3, а, б), мікронапруги кристалічної ґратки (рис. 3, в – крива 2), кутової розорієнтації (рис. 3, г – крива 2), густини дислокації (рис. 3, д), а також зменшуються області когерентного розсіювання (рис. 3, в – крива 1; рис. 3, г – крива 1).

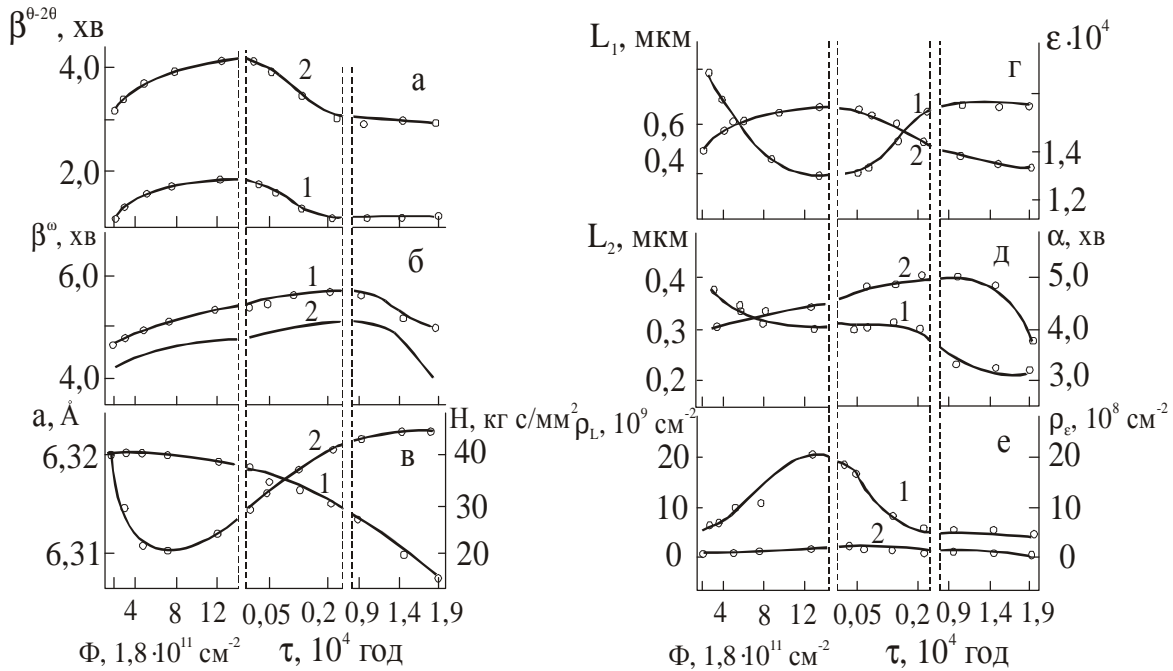


Рис. 3. Залежність розширення $\beta^{\theta-2\theta}$ (а), β^{ω} (б) X-дифракційних кривих для відбивання (111) – 1, (222) – 2, областей когерентного розсіювання L_1 (г – 2) і L_2 (д – 1); неоднорідності міжплощинних відстаней ϵ (в – 1); кутової розорієнтації α (г – 2); густини дислокацій на межах субблоків ρ_L (д – 2) і всередині блоків ρ_e (д – 1); параметра елементарної комірки a (е – 2) і мікротвердості H (е – 1) епітаксійних плівок станум телуриду товщиною 10 мкм від дози опромінення Φ альфа-частинками та часу τ наступного відпалу на повітрі при 300 К.

Слід відмітити, що спостережуване експериментальне погіршення параметрів L_1 , L_2 , α , ρ_L тонких плівок з дозою опромінення (рис. 2) зв'язане з ізотропністю радіаційного джерела опромінення і розмиттям похилої початкової ділянки гаусівської кривої радіаційних дефектів, характерної для плоскопаралельного пучка частинок [13].

Представлені експериментальні результати не дають конкретної відповіді на механізм заліковування і накопичення дефектів. Однак можна достатньо визначено припустити, що в спостережуваному радіаційно-стимульованому упорядкуванні тонких плівок (рис. 2) головну роль відіграє розпад і гомогенізація крупномасштабних накопичень зв'язаних дефектів на границях блоків. Накопичення великих густин радіаційних дефектів у товстих плівках обумовлене утворенням пар Френкеля типу "вакансія – міжвузловий атом" як у катіонній так і аніонній підгратках.

Перебування радіаційноопромінених зразків на повітрі при нормальних умовах обумовлює відновлення їх структурних характеристик (рис. 3 – праві частини). Так, ширини дифракційних кривих при $\theta-2\theta$ – скануванні і відповідно ОКР (L_1), мікронапруга ϵ відповідають своїм початковим значенням вже за перші $0,2 \cdot 10^4$ год. відпалу. Наступний їх відпал до $1,9 \cdot 10^4$ год. не приводить до істотних змін. Ширини дифракційних кривих при ω -скануванні для радіаційноопромінених плівок на початковому етапі перебування на повітрі продовжують зростати. Тільки достатньо великий їх

час відпалу ($1,4 \cdot 10^4$ год.) приводить до звуження дифракційних кривих. При цьому розміри ОКР в площині плівки L_2 з часом витримки на повітрі не відновлюють своїх початкових значень, а продовжують зменшуватись. Така поведінка може бути зв'язана з дією атмосферного кисню, який взаємодіє переважно з оловом, що приводить до погіршення деяких параметрів субструктури (L_2). Після утворення оксидного шару на поверхні плівки, подальша активна участь кисню затруднена. При цьому субструктурні параметри покращуються: ОКР (L_1) мають тенденцію до збільшення, а мозаїчність α істотно зменшується.

Висновки

1. Показано, що відпал плівок станум телуриду у вакуумі спричиняє зростання параметра ґратки, а витримка на повітрі – до його зменшення, що пояснено особливостями Т-х-діаграм бінарної сполуки SnTe, процесами ревіпаровування телуру і окисленням.
2. Встановлено товщинний характер дозових залежностей параметрів субструктури структури епітаксійних плівок станум телуриду при α -опроміненні та наступному відпал на повітрі.
3. Показано, що якщо для плівок SnTe, товщиною (2-6) мкм неоднорідна мікрореформація ϵ і густина дислокацій всередині блоків ρ_e зменшуються із збільшенням дози опромінення

Ф. Для плівок ~ 10 мкм вони зростають. Дозові залежності інших параметрів реальної структури співпадають: мозаїчність α – зростає; області когерентного розсіювання у площині плівки L_2 і нормально до неї L_1 – зменшуються; параметр ґратки a – не змінюється; мікротвердість H – зменшується.

4. Наступна витримка радіаційно-опромінених плівок на повітрі при 300 К зумовлює відновлення їх структурних характеристик.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за обговорення результатів досліджень і суттєві зауваження.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536), та НАН України (Державний реєстраційний номер 0116U006281).

- [1] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova, Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A4V6 (Nauka, Moskva, 1975).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, V.V. Prokopiv, Telurid olova. Fiziko-himichni vlastivosti (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2002).
- [3] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhilovskaja, Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Vishha shkola, L'viv, 1988).
- [4] B.S. Dzundza, I.I. Chav'jak, A.I. Tkachuk, G.D. Mateik, O.L. Sokolov, FHTT 11(3), 614-617 (2010).
- [5] J.N. Zemel, J.D. Jensen, R.B. Schlar. Phys. Rev. 140, A330 (1965).
- [6] L.S. Palatnik, V.K. Sorokinn, Izv. AN. SSSR. Neorgan. materialy 5(5), 822 (1969).
- [7] D.M. Freik, Izv. AN SSSR. ser. Neorgan. mater. 18(8), 1237 (1982).
- [8] W.L. Bond, ActaCryst. 13(10), 814 (1960).
- [9] L.S. Palatnik, M.Ja. Fuks, V.M. Kosevich, Mehanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovanyh plenok. (Nauka, Moskva, 1972).
- [10] B.M. Terent'ev, A.A. Vikulin, A.K. Shkol'nyj i dr., Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: Radiacionnaja tehnika 2(37), 13-14 (1986).
- [11] K.L.I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, K.P. Komatsubara. Solid State Commun. 17(7), 875 (1975).
- [12] K. Fukui, K. Yamazaki, T. Saito, S. Kondo, M. Watanabe. J. Phys. Soc. Jpn. 56(11), 4196-4197 (1987).
- [13] D.M. Freik, Ja.P. Salij, O.M. Voznjak i dr., UFZh. 36(3) 419 (1991).

L.I. Nykyruy¹, I.I. Chaviyak²

The Influence of Thermal Annealing and Radiation Irradiation on substructure of “Hat Wall” SnTe Films

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenko Str. 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua,
²Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The results of research of the influence of both the annealing epitaxial SnTe / (111) BaF₂ films in vacuum and radiation of ~ 5 MeV alpha particles on their substructure parameters presents in paper.

Keywords: Tin Telluride, structure, thin films.