

О.Л. Соколов, В.Ю. Потяк, І.С. Біліна

Особливості формування тонких плівок CdTe на ситалових і скляних підкладках у методі «гарячої стінки»

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

У роботі досліджено умови формування наноструктур CdTe, осаджених на підкладки із скла та ситалу у квазізамкненому об'ємі методом гарячої стінки. Плівки вирощувалися при різних температурних факторах: температури підкладки T_p , випарника T_B , стінок камери T_C . Визначено величину зерен b та швидкість конденсації V в залежності від технологічних факторів отримання.

Ключові слова: кадмій телурид, швидкість конденсації, величина зерна, гаряча стінка.

Стаття постуила до редакції 11.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Зацікавленість у дослідженні кадмій телуриду викликана застосуванням цього матеріалу для виготовлення ряду високоефективних приладів оптоелектроніки та детекторів йонізуючого випромінювання. Зокрема, значна величина ширини забороненої зони CdTe ($E_g=1,6$ eV при 0 K) визначає перспективність його використання у претворювачах сонячної енергії, а висока радіаційна стійкість дозволяє створювати неохолоджуючі детектори X- та γ -випромінювання, що функціонують при кімнатних температурах [1]. Кадмій телурид за своїми фізичними характеристиками і параметрами має ряд переваг у порівнянні з іншими напівпровідниковими сполуками II-VI. До них можна віднести велику

ширину забороненої зони, здатність проявляти обидва типи провідності (n-, p-), низьку концентрація власних носіїв заряду за звичайних умов ($2,0 \cdot 10^{-16}$ см⁻³ при 300 K), низький коефіцієнт поглинання світла в ІЧ-області спектру, високу стійкість до хімічних реагентів та вологості, порівняно високу рухливість носіїв заряду та не дуже жорсткі умови синтезу [2]. Все це зумовлює також значне зацікавлення тонкоплівковими сполуками на основі CdTe.

Для отримання наноструктур сполук IV-VI широко використовуються парофазні вакуумні технології, серед яких особливу увагу привертає конденсація пари у квазізамкненому об'ємі [3]. На сьогодні існує значна кількість методів одержання тонких плівок і наноструктур CdTe, серед яких особливе місце займає метод гарячої стінки [4-5].

Таблиця 1

Технологічні параметри наплення плівок CdTe на підкладки із скла та ситалу методом гарячої стінки

№ зразка	Тем-тура підкладки $T_p, ^\circ\text{C}$	Тем-тура випарника $T_B, ^\circ\text{C}$	Тем-тура стінки $T_C, ^\circ\text{C}$	Час осадження $t, \text{хв}$	Скло			Ситал		
					Товщина плівок $d, \text{мкм}$	Швид-сть осадження $V, \text{мкм/хв}$	Вел-на зерен $b, \text{мкм}$	Товщ-на плівок $d, \text{мкм}$	Швид-сть осадження $V, \text{мкм/хв}$	Вел-на зерен $b, \text{мкм}$
12	250	500	550	5	—	—	1,8	—	—	1,6
13	250	500	550	1	0,351	0,351	0,9	0,432	0,43	0,9
14	250	500	550	0.5	0,021	0,432	0,5	0,135	0,27	0,5
15	250	500	550	0.3	0,008	0,027	0,1	0,008	0,03	0,2
17	250	450	500	1	0,284	0,284	0,24	0,189	0,19	0,2
23	250	400	450	1	0,243	0,243	0,2	0,135	0,13	0,2
25	150	450	500	1	0,054	0,054	0,4	0,013	0,01	0,4
26	200	450	500	1	0,243	0,243	0,4	0,027	0,03	0,2
27	250	450	500	1	0,270	0,270	0,2	0,216	0,22	0,2

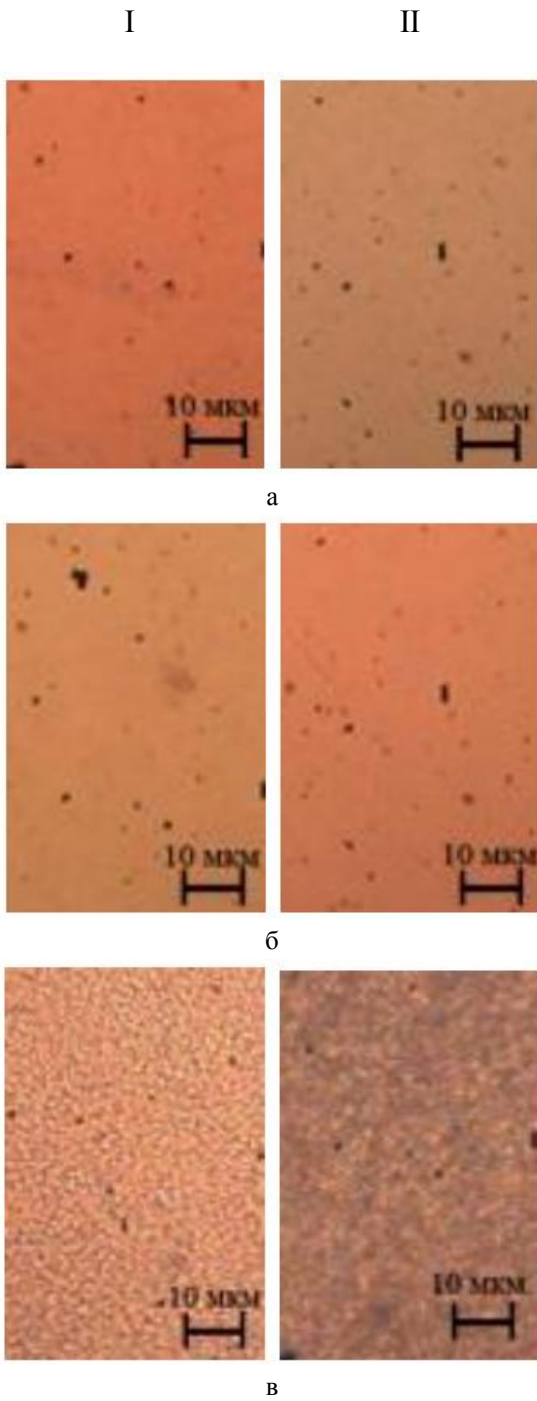


Рис.1. Морфологія поверхні плівок CdTe, осаджених методом гарячої стінки на підкладках із скла(I) та ситалу(II) при різних температурах випарника T_v , °C: 400 (а), 450 (б), 500 (в); $T_{II}=250$ °C, $T_c=T_v+50$ °C, $t_{II}=1$ хв.

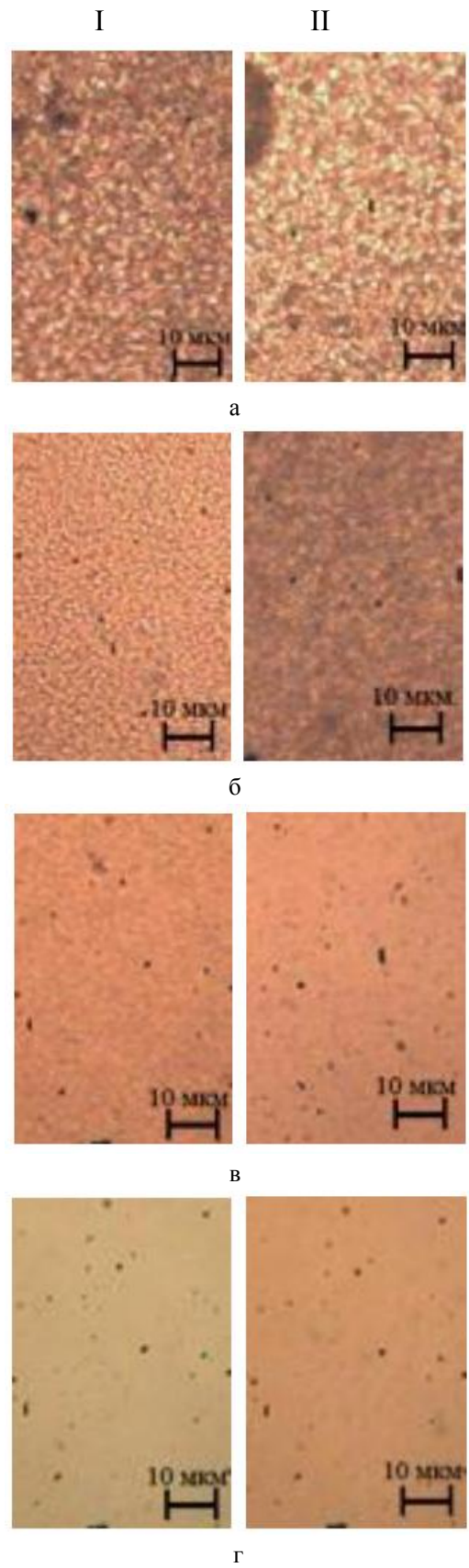


Рис.2. Морфологія поверхні плівок CdTe, осаджених методом гарячої стінки на підкладках із скла(I) та ситалу(II) при різному часі осадження t_{II} , хв: 5 (а), 1 (б), 0,5 (в), 0,3 (г); $T_v=500$ °C, $T_c=550$ °C, $T_{II}=250$ °C.

Однак властивості плівок кадмій халькогенідів, отриманих відзначеними способами, на цей час досліджені недостатньо, що гальмує процес їх практичного використання у реальних приладах та їх елементах.

У даній роботі представлено результати досліджень особливостей конденсації кадмій телуриду на підкладки із скла та ситалу при різних технологічних параметрах (температура підкладки, температура випарника, температура стінокамери, час напilenня).

I. Методика експерименту

Плівкові наноструктури CdTe отримували з парової фази за допомогою методу гарячої стінки. Процес напilenня відбувався на підкладках із скла та ситалу. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах $T_B = (400 - 500)^\circ\text{C}$. Цей інтервал температур був вибраний тому, що у цій області температур CdTe випаровується конгруентно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [6-9]. Температура стінки камери T_C підтримувалась на 50 К вище температури випарника T_B . Температуру осадження на підкладки змінювали в інтервалі $T_{II} = (150 - 250)^\circ\text{C}$. Товщину конденсату задавали часом осадження $t = (0,3-5)$ хв. у межах $(0,008-0,45)$ мкм (табл. 1). Товщину отриманих плівок визначали оптичним методом (за

інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання).

II. Результати дослідження

Особливістю методу гарячої стінки є вирощування плівки в умовах, максимально наближених до рівноважних. Вони забезпечуються квазізамкненим простором, у якому осаджується пара, та підбором трьох температурних факторів (температура випарника T_B , температура стінки T_C , температура підкладки T_{II}), що забезпечують постійний градієнт температури в ростовому реакторі. Значення цих параметрів було вибрано і оптимізовано на основі літературних [5,10] та отриманих нами експериментальних даних.

Морфологію поверхні плівок CdTe в залежності від умов вирощування показано на рис. 1,2. Видно, що розмір і розміщення зерен по поверхні є рівномірними. Залежності швидкості конденсації V та розміру зерен b плівок CdTe, отриманих методом гарячої стінки від технологічних факторів представлені на рис. 3-4. Ми отримали досить суперечливий результат, коли із збільшенням температури осадження T_{II} швидкість конденсації починала зростати як для випадку підкладки із ситалу, так і для випадку підкладки із скла (рис. 3 - а). Із збільшенням температури випарника та часу осадження швидкість конденсації зростала (рис.3- б,в)

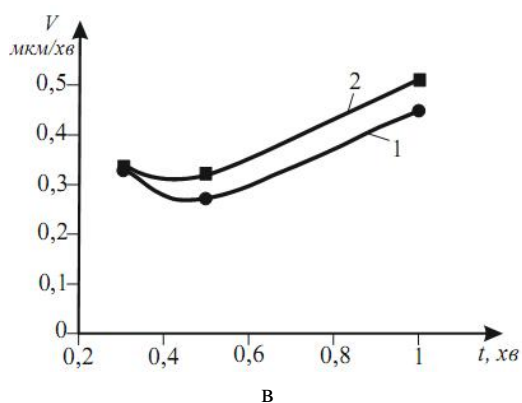
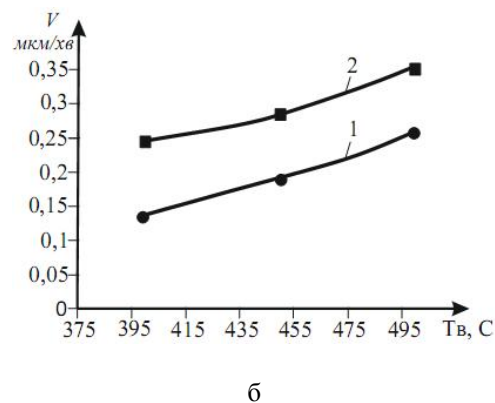
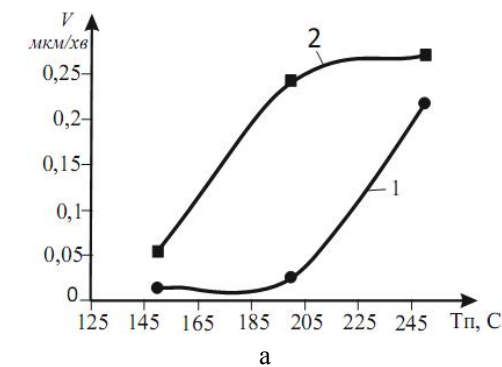


Рис. 3 Залежність швидкості осадження плівок CdTe на підкладках із ситалу (1) та скла (2) від: а – температури осадження T_{II} ($T_B = 450^\circ\text{C}$, $T_C = 500^\circ\text{C}$, $t = 1$ хв); б – температури випарника T_B ($T_{II} = 250^\circ\text{C}$, $T_C = T_B + 50^\circ\text{C}$, $t = 1$ хв); в – часу осадження ($T_B = 500^\circ\text{C}$, $T_C = 550^\circ\text{C}$, $T_{II} = 250^\circ\text{C}$)

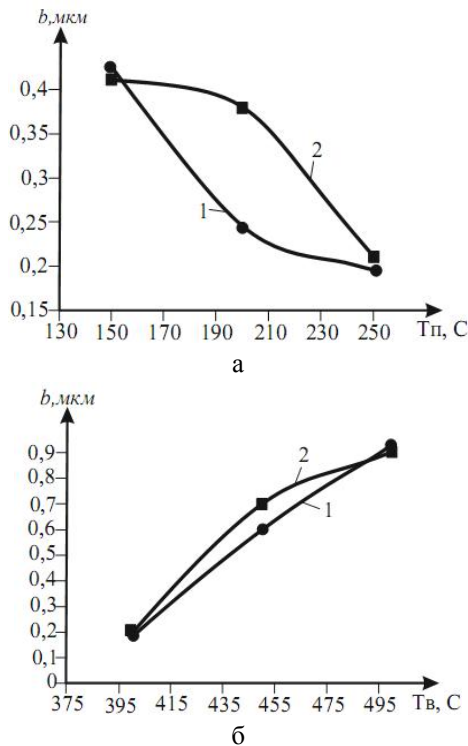


Рис. 4. Залежність величини зерен у плівках CdTe на підкладках із ситалу (1) та скла (2) від: а – температури осадження T_p ($T_v = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ хв}$); б – температури випарника T_v ($T_p = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = T_v + 50\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ хв}$); в – часу осадження ($T_v = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 550\text{ }^\circ\text{C}$, $T_p = 250\text{ }^\circ\text{C}$)

Таблиця 2

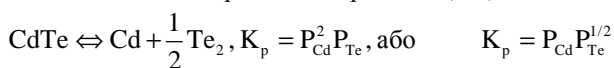
Значення констант рівноваги реакції $\text{CdTe} \leftrightarrow \text{Cd} + 1/2\text{Te}_2$

Константа	Числове значення $\lg(K_p)$	Література
$K_p = P_{\text{Cd}}^2 P_{\text{Te}}$	$- 29587/T + 19,047$	[1]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 36202/T + 24,958$	[2]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 15314,2/T + 10,0877$	[7-8]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 34609/T + 22,659$	[9]

Що стосується розміру зерен, то тут ми отримали прогнозований результат. Із збільшенням температури осадження T_p , за незмінної температури випарника T_v , розміри зерен зменшуються від 0,4 до 0,2 μm як для випадку підкладки із ситалу (рис.4 – а,1), так і для підкладки із скла (рис.4 – а,2). Бачимо, що із збільшенням часу осадження t , а також із збільшенням температури випарника T_v розмір зерен b плавно збільшується від 0,2 до 0,9 μm (рис. 4 – б,в).

Ш. Обговорення отриманих результатів

Процеси формування парофазних конденсатів визначаються як технологічними факторами (температури випаровування та конденсації, рід підкладки), так і складом пари в зоні осадження [5]. Парціальні тиски компонент Cd і Te_2 зв'язані між собою константою рівноваги реакції (КР):



Температурні залежності констант рівноваги КР за даними різних авторів наведені у таблиці 2. Таким

чином, можна стверджувати, що меншим температурам випарування відповідає більш стехіометричний склад пари [10].

У роботі [5] з використанням теорії перенесення, враховуючи можливість існування конвекційних і дифузійних складових, розраховано потоки компонент під час випаровування у квазізамкненому об'ємі залежно від температур підкладки та випаровування стехіометричного CdTe та із різним співвідношенням компонент у сполучі. Використовуючи розраховані значення потоків безпосередньо біля підкладки, отримано залежності потоків адсорбції і десорбції компонент CdTe та швидкості росту плівки від технологічних параметрів їх одержання. Показано, що процеси перенесення суттєво змінюють значення потоків компонент у паровій фазі та впливають на швидкості росту плівок.

Отримані нами закономірності зміни досліджуваних параметрів (d , b , V) від технологічних факторів (T_p , T_v , T_c , t) (рис. 3-рис. 4) безпосередньо пов'язані із конденсаційними процесами пари.

Зокрема збільшення швидкості конденсації V

(рис.3 – б) та величини зерен b (рис.4 – б) із підвищенням температури випаровування T_B зумовлені зростанням парціальних тисків пари як сполуки, так і окремих його компонент у зоні конденсації. Спостережувані протилежні зміни величини зерен b при підвищенні температури осадження T_{II} (рис. 4 - а) можна пов'язати із посиленням процесів ревіпарування компонентів із поверхні конденсату. Так, зокрема, на початковій стадії конденсації, ріст плівок відбувається у два етапи. На першому – утворюється шар адатомів. При досягненні критичної концентрації з двовимірного шару адатомів виникає ансамбль тривимірних зародків твердої фази. В результаті утворення нової фази концентрація адатомів зменшується і зародкоутворення призупиняється. Але від джерела продовжує поступати пара, внаслідок чого концентрація адатомів на підкладці знову починає зростати. В момент коли концентрація знову досягне критичної, відбувається вторинне зародкоутворення. Збільшення зворотніх десорбційних потоків пари компонентів сполуки із поверхні конденсату при підвищенні температури підкладок веде до збіднення постачання атомів і молекул для формування зародків і погіршення структури плівок в цілому.

Висновки

1. Методом гарячої стінки отримано наноструктури CdTe на підкладках із ситалу та скла при різних технологічних факторах: температура випарника $T_B = (400-500)^\circ\text{C}$, температура осадження $T_{II} = (150-250)^\circ\text{C}$, температура стінок $T_C = (450-550)^\circ\text{C}$, час осадження $t = (0,3-5)$ хв.

2. Визначено залежності величини зерен та швидкості конденсації від технологічних факторів їх вирощування.

3. Показано, що отримані експериментальні результати можна пояснити особливостями випаровування наважки сполуки та адсорбційно-десорбційними процесами в зоні конденсації.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження.

Робота виконана у рамках наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006768).

Соколов О.Л. – старший науковий співробітник;

Потяк В.Ю. – аспірант;

Біліна І.С. – студент фізико-технічного факультету.

- [1] С.А. Медведев. *Физика и химия соединений $A^II B^VI$* / С.А. Медведев. Мир, М. 624 с. (1970).
- [2] D. Nobel. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Phil. Res. Repts.*, **14**, pp. 361-492 (1959).
- [3] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа. Львів. 152 с. (1988).
- [4] S.O. Ferreira, F.F. Leal, T.E. de Faria, J.E. de Oliveira, P. Motisuke, E. Abramof. Characterization of CdTe Thin Films Grown on Glass by Hot Wall Epitaxy // *Brazilian Journal of Physics*, **36** (2A), 317 (2006).
- [5] В. Косяк, А. Опанасюк. Явища перенесення та осадження у разі одержання плівок CdTe методом квазізамкненого об'єму // *Вісник Львів. Ун-ту. Серія фізична*. (41), сс. 117-124. (2008).
- [6] А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов* // Изд-во АН СССР, М. (1961).
- [7] J.H. Greenberg. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, (47), pp. 196-238 (2003).
- [8] J.H. Greenberg. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth // *Journal of Crystal Growth*. (197), pp. 406-412 (1999).
- [9] Ching-Hua Su, Sha Yi-Gao, S.L. Lehoczky Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport // *Journal of Crystal Growth*, **183**, pp. 519-524 (1998).
- [10] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нурдин, И.П. Калинин. Влияние резко неравновесных условий на стехиометрию состава слоя теллурида кадмия, конденсируемого из паровой фазы // *ФТП*, **37**, В. 6. сс. 641-643 (2003).

O.L. Sokolov, V.Yu. Potyak, I.S. Bylina

Peculiarities CdTe Thin Films Formation on Sytal and Glass Substrates by the Method of "Hot Wall"

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

In this work studied formation of nanostructures CdTe, deposited on glass and sytal substrates in quasilooped bulk by the method of "hot wall". Films grown at different temperature factors: substrate temperature T_p , evaporator TV, chamber walls TS. Obtained grains size b and condensation speed V based on a technological factors.

Key words: cadmium telluride, condensation speed, grain size, hot wall.