

М.М. Іващенко<sup>1</sup>, А.С. Опанасюк<sup>1</sup>, С.М. Данильченко<sup>2</sup>,  
Т.Г. Калініченко<sup>2</sup>, В.Л. Перевертайло<sup>3</sup>

## Структурні та субструктурні характеристики тонких плівки селеніду кадмію

<sup>1</sup> Сумський державний університет, вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна

<sup>2</sup> Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, м. Суми, 40030, Україна

<sup>3</sup> НДІ мікроприладів НТК «Інститут монокристалів» НАН України, вул. Північно-Сирецька, 3,  
м. Київ, 04136, Україна, e-mail: [m\\_ivashchenko@ukr.net](mailto:m_ivashchenko@ukr.net)

В роботі проведено комплексне дослідження структурних та субструктурних характеристик плівок CdSe, отриманих методом термічного випарування у квазізамкненому об'ємі. Вивчення структури шарів проводилось методом рентгенодифракційного аналізу та растрової електронної мікроскопії. Дослідження дозволили визначити фазовий склад, період кристалічної ґратки, розмір кристалітів та областей когерентного розсіювання, рівень мікродеформацій плівок, отриманих при різних температурах конденсації. Встановлені оптимальні умови нанесення однорідних однофазних плівок стехіометричного складу.

**Ключові слова:** селенід кадмію, квазізамкнутий об'єм, рентгенодифракційний аналіз, фазовий склад, період ґратки, розмір областей когерентного розсіювання, мікронапруження.

*Стаття постуила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

### Вступ

Селенід кадмію є перспективним матеріалом для виготовлення поглинаючих шарів сонячних перетворювачів, фотодетекторів, світлодіодів, електролюмінесцентних приладів [1-2]. Особливу увагу останнім часом шари CdSe привертають також як одна з складових гетеропереходу *p-ZnTe-n-CdSe*, границя розділу якого близька до ідеальної. Такі гетеропереходи зокрема можуть бути використані у інтегральних детекторах іонізуючих випромінювань [3].

У більшості випадків до структури тонких плівок сполук  $A_2B_6$ , придатних для використання у різноманітних приладах, ставлять жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру зерен з низьким рівнем мікро- і макронапружень, дефектів пакування, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. Однак велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних та електрофізичних властивостей плівок халькогенідів свідчить про те, що їм властиві специфічні особливості, запобігання або усунення яких є складною технологічною проблемою. Такі конденсації часто є двофазними, в них співіснують дві поліморфні модифікації з'єднання – сфалерит та вюртцит, вони мають шарувату морфологію кристалічних зерен, високу концентрацію двійників та дефектів пакування, високий рівень макро- та

мікродеформацій тощо [4]. Ці структурні та субструктурні особливості плівок у кінцевому підсумку визначають їх оптичні та електрофізичні властивості, часову стабільність.

Для отримання тонких шарів селеніду кадмію застосовують велику кількість різних методів: електроосадження, височастотне катодне розпилення, імпульсне лазерне та термічне випарування, випарування в квазізамкненому об'ємі (КЗО) та ін [5-7]. Останній метод підтвердив свою перспективність при нанесенні сполук групи  $A_2B_6$ . Разом з тим структурні та субструктурні особливості шарів CdSe, отриманих методом КЗО та їх залежність від фізико-технологічних умов нанесення плівок вивчені недостатньо. Це і обумовило мету дослідження.

### I. Методики отримання та дослідження плівок

Тонкі плівки CdSe конденсували на очищені скляні підкладки у вакуумній установці ВУП-5М. При конденсації плівок використовувався стехіометричний порошок халькогеніду. Вихідна шихта CdSe мала гексагональну структуру (вюртцит). Температура випарника при нанесенні плівок становила  $T_e = 1023$  К. Температура підкладки змінювалась в діапазоні  $T_s = 373-873$  К. Час

нанесення плівок складав  $t = 10$  хв.

Морфологія поверхні плівок досліджувалася методами оптичної (МІМ-6) та растрової мікроскопії (РЕММА-102). Середній розмір зерен ( $d$ ) в шарах знаходився методом Джефріса за формулою  $d = k\sqrt{S/M^2n}$ , де  $k$  – коефіцієнт форми зерна;  $S$  – площа ділянки на мікрознімку;  $M$  – збільшення;  $n$  – число зерен на вибраній ділянці.

Структурні дослідження плівок були виконані на рентгенодифрактометрі ДРОН-4-07 у Ni-фільтрованому  $K_\alpha$  випромінюванні мідного анода. Знімання проводилось у діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $80^\circ$ , де  $2\theta$  – брегівський кут. При дослідженні використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано.

Прецизійне визначення періоду кристалічної ґратки матеріалу здійснювалося по положенню  $K_{\alpha 1}$  складової рентгенівських ліній. Крім того, стала ґратки халькогеніду розраховувалася за допомогою екстраполяційного методу Нельсона - Рілі [8-9]. Для апроксимації точок використовувався метод найменших квадратів. Розділення  $K_\alpha$  дублету проводилося методом Речінгера з використанням пакету прикладних програм DIFWIN, що додаються

до ДРОН 4-07.

Результати рентгенодифрактометричних досліджень були також використані для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) та рівня мікродеформацій у плівках за напівшириною ліній [9]. Для розділення дифракційного розширення, обумовленого фізичними ( $b$ ) та інструментальними ( $b$ ) ефектами використані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гаусом. Для врахування внеску в розмиття рентгенівської лінії інструментального ефекту, вимірювалася ширина  $b$  відповідних відбивань еталону. В якості еталону використана відпалена шихта селеніду кадмію.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

В результаті досліджень встановлено, що ріст плівок CdSe відбувається аналогічно росту плівок інших халькогенідів [10]. При низьких температурах підкладки ( $T_s < 573$  К) плівки були дрібнокристалічними з розміром зерна, що не перевищував  $d = (0,3 - 1)$  мкм (рис. 1 а, б).

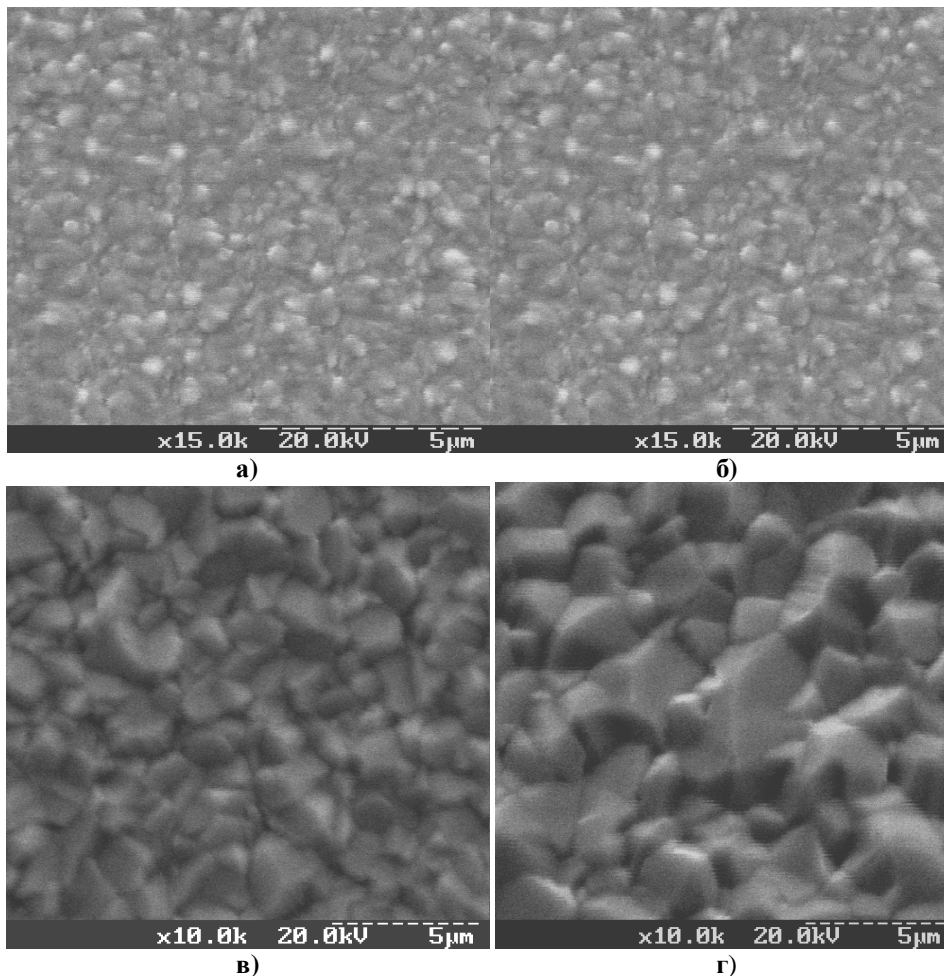
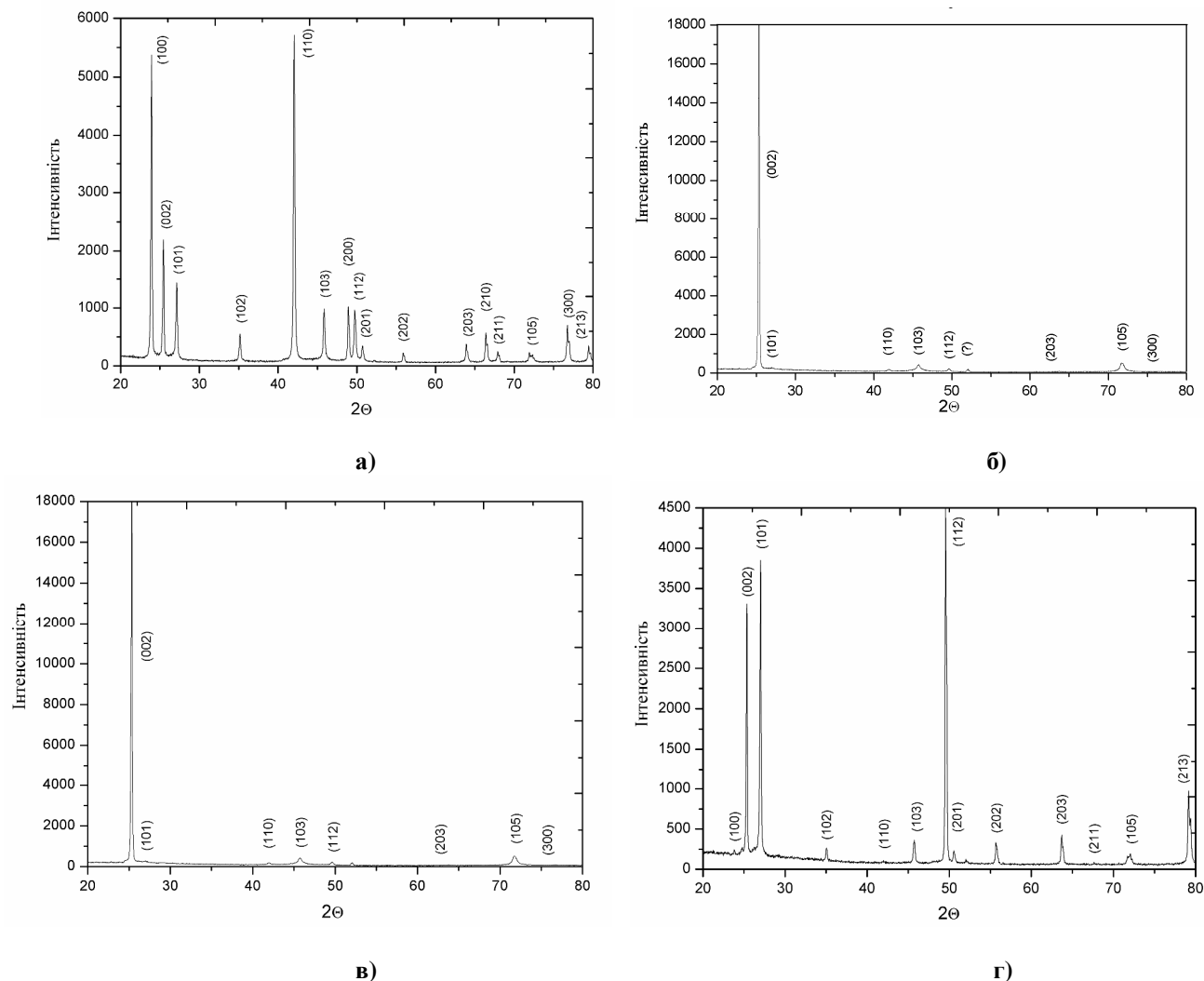


Рис. 1. Мікроструктура поверхні плівок CdSe. Температура підкладки, К:  $T_s = 373$  (а); 573 (б); 773 (в); 873 (г).

Особливості структури у цьому температурному інтервалі визначалися пошаровим механізмом росту конденсатів. При підвищенні  $T_s$  механізм росту змінювався і шари починали рости за стовбчастим механізмом. Це призводило до швидкого збільшення розмірів кристалітів як при підвищенні температури

конденсації, так і при збільшенні товщини шарів (рис.1 в, г). Плівки, отримані при  $T_s = 773 - 873$  К, мали розміри кристалітів, що перевищували 3-5 мкм ( $l \sim 10$  мкм). Кристаліти у таких плівках мали яскраво виражене огранювання.



**Рис. 2.** Дифрактограми від плівок CdSe отриманих при різних фізико-технологічних режимах конденсації: шихта (а);  $T_s = 373$  К (б); 573 К (в); 773 К (г).

Дифрактограми від плівок селеніду кадмію, отриманих при різних температурах підкладки, представлені на рис. 2. Приклади ідентифікації дифракційних ліній наведені у таблиці 1. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбиття від площин (002), (101), (110), (103), (112), (203), (105), (300), (213) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (002), (112) або (110). Це свідчить про існування текстури росту, вісь якої змінюється при зміні режимів отримання плівок. На кутах  $\sim 52^\circ$  в деяких випадках реєструвалася лінія малої інтенсивності невідомого походження

Необхідно відмітити, що виявлення кубічної фази у плівках CdSe ускладнене у зв'язку з тим, що всі

найбільш інтенсивні лінії сфалериту та вюрцити співпадають. Однак, у низькотемпературних конденсатах ( $T_s = 373-473$  К) на межі чутливості приладу виявлялися лінії (400) та (331) кубічної фази, інтенсивність яких за довідником [11] не перевищує 4%. Це свідчить про те що низькотемпературні конденсати все ж є двофазними. У високотемпературних конденсатах CdSe ( $T_s > 473$  К) виявляється тільки вюрцитна фаза.

Період кристалічної ґратки з'єднань  $A_2B_6$  є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення та ін., саме тому прецизійне вимірювання сталості кристалічної ґратки дає можливість вивчення цих процесів. Нами проводилося

Таблиця 1

Структурні та субструктурні характеристики плівок CdSe

$T_n$	$hkl$	$2Q$	$1/2$	$2/I$	$a$	$a_c$	$c$	$c_c$	$L$ , нм		$e \cdot 10^{-3}$	
$K$		град			нм	нм	нм	нм	Апроксимація		Апроксимація	
									Гауса	Коші	Гауса	Коші
37 3	100	23,84	$\infty$	0	0,43056	0,43033	0,70440	0,70303	48,14	45,3	0,8	0,85
	002	25,31	0	$\infty$	0,42988		0,70328		53,96	50,24	0,71	0,77
	101	26,99	3,57	0,28	0,43118		0,70541		48,87	45,61	0,79	0,84
	102	35,02	0,89	1,12	0,43055		0,70439		43,67	40,37	0,88	0,95
	110	41,92	$\infty$	0	0,43067		0,70458		24,53	23,24	1,57	1,66
	103	45,66	0,40	2,52	0,43017		0,70376		29,26	27,32	1,32	1,41
	112	49,56	2,68	0,37	0,43078		0,70475		34,95	32,04	1,1	1,20
	201	50,56	14,28	0,07	0,43091		0,70497		42,65	38,36	0,9	1,00
	202	55,72	3,57	0,28	0,43071		0,70464		29,18	26,9	1,32	1,43
	203	63,67	1,59	0,63	0,43064		0,70453		30,16	27,46	1,28	1,40
	105	71,72	0,14	7,00	0,42958		0,70279		18,82	17,61	2,05	2,19
	300	76,79	$\infty$	0	0,42959		0,70281					
	213	79,16	2,78	0,36	0,43076		0,70472		36,63	32,09	1,05	1,2
57 3	100	23,86	$\infty$	0	0,43024	0,43005	0,70387	0,70262				
	002	25,30	0	$\infty$	0,42993		0,70336		60,86	56,19	0,63	0,69
	101	26,97	3,57	0,28	0,43163		0,70615					
	102	35,00	0,89	1,12	0,43074		0,70470					
	110	42,01	$\infty$	0	0,42987		0,70326					
	103	45,72	0,40	2,52	0,42969		0,702970		14,32	13,83	2,69	2,79
	112	49,63	2,68	0,37	0,43020		0,70381					
	203	63,78	1,59	0,63	0,42995		0,70340					
	105	71,72	0,14	7,00	0,42959		0,70282		18,82	17,6	2,05	2,19
	300	76,75	$\infty$	0	0,42982		0,70319					
	213	79,14	2,78	0,36	0,43085		0,70487					
77 3	100	23,80	$\infty$	0	0,43133	0,43061	0,70565	0,70147	88,5	79,57	0,44	0,48
	002	25,32	0	$\infty$	0,42973		0,70304		65,02	59,73	0,59	0,64
	101	26,99	3,57	0,28	0,43122		0,70548		57,72	53,25	0,67	0,72
	102	35,03	0,89	1,12	0,43041		0,70415		56,43	51,08	0,68	0,75
	110	41,93	$\infty$	0	0,43056		0,70440					
	103	45,70	0,40	2,52	0,42987		0,70326		40	36,49	0,96	1,06
	112	49,55	2,68	0,37	0,43084		0,70486		74,35	62,73	0,52	0,61
	201	50,54	14,28	0,07	0,43107		0,70522		40,88	36,91	0,94	1,04
	202	55,68	3,57	0,28	0,43098		0,70508		67,24	56,68	0,57	0,68
	203	63,68	1,59	0,63	0,43053		0,70435		53,44	45,72	0,72	0,84
	211	67,60	24,98	0,04	0,43140		0,70577					
	105	71,89	0,14	7,00	0,42870		0,70135		19,66	18,33	1,96	2,1
	213	79,16	2,78	0,36	0,43074		0,70469		39,81	34,53	0,97	1,12

ренгендифрактометричне визначення періоду ґратки шихти, з якої проводилось випаровування, та плівок CdSe, отриманих при різних режимах конденсації. Стала ґратки матеріалу знаходилась як по положенню  $K_{a1}$  складової лінії усіх найбільш інтенсивних ліній вюрцитної фази (табл.1), так і за допомогою екстраполяційного методу Нельсона – Рілі [8-9].

Розрахунок сталих ґратки  $a$  і  $c$  проводився з використанням наступних співвідношень

$$a = \frac{l}{2 \sin q} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (1)$$

$$c = \frac{l}{2 \sin q} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2)$$

де відношення  $c/a$  вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюрциту  $c/a = 1,633$ .

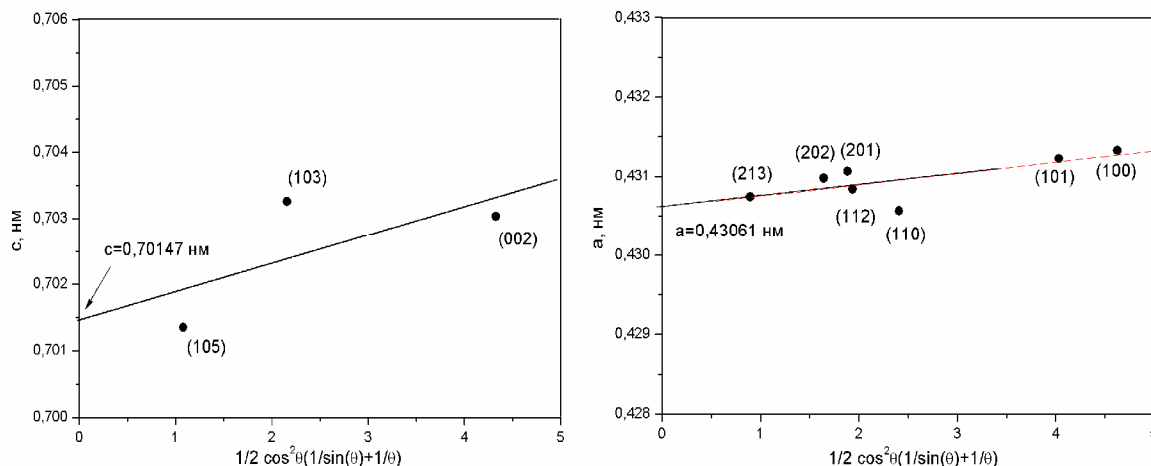


Рис. 3. Прецизійне визначення періоду ґратки селеніду кадмію у плівці за методом Нельсона - Рілі ( $T_s = 773$  К).

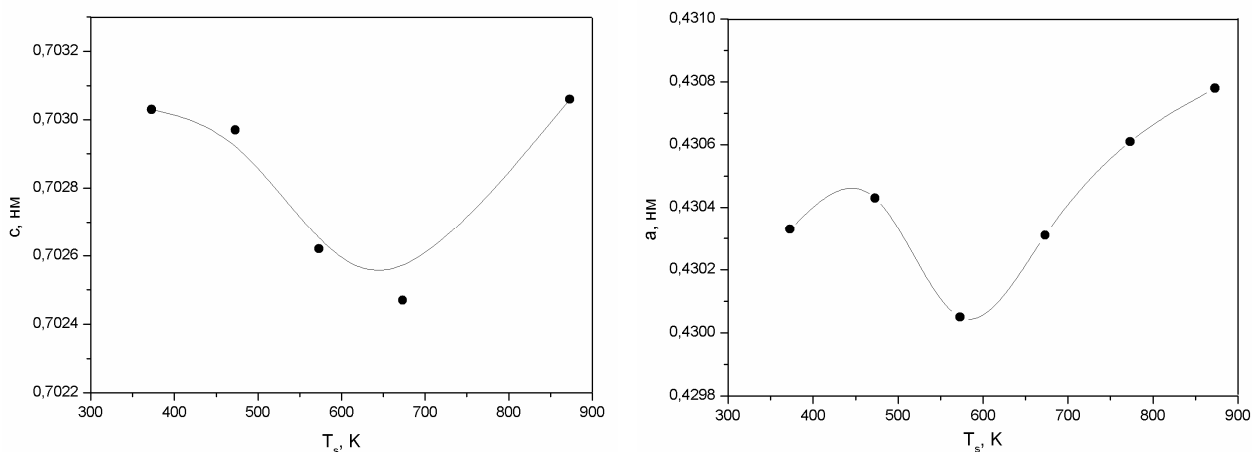


Рис. 4. Залежність сталих ґратки матеріалу плівок  $a$ ,  $c$  від температури конденсації  $T_s$  метод Нельсона – Рілі.

В подальшому значення сталих уточнювалося з використанням методу Нельсона – Рілі у відповідності з методикою [8]. Для цього розраховувалися значення доданків у рівняннях (1) та (2) для кожної дифракційної лінії (таблиця 1) та відбиралися ті де внесок доданка з невідомою величиною ( $a/c$ ,  $c/a$ ) є мінімальним (у таблиці виділені жирним). Більш коректні значення сталих ( $a_c$ ,  $c_c$ ), отримані з екстраполяційних графіків (рис. 3), теж наведені у таблиці 1. У подальшому ці

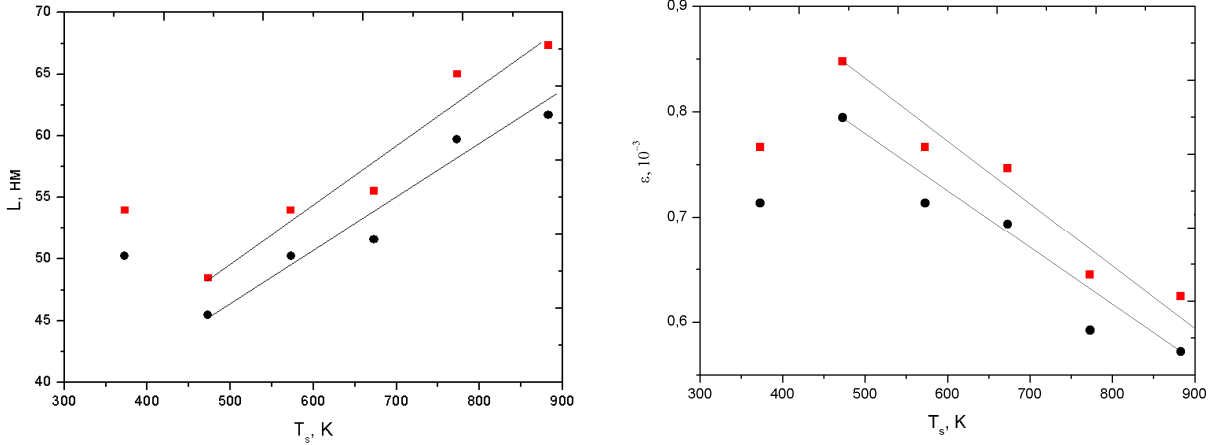
значення використані для побудови залежностей  $a - T_s$  та  $c - T_s$  (рис. 4).

Експериментальні значення сталої ґратки CdSe в плівках ( $a=0,43014-0,43078$  нм,  $c=0,70247-0,70306$  нм) є дещо більшими, ніж наведені у ASTM для масивного матеріалу ( $a=0,4299$  нм,  $c=0,7010$  нм), але добре корелюють з результатами, отриманими в роботі [5] де плівки нанесені конденсацією у вакуумі ( $a=0,4281-0,4304$  нм;  $c=0,6981-0,7020$  нм).

Як видно з рис.4, залежності кристалографічних

сталих матеріалу плівок від температури конденсації мають складний характер, що може бути обумовлено зміною стехіометрії сполуки. Необхідно відмітити, що при підвищенні температури підкладки від  $T_s = 373$  К до  $T_s = 873$  К відбувається зменшення

відношення  $c/a$  від 1,634 до 1,629. Це свідчить про деформацію кристалічної ґратки матеріалу внаслідок зміни його стехіометрії та утворення власних точкових дефектів у плівках.



**Рис. 5.** Вплив температури підкладки  $T_s$  на розмір ОКР (а) та рівень мікродеформацій (б) плівок CdSe. Апроксимація за Гаусом (■), Коші (●).

Рентгendifрактометричні дані були використані нами також для дослідження субструктури плівок CdSe за уширенням дифракційних піків. Розрахунок проводився за методикою, викладеною у [5, 9]. Вважалося, що фізичне уширення ліній обумовлено або дисперсністю ОКР, або присутністю мікродеформацій. Тоді можна отримати максимальні значення розмірів ОКР ( $L$ ) та рівня мікродеформацій ( $e$ ) у плівках. Для розрахунків використані наступні співвідношення

$$L = \frac{Kl}{b \cos q}, \quad (3)$$

$$e = \frac{b \cos q}{4}, \quad (4)$$

$K \sim 0,9$  – коефіцієнт, який слабо залежить від форми зерна;  $b$  – фізичне уширення рентгенівської лінії.

Результати визначення розмірів ОКР та рівня мікродеформацій, отримані з використанням апроксимацій профілю дифракційних ліній функціями Коші та Гауса, наведені у таблиці 1. Як видно з таблиці, значення параметрів субструктури плівок, одержані з використанням різних апроксимацій, добре корелюють між собою. Залежності розміру ОКР та рівня мікродеформацій від температури конденсації, отримані за напівшириною лінії (002), наведені на рис. 5. Видно, що  $L$  збільшується, а  $e$  зменшується при підвищенні температури нанесення плівок. Ці результати в подальшому будуть уточнені шляхом розділення вкладів у розширення рентгенівських ліній від дисперсності ОКР та присутності мікродеформацій.

## Висновки

Проведене дослідження структурних та субструктурних характеристик тонких плівок CdSe, отриманих методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі при різних умовах конденсації. Рентгendifрактометричні дослідження дозволяють стверджувати, що плівки, нанесені при  $T_s > 373$  К, є однофазними вюртцитної модифікації. Прецизійне визначення періоду ґратки матеріалу свідчить про складну залежність  $a$ ,  $c$  та їх відношення  $c/a$  від  $T_s$ , що може бути обумовлено зміною хімічного складу плівок. Показано, що розмір ОКР збільшується, а рівень мікродеформацій у шарах зменшується при зростанні температури конденсації плівок. Визначені умови нанесення однорідних однофазних плівок з низьким рівнем мікродеформацій та великим розміром ОКР.

**Іващенко М.М.** - аспірант кафедри загальної та теоретичної фізики Сумського державного університету;

**Опанасюк А.С.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної та теоретичної фізики Сумського державного університету;

**Данильченко С.М.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту прикладної фізики НАНУ;

**Калініченко Т.Г.** - молодший науковий співробітник Інституту прикладної фізики НАНУ;

**Перевертайло В.Л.** - кандидат фізико-математичних наук, заступник директора НДІ мікроприладів НТК «ІМК» НАНУ;

- [1] R. Bhargava. *Properties of wide band gap II–VI semiconductors*. INSPEC, London. 238 p. (1997).
- [2] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. *Эпитаксиальные пленки соединений A2B6*. ЛГУ, Ленинград. 311 с. (1978).
- [3] В.П. Махний, Я.Н. Барасюк. Интегральный детектор ионизирующих излучений на основе гетероперехода сульфид-телурид кадмия // *ЖТФ*, **23** (14), сс. 17-20 (1997)
- [4] P.A. Panchekha. Structure and technology problems of A2B6 semiconductor films // *Functional materials*, **7** (2), pp.1-5 (2000).
- [5] K. Sarmah, R. Sarma, H.L. Das. Structural characterization of termally evaporated CdSe thin films // *Chalcogenide Letters*, **5** (8), pp. 153-163 (2008).
- [6] E. Bacaksiz, B.M.Basol, M.Altunbas at all. Effect of substrate temperature and post-deposition annealing on the properties of evaporated CdSe thin films // *Phys. Stat. Sol.*, (b), **244**(2), pp. 497-504 (2007).
- [7] D. Patidar, K.S. Rathore, N.S. Saxena at all. Energy band gap and conductivity measurement of CdSe thin films // *Chalcogenide Letters*, **5** (2), pp. 21-25 (2008).
- [8] Л.И. Миркин. *Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство*. Наука, Москва. 326 с. (1976).
- [9] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. Металургия, Москва. 632 с. (1982).
- [10] D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk, A. Opanasyuk, S. Danilchenko. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) // *Integrated Ferroelectrics*, **103** (1), pp. 32-40 (2009).
- [11] *Selected powder diffraction data for education straining* (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA, 432 p. (1988).

M.M. Ivashchenko<sup>1</sup>, A.S. Opanasyuk<sup>1</sup>, S.M. Danylchenko<sup>2</sup>,  
T.G. Kalinichenko<sup>2</sup>, V.L. Perevertaylo<sup>3</sup>

## Structural and Substructural Characteristics of Cadmium Selenide Thin Films

<sup>1</sup> Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov str., Sumy, 40007, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Applied Physics NAS of Ukraine, 58, Petropavlivska str., Sumy, 40030, Ukraine

<sup>3</sup> Microdevice Research Institute NTK "Institute of Microcrystals" NAS of Ukraine, 3, Pivnichno-Syretska str., Kyiv, 04136, Ukraine, e-mail: [m\\_ivashchenko@ukr.net](mailto:m_ivashchenko@ukr.net)

In the article was carrying out complex research of structural and substructural characteristics CdSe films, obtained by closed space vacuum thermal evaporation technique. Studying of layers structure was researched by X-ray diffraction method and scanning electron microscopy. Investigations were permitted to determine the phase composition, lattice constant, crystalline and coherent scattering areas size, level of microstrain obtained at different condensation temperatures. Were obtained the optimal conditions of coating homogenous and one-phase films of stoichiometric composition.

**Key words:** cadmium selenide, closed space volume, X-ray diffraction analysis, phase composition, lattice constant, size of coherent scattering areas, microstrain.