

ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИЕ НА ИНТЕРФЕЙСЕ “ПЛЕНКА $Cd_xPb_{1-x}S$ – ПОДЛОЖКА”

Поздин А.В.¹, Маскаева Л.Н.^{1,2}

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия
andrej.pozdin@yandex.ru

Аннотация. Химическим осаждением на подложках из ситалла, кремния (111), предметного стекла, стекло+ИТО, плавленного кварца и пористого стекла синтезированы пленки $CdPbS$. Результаты расчетов величины механических напряжений на интерфейсе “пленка–подложка” показали, что пленки подвергаются механическим напряжениям сжатия.

Ключевые слова: тонкие пленки, механические напряжения, химическое осаждение, твердые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$.

ASSESSMENT OF MECHANICAL STRESSES THAT OCCUR ON THE INTERFACE “ $CdPbS$ FILM – SUBSTRATE”

Pozdin A. V.¹, Maskaeva L.N.^{1,2}

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Yekaterinburg, Russia

²Chemistry and Combustion Process Department. Ural State Fire Service Institute of
Emergency Ministry of Russia, Yekaterinburg, Russia

Abstract. $CdPbS$ films were synthesized by chemical deposition on substrates made of sitall, silicon (111), slide glass, glass+ITO, fused quartz, and porous glass. Results of calculations of mechanical stresses on the film-substrate interface” it was shown that the films are subjected to mechanical compression stresses.

Key words thin films, mechanical stresses, chemical deposition, solid solutions $Cd_xPb_{1-x}S$.

Введение

Длительное время не ослабевают интерес к трехкомпонентным пленкам на основе полупроводниковых соединений $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{IV}-B^{VI}$, расширяющих возможность модификации структурных, полупроводниковых и

функциональных свойств бинарных халькогенидов металлов. К одним из наиболее востребованных тонкопленочных соединений можно отнести твердые растворы замещения в системе PbS-CdS, поскольку, варьируя содержание кадмия в структуре сульфида свинца, возникает возможность влиять на ширину запрещенной зоны материала в пределах 0.41–2.42 эВ, а также на его основные электрофизические свойства. Это позволяет значительно расширить области практического использования твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ [1-5].

С развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров в оптико- и наноэлектронике актуальной становится проблема стабильности тонких пленок на подложках различной природы. В процессе роста в тонких пленках развиваются сильные напряжения, обусловленные различием характеристик пленки и подложки (постоянных кристаллических решеток, модулей упругости, коэффициентов термического расширения). Под действием приложенных напряжений пленка и подложка испытывают различные степени деформации, однако, поскольку они жестко связаны друг с другом, пленка (поскольку существенно тоньше подложки) сжимается или растягивается, чтобы соответствовать размеру подложки [6].

Наибольший интерес представляет работа [7], в которой впервые рассчитаны внутренние механические напряжения сжатия, вызванные различием коэффициентов термического расширения пленки ZnSe и сапфировой подложки, которые зависят от толщины осажденного слоя, и достигают для толщины слоя ~1040 нм величины -30.62 кН/м^2 . Для достижения равновесного состояния система «пленка – подложка» происходит изгиб подложки, приводящий, например к растрескиванию поверхности бинарной пленки селенида цинка.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в оценке механических напряжений $\sigma_{\Delta\alpha}$, возникающих в двухслойной структуре «пленка CdPbS – подложка».

Методика эксперимента

Тонкопленочные соединения CdPbS синтезировали методом химического осаждения [5] из цитратно-аммиачной реакционной смеси при фиксированных концентрациях ацетата свинца 0.04 моль/л и хлорида кадмия 0.06 моль/л и тиомочевины 0.6 моль/л. В качестве подложек при осаждении пленок использовали как проводящие материалы, так и диэлектрические. Среди первых использовался ориентированный монокристаллический кремний (111), а также нанесенный на стекло проводящий слой ITO толщиной 100 нм, имеющий состав

$(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$. Из диэлектрических материалов в качестве подложек использовали ситалл марки СТ-50-1, а также плавный кварц и предметное стекло. Предварительно обезжиренные подложки, закрепленные во фторопластовые держатели, помещали в герметичных реакторах из молибденового стекла, которые погружали в термостате марки ТС-ТБ-10. Синтез пленок осуществляли при температуре 353 К в течение 30 минут.

Толщину полученных пленок определяли с использованием интерференционного микроскопа Линника МИИ-4М. Погрешность измерения составляла 20%.

Результаты и их обсуждения

В связи с развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров в опто- и наноэлектронике актуальной становится проблема стабильности тонких пленок на подложках различной природы. Поскольку в настоящей работе проводился синтез трехкомпонентного соединения – CdPbS на подложки различной природы (ситалл, кремний, стекло, кварц), важной задачей являлась количественная оценка величины упругих напряжений, возникающих на интерфейсе “пленка – подложка”.

Объектом исследования являлись пленки тройных соединений CdPbS, полученные из реакционной смеси, содержащей 0.04 М ацетат свинца, 0.06 М хлорида кадмия, 0.3 М цитрата натрия, 4 М водный раствор аммиака и 0.6 М тиомочевины. Толщина синтезированных тонкопленочных слоев составила ~180-190 нм.

Приближенная оценка механических напряжений $\sigma_{\Delta\alpha}$, возникающих в пленках, рассчитывали по формуле, предложенной в работе [8]

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6 \cdot E_{\text{CdPbS}} \cdot (\alpha_{\text{подл.}} - \alpha_{\text{CdPbS}}) \cdot h_{\text{CdPbS}} \cdot \Delta T}{(1 - \nu_{\text{CdPbS}}) \cdot (3h_{\text{подл.}} - 4h_{\text{CdPbS}})},$$

где E_{CdPbS} – модуль Юнга для твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$; $\alpha_{\text{подл.}}$, α_{CdPbS} – температурные коэффициенты расширения подложки и пленки; ΔT – разность температур; ν_{CdPbS} – коэффициент Пуассона пленки; $h_{\text{подл.}}$, h_{CdPbS} – толщины подложки и пленки, соответственно, при условии $h_{\text{подл.}} \gg h_{\text{CdPbS}}$.

Прежде чем приступить к расчету механических напряжений, возникающих на интерфейсе “пленка – подложка”, необходимо было определить модуль Юнга, температурный коэффициент расширения, коэффициент Пуассона для пленок CdPbS, зная их состав и справочные сведения о необходимых свойствах индивидуальных соединений PbS и CdS. Данные для расчетов обсуждаемых механических напряжений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Температурный коэффициент расширения α и толщина подложки ($h_{\text{подложки}}$), используемые для расчета механических напряжений [9]

Тип подложки	Пористое стекло	Стекло+ИТО	Стекло	Ситалл	Кремний (111)	Кварц
$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	13	9.5	8.3	5.0	2.82	0.56
$h_{\text{подложки}}, \text{мм}$	1	1 + 0.0001	1	0.51	0.4	0.31

Справочные сведения для индивидуальных фаз PbS и CdS представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства пленок PbS, CdS: температурный коэффициент расширения α , модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν , используемые для расчета механических напряжений [6]

Соединение	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$E, \text{ГПа}$	ν
PbS	19	70.2	0.38
CdS	2.5	42	0.28

Результаты теоретических расчетов упругих механических напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения на интерфейсе “пленка твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ – подложка”, приведены в таблице 3. Видно, что значения механических напряжений имеют отрицательный знак, означающий, что трехкомпонентные пленки CdPbS, осажденные на различные подложки, подвергаются механическим напряжениям сжатия.

Таблица 3 – Механические напряжения на интерфейсе “пленка – подложка” $\sigma_{\Delta\alpha}$

Тип подложки	Пористое стекло	Стекло+ИТО	Стекло	Ситалл	Кремний (111)	Кварц
$\sigma_{\Delta\alpha}, \text{кН/м}^2$	-9.32	-	-21.79	-45.6	-87.62	-121.79

Библиографический список

1. Исследование кинетики роста полупроводниковых пленок $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ при химическом осаждении из водного раствора / Р.Д. Мухамедьяров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1739–1744.

2. $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Alloy Nanowires and Heterostructures with Simultaneous Emission in Mid-Infrared and Visible Wavelengths / P.L. Nichols [et. al] // *Ning. Nano Lett.* 2015. Vol. 15. P. 909 – 916.
3. Determination of nitrogen dioxide by thin-film chemical sensors based on $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ / A.E. Bezdetnova [et. al] // *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. P.1256–1262.
4. Preparation and characterization of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ and $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ quantum dots and doped thin films / M. Gugliemi [et. al] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. Vol. 11. P. 229–240.
5. Thickness dependence of $\text{Cd}_{0.825}\text{Pb}_{0.175}\text{S}$ thin film properties / M.A. Barote [et. al] // *Materials letters.* 2012. Vol. 78. P. 113–115.
6. Шугуров А.Р., Панин А.В. Механизмы периодической деформации системы “пленка – подложка” под действием сжимающих напряжений // *Физическая мезомеханика.* 2009. Т.12. № 3. С.23–32.
7. Influence of the Conditions of the Chemical Bath Deposition of Thin ZnSe Films on Their Morphology and Internal Mechanical Stresses / L.N. Maskaeva [et. al] // *Rus. J. of Appl. Chem.* 2018. Vol. 91. No. 9. P. 1529–1538.
8. Касимов Ф.Д. Расчет упругих механических напряжений в неоднородных полупроводниковых структурах / Ф.Д. Касимов, А.Э. Лютфалибекова // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2002. – № 2. – С. 13–14.
9. Marvin J.W. *Handbook of Laser Science and Technology.* CRC Press LLC. 2003. 499 p.