

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, О.Л. Соколов, В.Ю. Потяк

Технологічні аспекти осадження плівок CdTe методом гарячої стінки

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

У роботі досліджено умови формування тонких плівок CdTe, осаджених на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт у квазізамкненому об'ємі методом гарячої стінки. Плівки вирощувалися при різних температурних факторах: температури підкладки T_p , випарника T_v , 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 15.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Тонкі плівки телуриду кадмію мають широке використання у напівпровідниковому приладобудуванні: для виготовлення детекторів жорсткого випромінювання, елементів сонячних батарей, захисних покриттів для структур ІЧ-випромінювання на основі $Hg_{1-x}Cd_xTe$. В останні роки значна зацікавленість плівками CdTe викликана можливістю створення на їх основі квантових точок для спінових інформаційних систем з характерним часом релаксації 100 пс [1]. При цьому важливим є удосконалення існуючих методів створення якісного конденсату CdTe із відтворюваними структурою, морфологією і електрофізичними параметрами.

На сьогодні існує значна кількість методів одержання тонких плівок і наноструктур CdTe, серед яких особливе місце займає метод гарячої стінки [2]. Цей метод, завдяки конструктивним особливостям, дає змогу одержувати конденсат при добре контрольованому технологічному процесі на багатьох кристалічних підкладках – як кремній, арсенід галію, фториду барію та ін. Водночас ще і тепер залишається велика кількість нерозв'язаних фізико-технологічних проблем, які стають перешкодою на шляху до отримання якісних структур на основі CdTe.

У даній роботі представлено результати досліджень особливостей конденсації телуриду кадмію на підкладки із сколів (0001) слюди-мусковіт при різних технологічних параметрах (температура підкладки, температура випарника, температура стінок, час напilenня).

I. Методика експерименту

Установка для вирощування тонких плівок методом гарячої стінки показано на рис. 1. В якості підкладок використовували свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах $T_v = (400 - 500)^\circ\text{C}$. У цій області температур CdTe випаровується гонгруентно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [3]. Товщину отриманих плівок визначали двома методами: оптичним (за інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання) та механічним (за допомогою профілометра). Структуру конденсату досліджували на мікроскопі МІІІ-4. Швидкість конденсації пари на підкладку становила $V = 0,02-2$ мкм/хв. Температура стінки підтримувалась на 50°C вище температури випарника. Товщину конденсату задавали часом осадження в межах (0,1-20) мкм (табл. 1).

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 вибором підбором трьох температурних факторів (температура випарника T_v , температура стінки T_c , температура підкладки T_p), що забезпечують постійний градієнт температури в ростовому реакторі. Значення цих параметрів було

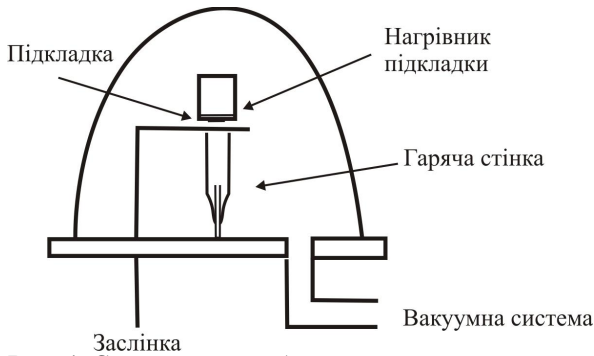


Рис. 1. Схематичне зображення методу гарячої стінки.

вибрано і оптимізовано на основі літературних [4, 11] та отриманих нами експериментальних даних.

Морфологія поверхні плівок CdTe в залежності від умов вирощування показано на рис. 2-4. Видно, що розмір і розміщення зерен по поверхні є рівномірними, а зерна мають пірамідальну форму.

Залежності товщини d , швидкості конденсації V , розміру зерен b плівок CdTe, отриманих методом гарячої стінки від технологічних факторів представлені на рис. 5-рис. 7. Бачимо, що із збільшенням часу осадження t розмір зерен b та товщина d плавно збільшується від 0,2 до 8 мкм (рис. 5). При підвищенні температури підкладки $T_{\text{п}}$, за незмінної температури випарника $T_{\text{в}}$, швидкість конденсації V , розмір зерен b та товщина d зменшуються (рис. 6). З ростом температури випарника $T_{\text{в}}$, при незмінній температурі підкладки $T_{\text{п}}$ – вони зростають (рис. 7).

III. Обговорення отриманих результатів

Процеси формування парофазних конденсатів визначаються як технологічними факторами (температури випаровування та конденсації, рід підкладки), так і складом пари в зоні осадження [4].

Що стосується телуриду кадмію, то область існування сполуки CdTe асиметрична і її максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить $T_{\text{м}} = 1365$ К. Стехіометричний CdTe має точку плавлення дещо нижчу, ніж $T_{\text{м}}$. Для температур менших ніж 1000 К більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур вищих 1000 К – зміщується в бік Te.

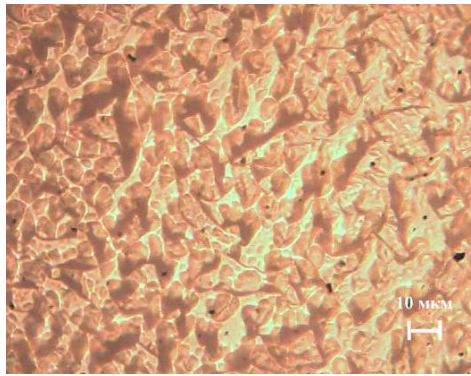
Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ($T_{\text{пл}}(\text{Cd}) - 590,9$ К, $T_{\text{пл}}(\text{Te}) - 719$ К) [5]. Кадмій у газовій фазі завжди є моноатомним, а телур, при температурах нижчих від температури плавлення, в парі утворює переважно двоатомні молекули [6].

Максимальні тиски пари компонентів до температури $T \approx 1000$ К можуть бути апроксимовані залежностями [7-8]:

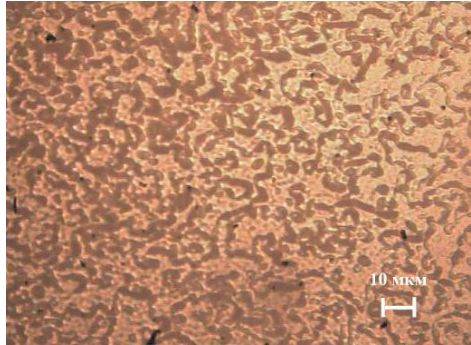
Таблиця 1

Технологічні параметри наповнення плівок CdTe на підкладки слюди методом гарячої стінки

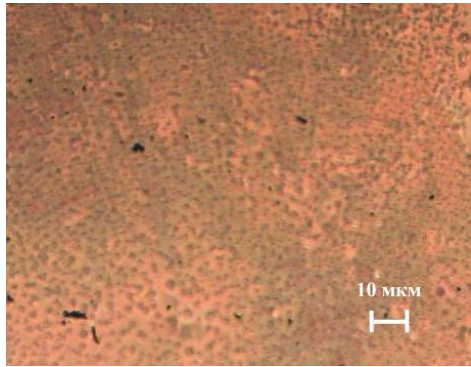
№ зразка	Температура підкладки $T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	Температура випарника $T_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$	Температура стінки $T_{\text{с}}, ^\circ\text{C}$	Час осадження $T, \text{хв}$	Товщина плівок $d, \text{мкм}$	Швидкість конденсації $V, \text{мкм/хв}$	Величина зерен $b, \text{мкм}$
1	250	500	550	15	10	0,7	6
2	300	500	550	15	6	0,4	5
3	350	500	550	15	2	0,1	4
4	250	500	550	10	10	1	9
5	250	500	550	5	5	1	6
6	250	500	550	3	2,3	0,8	4
7	250	500	550	1	1	1	2,5
8	250	500	550	0,5	0,5	1	2
9	250	450	500	15	6	0,4	5
10	250	450	500	10	4	0,4	4
11	250	450	500	5	3	0,5	3
12	250	450	500	3	2	0,6	2
13	250	450	500	1,5	1,7	1,13	
14	250	400	500	15	3	0,2	2
15	250	400	450	10	2	0,2	1
16	250	400	450	5	1	0,2	0,5
17	250	400	450	3	0,3	0,1	0,2
18	250	400	450	1,5	0,1	0,06	0,1



а

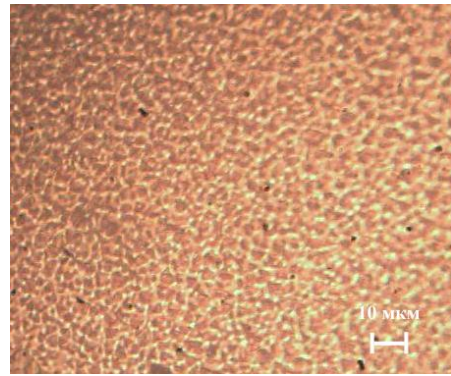


б

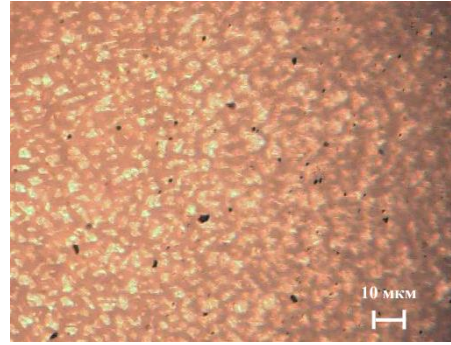


в

Рис. 2. Морфологія поверхні плівок CdTe, осаджених на сколи слюди методом гарячої стінки при різному часі наплення t , хв: 10 (а), 5 (б), 0,5 (в); $T_B = 500^\circ\text{C}$, $T_C = 550^\circ\text{C}$, $T_{II} = 250^\circ\text{C}$.

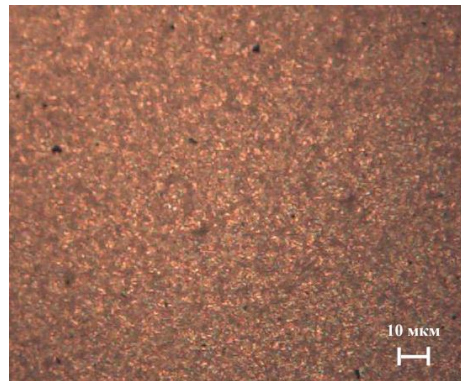


а

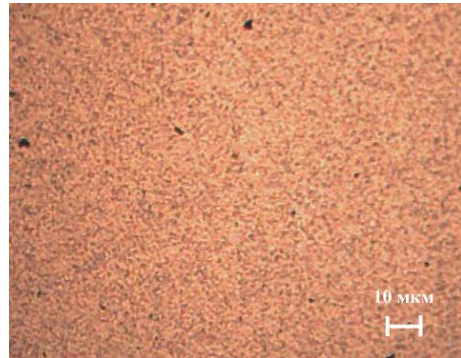


б

Рис. 3. Морфологія поверхні плівок CdTe, осаджених на сколи слюди методом гарячої стінки при різних температурах підкладки T_{II} , $^\circ\text{C}$: 350 (а), 250 (б); $t = 15$ хв, $T_B = 500^\circ\text{C}$, $T_C = 550^\circ\text{C}$.



а



б

Рис. 4. Морфологія поверхні плівок CdTe, осаджених на сколи слюди методом гарячої стінки при різних температурах випарника T_B , $^\circ\text{C}$: 450 (а), 400 (б). $t = 5$ хв, $T_{II} = 250^\circ\text{C}$.

Таблиця 2

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

Константа	Числове значення $\lg(K_p)$	Література
$K_p = P_{\text{Cd}}^2 P_{\text{Te}}$	$- 29587/T + 19,047$	[5]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 36202/T + 24,958$	[9]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 15314,2/T + 10,0877$	[7-8]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 34609/T + 22,659$	[10]

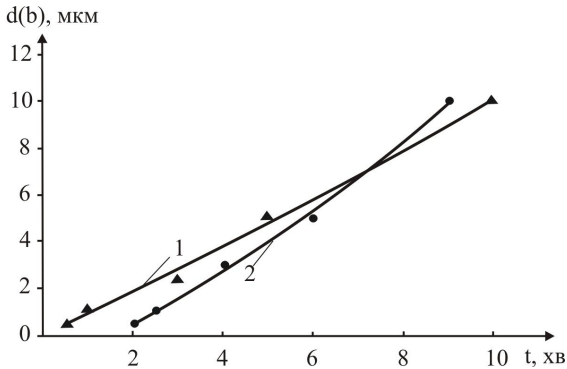


Рис. 5. Залежність товщини (d-1) та величини зерен (b-2) плівок CdTe, осаджених на сколи слюди методом гарячої стінки від часу наплення. $T_B = 500^\circ\text{C}$, $T_C = 550^\circ\text{C}$, $T_{II} = 250^\circ\text{C}$.

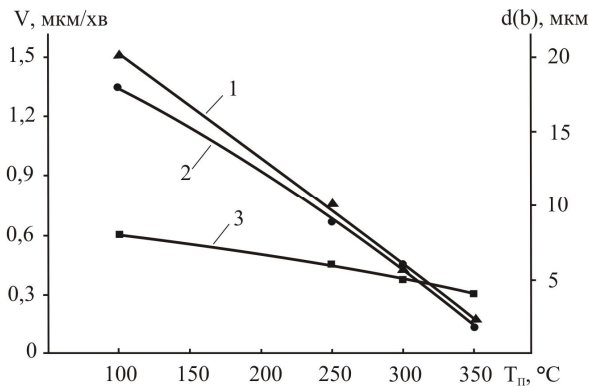


Рис. 6. Залежність товщини (d-1), швидкості конденсації (V-2) та величини зерен (b-3) плівок CdTe, осаджених на сколи слюди методом гарячої стінки від температури підкладок T_{II} . $T_B = 500^\circ\text{C}$, $T_C = 550^\circ\text{C}$, $t = 15$ хв.

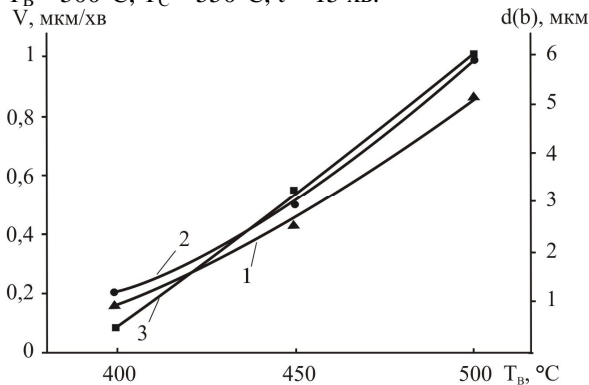


Рис. 7. Залежність товщини (d-1), швидкості конденсації (V-2) та величини зерен (b-3) плівок CdTe, осаджених на сколи слюди методом гарячої стінки від температури випарника T_B . $T_{II} = 250^\circ\text{C}$, $t = 5$ хв

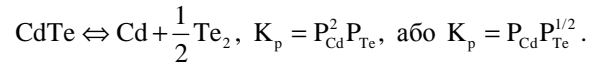
$$\lg P_{\text{Cd}}^{\text{max}} = 5,152 - \frac{5342}{T},$$

$$\lg P_{\text{Cd}}^{\text{min}} = 7,707 - \frac{12297}{T},$$

$$\lg P_{\text{Te}_2}^{\text{max}} = 4,7614 - \frac{6034,4}{T},$$

$$\lg P_{\text{Te}_2}^{\text{min}} = 10,715 - \frac{20802}{T}.$$

Парціальні тиски компонентів Cd і Te_2 зв'язані між собою константою рівноваги реакції (КР):



Температурні залежності констант рівноваги КР за даними різних авторів наведені у таблиці 1:

На рис. 8. показано експериментально отриману у [11] температурну залежність тиску пари кадмію над порошком CdTe. На цьому ж рисунку для порівняння нанесено суцільними лініями температурна залежність тиску пари, що відповідає конгруентній сублімації (рис. 8-крива 2) та область гомогенності телуриду кадмію з боку телуру (рис. 8-крива 3). З рис. 8 можна побачити, що тільки при високих температурах випаровування носить

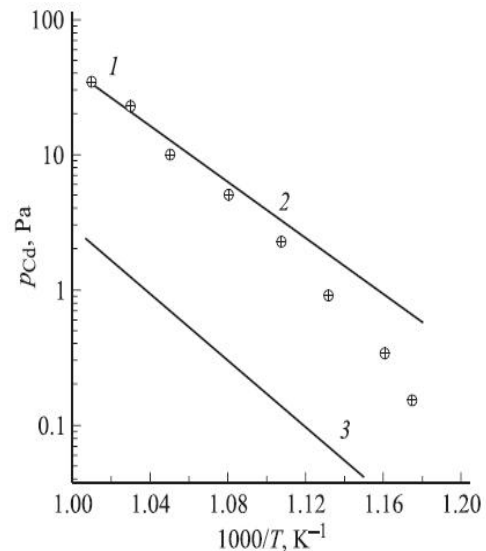


Рис. 8. Температурна залежність парціального тиску пари кадмію над CdTe. 1 – експериментальні дані [11], 2 – теоретична залежність, що відповідає конгруентній сублімації, 3 – границя області гомогенності CdTe з боку телуру.

конгруентний характер. З пониженням температури парова фаза збагачується телуром. Таким чином, меншим температурам відповідає більш стехіометричний склад епітаксії [11].

У роботі [4] з використанням теорії перенесення, враховуючи можливість існування конвекційних і дифузійних складових, розраховано потоки компонентів під час його випаровування у квазізамкненому об'ємі залежно від температур підкладки та випаровувачів, для випадків випаровування стехіометричного CdTe і співвипаровування сполуки з компонентами. Використовуючи розраховані значення потоків безпосередньо біля підкладки, отримано залежності потоків адсорбції і десорбції компонентів CdTe та швидкості росту плівки від технологічних параметрів одержання плівок. Показано, що процеси перенесення суттєво змінюють значення потоків компонентів у паровій фазі та впливають на швидкості росту плівок.

Отримані нами закономірності зміни досліджуваних параметрів (d , b , V) від технологічних факторів (T_{II} , T_B , T_C , t) (рис. 5-рис. 7) безпосередньо пов'язані із конденсаційними процесами пари. Так, зокрема, збільшення товщини d та величини зерен b у плівках і швидкості конденсації V із підвищенням температури випаровування T_B зумовлені зростанням парціальних тисків пари як сполуки, так і окремих його компонентів у зоні конденсації (рис. 8). Спостережувані протилежні зміни параметрів конденсації плівок при підвищенні температури осадження T_{II} (рис. 6) можна пов'язати із посиленням процесів ревіпарування компонентів із поверхні конденсату. При цьому буде суттєво зменшуватися швидкість конденсації та, відповідно, і товщина плівок (рис. 6-криві 1,2). Деяке зменшення величини зерен у плівках із підвищенням температури підкладок (рис. 3.6 – крива 3) також пов'язане із ревіпаруванням адатомів. 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 молеку для формування зародків і погіршення структури плівок в цілому.

Висновки

1. Методом гарячої стінки отримано тонкі плівки CdTe на свіжих сколах (0001) слюди при різних технологічних факторах: температура випарника $T_B = (400-500)^\circ\text{C}$, температура стінок $T_C = (450-550)^\circ\text{C}$, температура осадження $T_{II} = (250-350)^\circ\text{C}$, час осадження $t = (0,5-15)$ хв.
2. Визначено залежності величини зерен, швидкості конденсації та товщини плівок від технологічних факторів їх вирощування у методі гарячої стінки.
3. Показано, що отримані експериментальні результати можна пояснити особливостями випаровування наважки сполуки та адсорбційно-десорбційними процесами в зоні конденсації.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторіями;

Соколов О.Л. – науковий співробітник;

Потяк В.Ю. – аспірант.

- [1] З.Ф. Томашик, Е.О. Билевич, В.Н. Томашик. Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем $\text{HNO}_3\text{-HCl(HBr)}$ -винная кислота // *Конденсир. среды и межфазн. границы*, **3**(33), сс. 237-241 (2002).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа. Львів. 152 с. (1988).
- [3] Sukarno Olavo Ferreira, Fábio Fagundes Leal, Tatiana Estorani de Faria, Jos'е Eduardo de Oliveira, Paulo Motisuke and Eduardo Abramof. Characterization of CdTe Thin Films Grown on Glass by Hot Wall Epitaxy // *Brazilian Journal of Physics*, **36** (2A), 317 (2006).
- [4] 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).
- [5] С.А. Медведев. *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* / С.А. Медведев. Мир, М. 624 с. (1970).
- [6] А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. 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 / J.H. Greenberg // *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 / J.H. Greenberg // *Journal of Crystal Growth*. (197), pp. 406-412 (1999).

- [9] D. Nobel. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride / D. Nobel // *Phil. Res. Repts.*, **14**, pp. 361-492 (1959).
- [10] Ching-Hua Su. Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport / Su Ching-Hua, Sha Yi-Gao, S.L. Lehoczky [a. oth.] // *Journal of Crystal Growth*. **183**, pp. 519-524 (1998).
- [11] А.П. Беляев, В.П.Рубец, М.Ю.Нуждин, И.П.Калинкин. Влияние резко неравновесных условий на стехиометрию состава слоя теллурида кадмия, конденсируемого из паровой фазы // *ФТП*, **37**, В. 6. сс. 641-643 (2003).

D.M. Freik, I.V. Gorichok, O.L. Sokolov, V.Yu. Potyak

Technological Aspects of CdTe Film Deposition by Hot-Wall Method

*Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko, Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

Here we study the conditions of thin films of CdTe, deposited on the fresh chips (0001) mica-muscovite in quasi-closed spaces by hot wall. Films grown at different temperature factors: substrate temperature T_s , evaporator T_v , cameras walls T_w , size of grains b and velocity condensation V depending on a technological factors.

Key words: Cadmium Telluride, condensation rate, grain size, hot wall.