

3. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа – 1982. – 528 с.
4. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічна модель досліджень в хімії твердого тела / Неорган. матеріали. – 1992. – Т.29. – №9. – С.1913–1917.
5. Рогачева Е.И. Влияние индия на свойства SnTe с различной степенью отклонения от стехиометрии // Неорган. материалы. 1983. – Т.19. – №4. – С. 573–578.

Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, М.В. Пиц, В.В. Борик, Г.Д. Матеїк

ВПЛИВ ТЕРМІЧНИХ ВІДПАЛІВ НА ПАРАМЕТРИ РЕАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ ОЛОВА

Методами двокристалльної рентгенівської дифрактометрії досліджено зміни параметри кристалічної ґратки, областей когерентного розсіювання, мозаїчності і мікродформації епітаксієвих плівок SnTe (111) BaF_2 при термічному відпалі у вакуумі і на повітрі.

I. Вступ

Пильне вивчення телуриду олова пов'язане з перспективним використанням сполук на його основі у джерелах та приймачах інфрачервоного випромінювання, термоелектричних пристроях [1-3].

Властивості тонкоплівкового матеріалу, що визначають їх області функціонування, завдячують стану їх кристалічної структури та її змінам під впливом зовнішніх факторів [4].

Метою цієї роботи є вивчення впливу термічних відпалів у вакуумі і на повітрі на основні структурні параметри епітаксієвих плівок телуриду олова.

II. Спосіб вирощування плівок і методики їх дослідження

Порівняно низькі температури плавлення SnTe ($T=1063\text{ K}$), а також незначна його дисоціація на компоненти (Sn , Te_2) і мала ймовірність утворення димерів (Sn_2Te_2) при випаровуванні [5] сприяють успішному використанню вакуумних термічних методів осадження тонкоплівкового матеріалу [4].

Для вирощування тонких плівок телуриду олова нами використаний спосіб вирощування у вакуумі із парової фази методом гарячої стінки [4]. В якості навіски були наперед синтезовані кристали р- SnTe із концентрацією дірок $\sim 2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$. Температурні інтервали процесу вирощування варіювалися у таких межах: температура випаровування $T_B=720\text{--}950\text{ K}$; температура стінок камери $T_C=750\text{--}1000\text{ K}$; температура підкладок $T_H=400\text{--}700\text{ K}$. Підкладками були свіжі сколи (111) монокристалів BaF_2 . Швидкість росту плівок SnTe складала $\sim 3\text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$, а їх товщина 5-8 мкм.

Стала гратки епітаксійних плівок SnTe визначалася модифікованим методом Бонда із точністю $\Delta a = \pm 0,0001 \text{ \AA}$ [6].

Параметри реальної структури епітаксійних плівок досліджувалися методом двокристалльної спектрометрії [7]. Дифракційні спектри від епітаксійних плівок при θ - 2θ скануванні (одночасне синхронне обертання зразка і лічильника з подвоєною кутовою швидкістю) і ω -сканування (обертання зразка при нерухомому лічильнику) знімали на двокристалльному спектрометрі, змонтованому на базі рентгенівської установки ДРОН-3,0. В якості джерела випромінювання використовували рентгенівські трубки типу 2.5БСВ-29 із мідним антикатодом. Монохроматором служив досконалий кристал кремнію (густина дислокацій $\sim 10^3 \text{ м}^{-2}$) з відбиваючою гранню (111). Відстань "фокус трубки – монохроматор", "монохроматор – досліджуваний зразок", "зразок – лічильник" складали 0,7; 0,5 і 0,3 м відповідно. Для зменшення вертикальної розбіжності падаючого і дифрагованого пучків випромінювання, які викликають асиметричне розмиття ліній, використовували систему Соллера [7]. Інтенсивність дифрагованого випромінювання реєстрували сцинтиляційним лічильником БДС-6. Час обрахунку імпульсів на точці складав 100 с. Зйомки здійснювали за схемою (n, -m) у режимі симетричного відбивання за Бреггом (рис. 1). Для кріплення зразків використовували приставку ГП-2.

Структурні параметри плівок (розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) L_1 і L_2 у напрямку дифракційного вектора і по нормалі до нього, неоднорідність $\varepsilon = \langle \Delta d/d \rangle$ міжплощинних відстаней, кутова розорієнтація α) визначали аналізом дифракційного розширення кривих рентгенівського відбивання (111) і (222) згідно співвідношень [8]:

$$L_1 = \frac{2\lambda(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}{\beta_1^{\theta_1 - 2\theta} \cos\theta_1 \sin\theta_2 - \beta_2^{\theta_2 - 2\theta} \cos\theta_2 \sin\theta_1}, \quad (1)$$

$$L_2 = \frac{2\lambda(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}{(\beta_1^\omega - \beta_2^\omega)(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\beta_1^\omega \sin\theta_1 - \beta_2^\omega \sin\theta_2}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_1^{\theta_1 - 2\theta} \cos\theta_1 - \beta_2^{\theta_2 - 2\theta} \cos\theta_2}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)}, \quad (4)$$

де λ і θ_1, θ_2 – довжина хвилі і бреггівські кути для двох порядків відбивання, $\beta_1^{\theta_1 - 2\theta}, \beta_2^{\theta_2 - 2\theta}$, і $\beta_1^\omega, \beta_2^\omega$ – фізичне розширення дифракційних

кривих при ресстрації двох порядків відбивання для θ - 2θ - і ω -скануванні відповідно.

Оцінка густини дислокацій на субграницях кристалітів проводилися за співвідношенням [7]:

$$\rho_L = 3n/L^2, \quad (5)$$

де n – число дислокацій на кожній грані блока, які потрібно визначити або задавати. Ми знаходили нижню границю ρ_L ($n=1$). По цій моделі передбачається що в об'ємі блоків дислокацій мало і ними можна знехтувати.

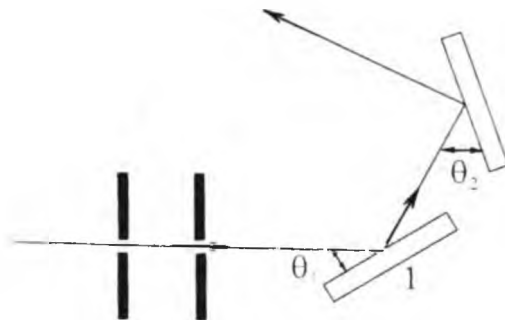


Рис. 1. Схема методу двокристалного спектрометра у режимі симетричного відбивання за Бреггом

Густину дислокацій всередині блоків визначали із виразу [7]:

$$\rho_e = \frac{K (2\varepsilon)^2}{F b^2}. \quad (6)$$

Тут F – число, яке враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при її взаємодії з іншими дислокаціями. При $F=1$ можна оцінити верхню границю ρ_e ; K – множник, для гвинтових дислокацій ПЛК-кристалів дорівнює 16; b – модуль вектора Бюргерса.

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Епітаксійні плівки SnTe являли собою мозаїчні кристали з орієнтацією площинами октаедра (111) або куба (100) паралельно (111) фтористому барію з блоками мозаїки $b=2 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-4}$ мкм, мозаїчністю $\alpha=3 \dots 20$ відповідно.

3.1. Відпал епітаксійних плівок у вакуумі і витримка на повітрі

При витримці таких зразків на повітрі спостерігається деяке зменшення параметра ґратки. Наступний відпал плівок у вакуумі при 710 К протягом 1 год. значно збільшує період кристалічної ґратки, змінює півширину дифракційних кривих, обумовлених зменшенням мікродеформацій ϵ і ростом областей когерентного розсіювання у площині плівки L_2 (рис. 2).

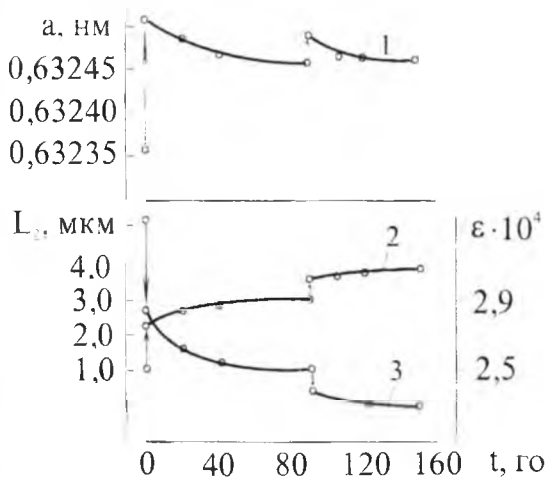


Рис. 2. Залежність структурних параметрів епітаксійних плівок SnTe з орієнтацією $(111) \parallel (111) \text{BaF}_2$ від часу витримки на повітрі при 300 К після відпалу у вакуумі: 1 – параметр кристалічної ґратки (a); 2 – область когерентного розсіювання у площині плівок (L_2); 3 – мікродеформація (ϵ). Стрілками показано відпал плівок у вакуумі.

Витримка на повітрі при кімнатній температурі відшарованих у вакуумі плівок обумовлює деяке зменшення періоду ґратки і покращення субструктурних параметрів L_2 , ϵ (рис. 2). ОКР у напрямку, перпендикулярному площині зразка L_1 , і мозаїчність α у межах похибки експерименту не змінюються. Наступні відпали плівок у вакуумі і витримка їх на повітрі призводять до таких самих змін структурних характеристик (рис. 2). Проте, відносна зміна параметрів, що визначалися, значно менша, ніж у першому випадку (табл. 1).

При відпалі у вакуумі і витримці на повітрі зразки з орієнтацією $(100) \parallel (111) \text{BaF}_2$ мають більш істотну зміну параметра кристалічної ґратки, ніж з орієнтацією площиною октаедра (111) паралельно поверхні підкладок, які характеризуються більш досконалою структурою (табл. 1).

Отримані результати пояснюються особливостями Р-Т-Х-діаграм, процесами взаємодії телуриду олова з киснем і сублимацією телуру [5]. Відпал плівок у вакуумі при температурах, що перевищують температуру осадження, приводить до часткової сублимації надстехіометричного телуру і адсорбованого кисню, що і обумовлює ріст параметра кристалічної ґратки. Витримка зразків на повітрі сприяє насиченню їх киснем, розчиненню його у ґратці телуриду олова, внаслідок чого зменшується параметр кристалічної ґратки (рис. 2, табл.1)

Таблиця 1

Основні субструктурні параметри епітаксійних плівок SnTe і їх відносна зміна при відпалі у вакуумі.

Орієнтація плівки	Вихідні значення			Відносні зміни					
	Параметр ґратки, Å	Область когерентного розсіювання, мкм	Неоднорідна мікродеформація 10 ⁻⁴	I відпал			II відпал		
				Параметр ґратки, %	Область когерентного розсіювання, %	Неоднорідна мікродеформація, %	Параметр ґратки, %	Область когерентного розсіювання, %	Неоднорідна мікродеформація, %
SnTe, (111)	6,324	1,10	3,34	-0,025	+120,9	-14,97	+0,005	+12,9	-4,17
SnTe, (100)	6,305	0,12	1,71	+0,259	-25,0	-11,11	+0,063	-17,65	-10,34

3.2. Відпал епітаксійних плівок на повітрі

Кінетика субструктурних змін у досліджуваних зразках істотно залежить від температури і тривалості термообробки. При низьких температурах відпалу ($T_0 < 500$ К) змін субструктурних параметрів у межах експериментальної похибки не спостерігається (рис. 3 крива 1). Підвищення температури витримки сприяє інтенсифікації структурних перетворень у відпалюваних плівках. Так, для прикладу, п'ятнадцятигодинне експонування зразків приводить до значного укрупнення окремих субзерен $b=220$ і $b=250$ мкм для температур 560 і 730 К відповідно (рис. 3, а – криві 2, 3). При цьому кристалографічні орієнтації субзерен покращуються на протязі перших 20 год. від початку відпалу для $T_0=560$ К і 8 год. – для $T_0=730$ К (рис. 3, б – криві 2, 3). Наступне підвищення T_0 викликає незначне збільшення міжблочних орієнтацій. З підвищенням температури відпалу ($T_0 > 770$ К) ізотермічні субструктурні характеристики мають більш складний вигляд. На кривій

$b=f(t)$ є максимум при $t=4$ год. (рис. 3, а – крива 4), а на залежності $\alpha_{\max}=f(t)$ виявлено два екстремуми – мінімум при $t=0,5$ год. і максимум при $t=4$ год. для $T_0=850$ К (рис. 3, б – крива 4).

Отримані експериментальні результати можна пояснити рекристалізаційними процесами. Структурні зміни, що відбуваються при цьому у досліджуваних об'єктах сприяють зменшенню повної енергії системи "підкладка – плівка". Якщо при первинній рекристалізації сформовані блоки ростуть більш менш рівномірно (рис. 3, б). То при вторинній рекристалізації швидкість росту окремих субзерен домінує (рис. 3, в).

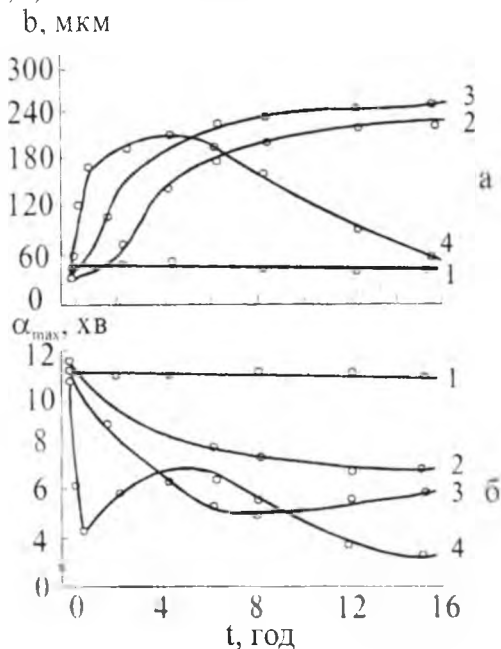


Рис. 3 Залежність розмірів блоків мозаїки (а) і максимальних міжблочних орієнтацій (б) у плівках телуриду олова на VaF_2 від часу експонування на повітрі при температурах T_0 , К: 1 – 470, 2 – 560, 3 – 750, 4 – 850.

Це оправдано їх більш низькою енергією у порівнянні з основною матрицею плівкового матеріалу. Аналіз експериментальних даних (рис 3, 4) дозволяє констатувати, що значний внесок процесів вторинної рекристалізації у субструктуру плівок спостерігається після 12-, 8- і 0,5-годинного відпалу при температурах 560, 730 і 850 К відповідно. Зсув мінімуму на кривій $\alpha_{\max}=f(t)$ у бік менших часів при підвищенні T_0

(рис.3, б) свідчить, що процеси рекристалізації при цьому значно прискорюються.

Характер зміни розмірів блоків з часом експонування зразків при $T_0=850\text{ K}$ (рис. 3, а – крива 4) обумовлений утворенням оксидної фази, яка "поглинає" матеріал вихідної матриці.

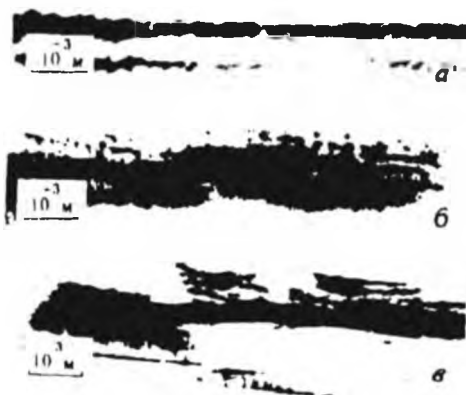


Рис. 4. Топографи епітаксійних плівок телуриду олова: вихідного (а), відпалених при 730 К на промязі 7 год. (б) і 15 год. (в). Відбивання (222).

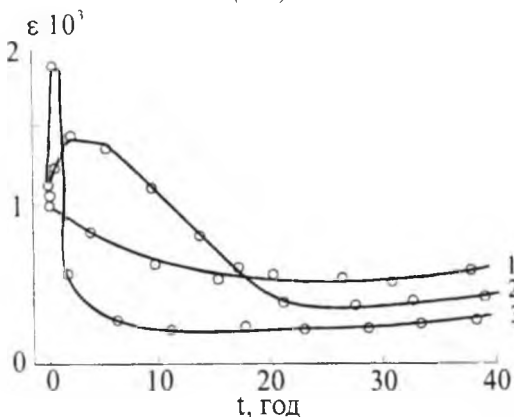


Рис. 5. Залежність неоднорідної мікродформації у плівка телуриду олова від часу відпалу на повітрі при температурах $T_0, \text{ K}$: 1 – 670, 2 – 770, 3 – 820.

Величина неоднорідної мікродеформації ϵ у відпалюваних зразках залежить складним чином від часу і температури експонування їх на повітрі (рис. 5). Так при $T_0=670$ К, яка не приводить до зміни фазового складу конденсату, ϵ зменшується від $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $0,5 \cdot 10^{-3}$ за перші 20 год. відпалу. Подальша витримка зразків при цій температурі не приводить до істотних змін неоднорідної мікродеформації (рис. 5). З підвищенням Γ_0 на функціональних залежностях $\epsilon=f(t)$ існують максимуми, які відповідають двофазності конденсату (рис. 5). Після екстремальних значень ϵ зменшується з часом відпалу, і надалі має місце стабілізація цього параметра (рис. 5).

Отримані результати пояснюються тим, що утворені у матриці вихідного матеріалу острівки оксидної фази постійно розростаються по поверхні півки з часом ізотермічного відпалу. Взаємодія кристалітів вихідного і окисленого матеріалу, для яких кристалічні ґратки належать до різних сингоній з різними постійними ґраток, призводить до напруженого стану конденсату.

Проведення дослідження реальної структури плівок при їх термообробці дозволяє вибрати оптимальні режими відпалу зразків з метою покращення їх структурних параметрів, а також визначити температурно-часові інтервали структурної стабільності епітаксійних структур.

IV. Висновки

4.1. Відпал епітаксійних плівок телуриду олова у вакуумі обумовлює ріст параметра ґратки, а витримка на повітрі – до її зменшення. Отримані результати пов'язані з ревіпаруванням телуру у першому випадку і насиченням основної матриці киснем – у другому.

4.2. Складний характер залежності параметрів реальної структури епітаксійних плівок SnTe при відпалі на повітрі пов'язаний як із внутріфазовими (рекристалізація), так і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами старіння мозаїчного кристалу.

4.3. Показано, що при відпалі у вакуумі і витримці на повітрі епітаксійні плівки SnTe із орієнтацією (100)|(111) BaF₂ зазнають істотнішу зміну параметрів субструктури, ніж із орієнтацією (111)|(111) BaF₂, які відзначаються завершеною кристалічною структурою.

Both the changes of parameter of a crystalline lattice and the fields of a coherent dispersion, mosaic structure and microstrain of epitaxial films SnTe/(111) BaF₂ at thermal annealing in vacuo and on air is research at the methods of two times crystals of a X-ray diffractometry.

1. Сизов Ф.Ф. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // Зарубежная электронная техника. – 1977. 24 – С. 3-48.

2. Бойкин Н.И., Кутюлин С.А. Физико-химические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$, сегнетоэлектриков и основы изготовления ИК-приемников // Обзоры по электронной технике. Микроэлектроника. – 1979. – №1 (615). – С. 3-67.
3. Анатъчук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
4. Фрейк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. - Львов: Вища школа. - 1988.
5. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ. Плаи. 1999. – 183 с.
6. Bond W.L. Precision lattice constant determination // Acta Cryst. 1960. – V. 13. – № 10. – P. 814-818.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. - М.: Атомиздат, 1977. – 423 с.
8. Михайлов И.Ф., Алавердова О.Г., Фукс М.Я. Методика изучения структурного совершенства монокристаллов путем анализа уширения рентген-дифракционных кривых // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46. – №1. – С. 27-31.

В.М. Кланічка, Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $GeTe-PbTe$

Досліджено залежність питомої електропровідності (σ), коефіцієнта термо-е р с (α) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2 \sigma$) чистого твердого розчину $GeTe-PbTe$ і легovanого $(Bi,Sb)_2Te_3$ від складу. Визначено склади, що характеризуються максимальними значеннями термоелектричних параметрів. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми сполуки.

I. Вступ

Телурид германію служить основною матрицею для створення великої групи термоелектричних матеріалів, що функціонують в інтервалі температур 600-900 К [1].

Сполука $GeTe$ характеризується значними відхиленнями від стехіометрії у бік халькогену і, як наслідок, високою концентрацією власних дефектів (вакансій германію V_{Ge}) і носіїв заряду р-типу (10^{20} - 10^{21} cm^{-3}) [1].

З метою зменшення концентрації дірок у $GeTe$ і досягнення оптимальних значень термоелектричних параметрів матеріалу використовують тверді розчини на його основі. Так, згідно робіт [2,3], телуриди германію і свинцю утворюють неперервний ряд твердих розчинів, які є стійкими в області температур 820-970 К (рис.1).