

І.І. Чав'як

Вплив технологічних факторів у методі «гарячої стінки» на структуру плівок SnTe

*Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Представлено результати комплексних досліджень структури і електричних властивостей парофазних конденсатів SnTe, осаджених у методі «гарячої стінки» на свіжих сколах (111) монокристалів BaF_2 за різних технологічних факторів. Стабільний р-тип провідності конденсатів пояснено зміщенням області гомогенності сполуки SnTe на боці телуру, величина якої залежить від умов отримання.

Ключові слова: парофазні конденсати, станум телурид, структура, дефекти, електричні властивості.

Стаття постуила до редакції 14.08.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Станум телурид – перспективний напівпровідник для термоелектрики та приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області спектра [1]. SnTe характеризується значною областю гомогенності (~ 1 ат.%), яка повністю зміщена на боці телуру, що обумовлює велику концентрацію носіїв заряду (10^{20} - 10^{21} см⁻³) та р-тип провідності [1-3].

Для потреб мікро- і наноелектроніки не менш важливим є реалізація цілого комплексу властивостей у тонкоплівковому варіанті.

Низька температура плавлення SnTe ($T = 1063$ К), а також незначна його дисоціація на компоненти (Sn, Te₂) і малоімовірність утворення димерів (Sn₂Te₂) при випаровуванні [1, 3], сприяють успішному використанню вакуумних термічних парофазних методів осадження тонкоплівкового конденсату [4].

У роботі проведено комплекс дослідження структури і електричних властивостей тонких плівок станум телуриду, отриманих методом «гарячої стінки». Даний метод забезпечує одержання епітаксійних плівок, які не поступаються, а в ряді випадків і перевищують за своїми електричними властивостями характеристики монокристалів [3].

I. Методика експерименту

Підкладками служили свіжі сколи (111) монокристалів BaF_2 . В якості наважок використовували синтезовані кристали р-SnTe із концентрацією дірок $\sim 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Температури

випарника, стінок камери і підкладок варіювалися у межах $T_B = (720-950)$ К, $T_C = (750-1000)$ К, $T_P = (400-700)$ К, відповідно. 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.

Параметри реальної структури (розміри областей когерентного розсіювання – ОКР) визначали у напрямку дифракційного вектора L_1 і нормально до нього L_2 ; кутові розорієнтації α визначали аналізом розширення дифракційних кривих відбивань (111) і (222) SnTe, отриманих за схемою (n, -m) при (θ -2 θ) та ω -скануванні [9].

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

II. Структура плівок

Технологічні фактори у методі гарячої стінки –

температура осадження (підкладки) T_{Π} , температура випаровування T_B , температура стінок камери T_C , парціальний тиск телуру P_{Te_2} – у значній мірі визначають як структурну досконалість плівок, так і величину відхилення від стехіометричного складу у межах області гомогенності, тобто тип і концентрацію власних дефектів і їх електричні параметри [6].

Підвищення температури осадження у межах $T_{\Pi} = (400-670)$ К веде до значного росту областей когерентного розсіювання (ОКР) (рис. 1, б) і величини блоків мозаїчної структури (рис. 1, в). Кристалграфічна розорієнтація субструктурних елементів при цьому зменшується (рис. 1, в).

Неоднорідна мікродеформація ϵ більш складним чином залежить від T_{Π} (рис. 1, г). Так, спочатку підвищенням температури підкладок $T_{\Pi} = (400-600)$ К зафіксовано її суттєве зменшення (рис. 1, г). Подальше підвищення T_{Π} сприяє тенденції до її

осадження T_{Π} (рис. 1, а-в), пов'язані із зростанням відношення швидкості епітаксійного зародження до швидкості неорієнтованого росту. При цьому значне зменшення пересичення пари в області розміщення підкладок обумовлює інтенсивне гальмування процесів утворення зародків.

Немонотонний характер функціональної залежності $\epsilon = f(T_{\Pi})$ (рис. 1, в) обумовлений, мабуть тим, що при $T_{\Pi} < 600$ К значення нерівноважного конденсату пов'язане із недостатньою рухливістю адсорбованих частинок на підкладці. У той же час при високих температурах все більшу роль відіграє пластична деформація внаслідок дії термічних напруг. Виникнення останніх пов'язане із охолодженням конденсату від температур росту (T_{Π}) до кімнатних і різницею лінійних коефіцієнтів термічного розширення матеріалів підкладки і конденсату.

Виходячи із характеру експериментально

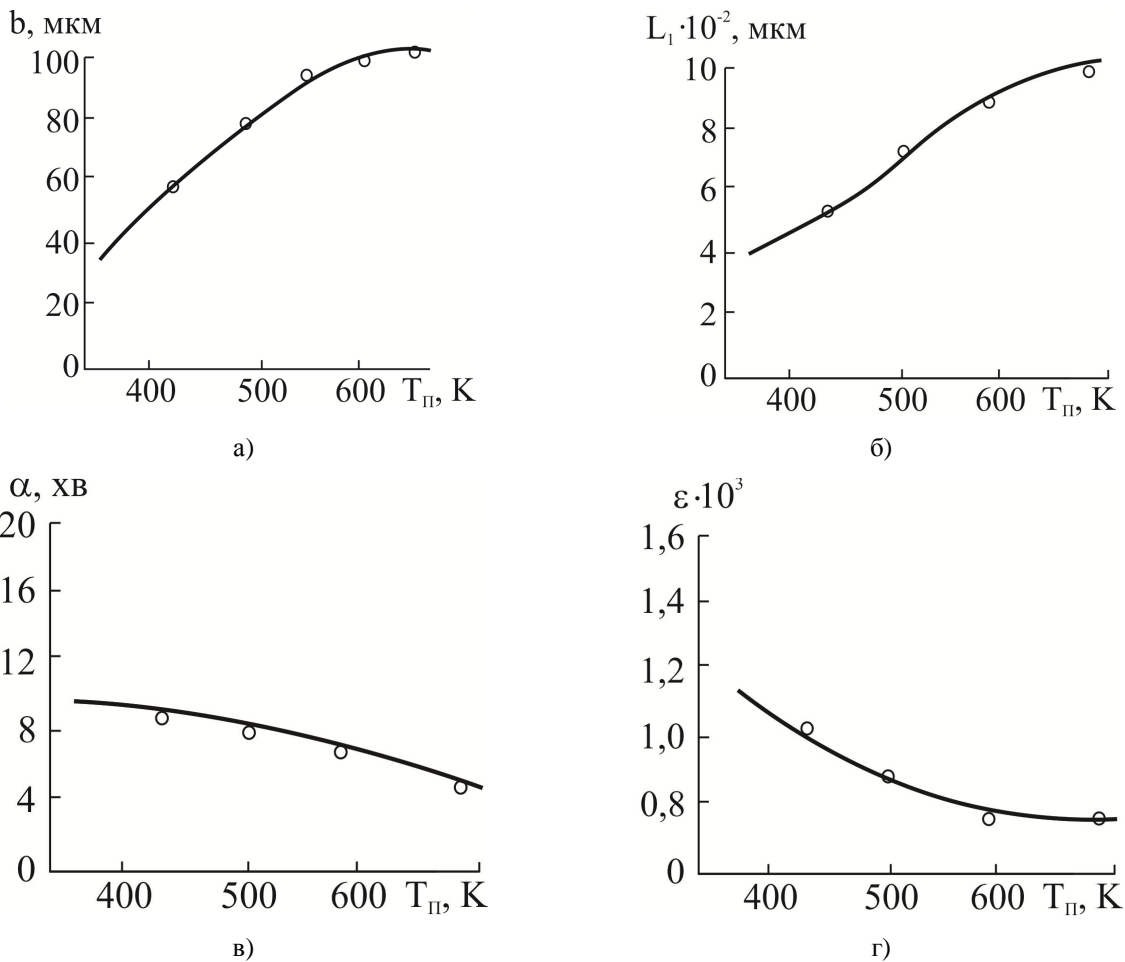


Рис. 1. Залежність середніх лінійних розмірів зерен b (а), областей когерентного розсіювання ОКР у напрямку нормалі до поверхні L_1 (б), мозаїчності α (в) і неоднорідної мікродеформації ϵ (г) епітаксійних плівок SnTe від температури осадження T_{Π} (метод «гарячої стінки», підкладка (111) BaF₂, $T_B = 810$ К, $T_C = 850$ К).

росту.

Спостережувані залежності субструктурних залежностей плівок b , L_1 , α , від температури

виявлених залежностей параметрів субструктури епітаксійних плівок SnTe від температури конденсації T_{Π} , а також результатів топографічних

досліджень, вирисовується наступна картина утворення мозаїчної структури. У процесі конденсації пари елементарні орієнтовані зародки (їх поверхнева густина визначається станом поверхні підкладки і технологічними факторами осадження) утворюють на поверхні підкладки переважаючі місця росту. У процесі розростання субзерна межують між собою і у результаті між ними утворюються міжзеренні межі. Крім того, внаслідок невідповідності лінійних термічних коефіцієнтів розширення підкладки і конденсату

$$(\gamma_{\text{SnTe}}=17,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}, \gamma_{\text{BaF}_2}=18,4 \cdot 10^{-6} \text{K}, \Delta\gamma/\gamma=-4,35 \%)$$

має місце додаткове “роздріблення” елементів субструктури і збільшення їх розорієнтації при охолодженні цього “сендвіча”.

Таким чином мозаїчну структуру епітаксійних плівок SnTe складають елементи трьох масштабів: субзерна першого порядку величини, що співрозмірні із моноблоками підкладки; субзерна третього порядку величини; області когерентного розсіювання. Перші підтверджують про наслідування конденсатом блочної структури підкладки. Утворення ж більш дисперсних субструктурних елементів є результатом конденсаційних і післяконденсаційних процесів, зумовлені “зшиванням” зародків і пластичною деформацією плівок при їх охолодженні від температур осадження до кімнатної.

III. Електричні властивості

При дослідженні епітаксійних плівок станум телуриду встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування (рис. 2, 3). Це пов'язано із повним зміщенням на Т-х-діаграмі SnTe області гомогенності на боці телуру [1, 3, 4]. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 2, крива – 1).

Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах осадження ($T_{\text{II}} = 570 \text{ K}$) мають мінімальне значення концентрації дірок ($\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду ($0,1 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при 300 K) (рис. 2, крива – 2). Підвищення температури осадження приводить до початкового зростання холлівської рухливості (рис. 2 – крива 2). Слід відмітити, що таке зростання рухливості пов'язане із покращенням структурної досконалості зразків. Деяке зменшення холлівської рухливості носіїв при $T_{\text{II}} > 570 \text{ K}$ (рис. 2 – крива 2) важко пояснити концентраційною залежністю. Найбільш імовірно причиною спостережуваного зменшення значення рухливості є погіршення структурної досконалості тонких плівок внаслідок переважання процесів ревіпарування.

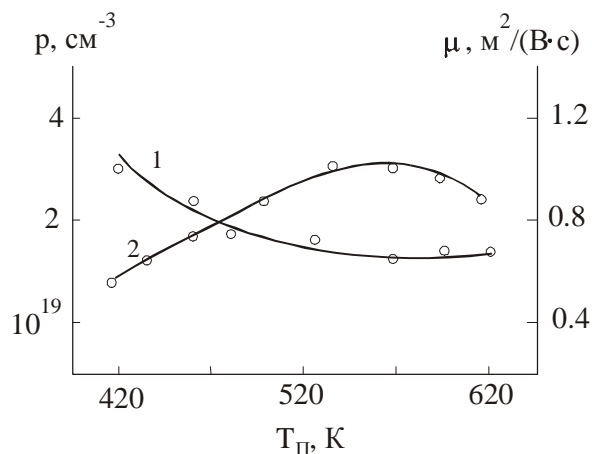


Рис. 2. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок станум телуриду від температури осадження T_{II} (метод – гарячі стінки, температура випаровування $T_{\text{B}} = 810 \text{ K}$, температура стінок $T_{\text{C}} = 840 \text{ K}$, підкладки – сколи (111) BaF_2).

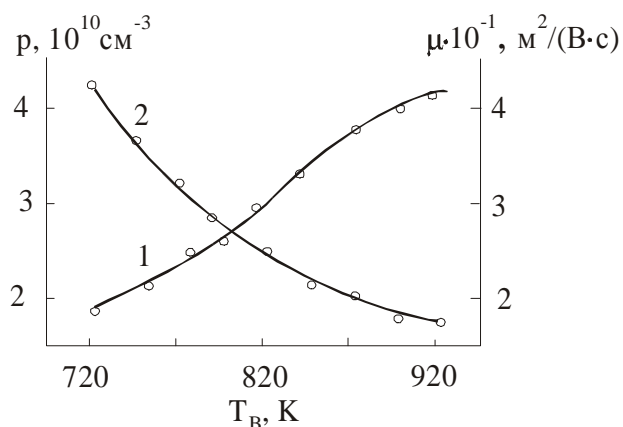


Рис. 3. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок станум телуриду від температури випаровування T_{B} (метод – гаряча стінка, температура осадження $T_{\text{II}} = 610 \text{ K}$, підкладки – сколи (111) BaF_2).

Підвищення температури випаровування наважки $T_{\text{B}} = (710-898) \text{ K}$ при постійній температурі осадження $T_{\text{II}} = 610 \text{ K}$ приводить до збільшення концентрації дірок (рис. 3 – крива 1). Це зв'язано із збільшенням парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при підвищенні температури згідно Р-Т-проекції діаграми стану системи Sn-Te поблизу станум телуриду. Тому з підвищенням температури випаровування T_{B} відбувається збагачення пари легколетючою складовою (телуром) і відповідно зміщення складу плівок станум телуриду на бік халькогену. Деяке зменшення холлівської рухливості дірок з підвищенням температури випаровування (рис. 3, крива – 2) обумовлене, в основному, збільшенням концентрації носіїв заряду (рис. 2 – крива 2).

Тиск стануму при використовуваних температурах випаровування SnTe дуже малий

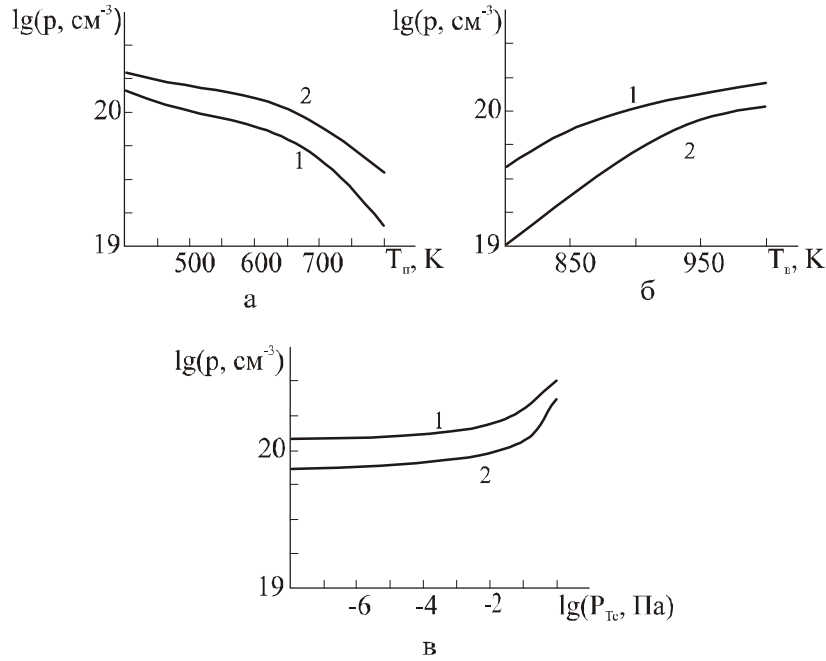


Рис. 4. Залежність концентрації носіїв заряду в епітаксійних плівках р-SnTe від технологічних факторів у методі гарячої стінки:

- а) 1 – $T_B = 920$ К, 2 – $T_B = 970$ К, $P_{Te_2} = 10^{-2}$ Па;
- б) 1 – $T_{II} = 450$ К, 2 – $T_{II} = 650$ К, $P_{Te_2} = 10^{-2}$ Па;
- в) 1 – $T_{II} = 450$ К, 2 – $T_{II} = 650$ К, $T_B = 920$ К.

($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який присутній у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами. Крім того власні дефекти у стануму телуриді зумовлюють тільки р-тип провідності.

Отримані результати досліджень електричних властивостей парофазних конденсатів SnTe у методі «гарячої стінки» добре узгоджуються із кристалохімічною моделлю процесів дефектоутворення (таблиця 1) [2].

У вибраній моделі процесу дефектний стан тонких плівок описується системою кристалохімічних реакцій (таблиця 1) [7]. Тут реакція (I) відповідає за випаровування сполуки при

температурі T_B і враховує її розкладання при переході з твердої фази в пару; реакції (II) і (III) описують рівновагу власних атомних дефектів в тонких плівках при температурі конденсації (утворення вакансій стануму і їх іонізацію відповідно). Рівняння (IV) і (V) описують прояв власної провідності і повної електронейтральності відповідно. Виразимо концентрацію дірок через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск телуру. Згідно (V), з врахуванням (III) і (IV), маємо

$$p = \frac{2 \cdot K_a(T_{II}) \cdot [V_{Sn}^0] + K_i(T_{II})}{p^2} \quad (1)$$

Оскільки $[V_{Sn}^0] = K_{Te_2, v}(T_{II}) \cdot P_{Te_2}^{1/2}$ (рівняння II),

тоді

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції утворення рівноважних атомних дефектів у тонких плівках SnTe при вирощуванні з парової фази.

№ п/п	Реакція	Константа рівноваги	K^{0*} , (см ⁻³ , Па)	ΔH^* , еВ
I	$SnTe^S = Sn^S + \frac{1}{2} Te_2^V$	$K_{SnTe}(T_e) = P_{Te_2}^{1/2}$	$1,75 \cdot 10^7$	1,53
II	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, v}(T_{II}) = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$1,88 \cdot 10^{19}$	-0,38
III	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K_a(T_{II}) = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 \cdot [V_{Sn}^0]^{-1}$	$2,12 \cdot 10^{20}$	0,14
IV	"0" = $e^- + h^+$	$K_i(T_{II}) = n \cdot p$	$3,00 \cdot 10^{44}$	0,63
V	$p = 2[V_{Sn}^{2-}] + n$			

$$p = \frac{2 \cdot K_a(T_{II}) \cdot K_{Te_2,v}(T_{II}) \cdot P_{Te_2}^{1/2}}{p^2} + \frac{K_i(T_{II})}{p} \quad (2)$$

або остаточно

$$p^3 - K_i(T_{II}) \cdot p - 2 \cdot K_a(T_{II}) \cdot K_{Te_2,v}(T_{II}) \cdot P_{Te_2}^{1/2} = 0. \quad (3)$$

Рівняння (3) третього степеня розв'язували методом половинного поділу. Деякі результати залежності концентрації носіїв заряду у тонких плівках SnTe від технологічних факторів, одержані з розрахунків згідно з (3), наведені на рис. 3. Зауважимо: якщо підвищення температури підкладок обумовлює деяке незначне зменшення концентрації дірок, особливо в області $T_{II} > 600$ К (рис. 3, а), то збільшення температури випаровування, як і парціального тиску пари телуру, – зростання концентрації носіїв (рис. 3,б, в). У першому випадку переважають процеси заліковування вакансій у металевій підґратці. Підвищенням ж температури випаровування, як і парціального тиску пари телуру, обумовлюють збільшення концентрації основних носіїв у тонких плівках SnTe. Це пов'язано із збагаченням матеріалу на халькоген, що і є причиною ініціювання процесів дефектоутворення у підґратці металу.

Результати вказаних теоретичних розрахунків (рис. 3) якісно узгоджуються з даними експериментальних досліджень і пояснюють спостережуване зменшення сталої ґратки з ростом концентрації носіїв заряду (рис. 1, 2).

Висновки

1. Проведено дослідження механізмів формування і електричних властивостей парофазних конденсатів, отриманих методом «гарячої стінки» на свіжих сколах кристалічного BaF₂.

2. Показано, що підвищення температури осадження в межах $T_{II} = (400-700)$ К зумовлює покращення основних субструктурних параметрів: розмірів зерен, областей когерентного розсіювання, мозаїчності і неоднорідної мікродеформації.

3. Стабільний р-тип провідності пояснено зміщенням області гомогенності сполук SnTe на боці телура, величина якого визначається температурами осадження і випаровування наважки.

4. Визначено систему кристалохімічних реакцій, що описує дефектний стан тонких плівок станум телуриду, вирощених з парової фази методом «гарячої стінки». Показано, що для плівок переважаючим механізмом є утворення двозарядних вакансій стануму акцепторного типу V_{Sn}^{2-} .

Автор висловлює вдячність доц. Никирую Л.І. за постановку задач дослідження, професору Фрейку Д.М. за обговорення результатів дослідження.

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.Kh. Abrykosov, L.E. Shelymova. Poluprovodnykovye materyaly na osnove soedynenyu A4V6 (Nauka, Moskva, 1975).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freyik, V.V. Prokopiv. Teluryd olova. Fyzyko-khimichni vlastyvoli (Play, Ivano-Frankivs'k, 2002).
- [3] D.M. Freyik, M.A. Halushchak, L.Y. Mezhylovskaya, Fyzyka y tekhnolohyya poluprovodnykovykh plenok (Vyshcha shkola, L'viv, 1988).
- [4] D.M. Freyik, A.P. Shpak, I.I. Chav"yak, Yu.A. Kunyts'kyu, Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi 7(4), 1089 (2009).
- [5] D.M. Freyik, Ya.P. Salyu, O.M. Voznyak y dr. UFZh 36(3), 419-421 (1991).
- [6] D.M. Freyik, V.V. Prokopiv, M.O. Halushchak, M.V. Pyts, H.D. Mateyik, Krystalokhimiya i termodynamika atomnykh defektiv u spolukakh AIVBVI. (Play, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [7] F. Kreher Khymyya nesovershennykh kristallov (Myr, Moskva, 1969).

I.I. Chaviyak

The Influence of Technology Modes on “Hot Wall” Method on Structure and Electrical Properties of SnTe Films

*Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The results of complex studies of the structure and electrical properties of vapor-phase condensation of SnTe, deposited in the method of "hot wall" on fresh chips of (111) single crystals of BaF₂ by various technological factors. The stable p-type conductivity condensates explained by displacement of homogeneity SnTe compound on the side of Tellurium, the value of which depends on the conditions for obtaining.

Keywords: vapor-phase condensates Tin Telluride, structure, defects, electrical properties.