

УДК 518.314.431

ISSN 1729-4428

М.М. Харченко

Застосування методу конденсації в квазізамкнутому об'ємі для формування плівок телуриду кадмію

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
кафедра фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики,
Харків, вул. Фрунзе 21, 61002, т. 8 (057) 321-56-91, E-mail: hntm@ukr.net

Запропонована методика та проведено визначення критичної температури конденсації пари CdTe у КЗО на скляні та ситалові підкладки при температурі випарника 420 – 560°C. В зазначеному інтервалі температур при незначному пересиченні пари отримані однофазні плівки CdTe. Збільшення температур процесу одержання плівок призводить до зміни осі переважної орієнтації зерен з (111) на (110) при одночасному підвищенні ступеня структурної досконалості зерен.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид кадмію, квазізамкнутий об'єм, кристалічна структура

Стаття поступила до редакції 12.01.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Тонкі плівки CdTe є перспективним матеріалом для створення базових шарів сучасних оптоелектронних приладів. Вихідні характеристики таких приладів у значній мірі визначаються ступенем структурної досконалості базового шару (див. напр. [1]). Метод конденсації в квазізамкнутому об'ємі (КЗО) дозволяє одержувати полікристалічні плівки сполук A^2B^6 в умовах близьких до термодинамічної рівноваги, що дозволяє забезпечити необхідні кристалографічні, електрофізичні властивості конденсату [2]. Це є основною перевагою даного методу перед іншими вакуумними технологіями. До переваг методу також варто віднести енерго- і матеріалосбереження оскільки існує можливість проводити процес при відносно низькій (<600°C) температурі випарника в замкнутій, теплоізольованій камері. Тому вивчення впливу умов конденсації в КЗО при знижених температурах випарника на структуру плівок CdTe залишається актуальною задачею тонкоплівкової електроніки.

У роботі для одержання плівок CdTe використовувалася камера КЗО, виготовлена з пресованого графіту (рис. 1). Камера складається з зони конденсації, де розташована підкладка, і зони випарника. Кожний з цих елементів конструкції має власний нагрівач керований електронною автоматичною системою, що дозволило досягти точності підтримки температури $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Термопара, призначена для виміру температури конденсації, установлюється безпосередньо на фронтальній поверхні підкладки, що дозволяє контролювати реальну температуру поверхні конденсації. В якості шихти використовувався 1 см^3 порошку CdTe

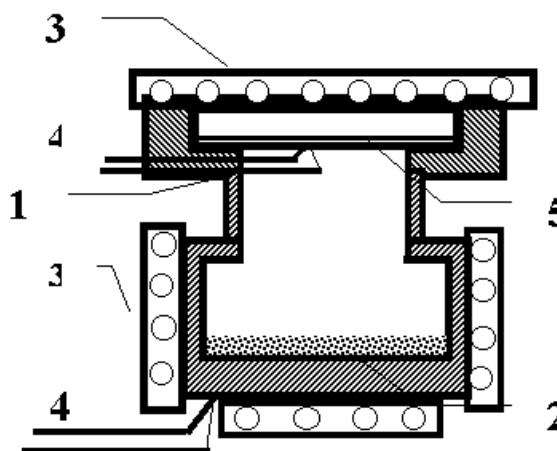


Рис. 1. Конструкція камери КЗО:

1 – зона конденсації; 2 – зона випарника з шихтою;
3 – нагрівачі; 4 – термопари; 5 – підкладка

дисперсністю близько 0,1 мм.

Важливою характеристикою процесу вирощування плівок у КЗО є початкова температура конденсації $T_{\text{кр}}$ – температура підкладки, при якій досягається критичне пересичення пари і можливе зародження на підкладці часток конденсату. Різниця між обраною температурою підкладки ($T_{\text{п}}$) і $T_{\text{кр}}$ служить одним із критеріїв відхилення умов початкової стадії росту конденсату від рівноважних. Значення $T_{\text{кр}}$ залежить від багатьох факторів [3]. Однак при обраній схемі конденсації в КЗО основним з них є температура випарника (ТИ).

Таблиця 1.

Значення $T_{кр}$ при конденсації пари CdTe в КЗО на скляні та ситалові підкладки при різних $T_{и}$

№ серії	$T_{и}, ^\circ\text{C}$	Скло		Ситал	
		$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{и}-T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{и}-T_{кр}, ^\circ\text{C}$
1	541	443	98	443	98
2	504	402	102	403	101
3	460	357	103	357	103
4	455	351	104	351	104
5	425	319	106	317	108

В роботі проведено визначення $T_{кр}$ при конденсації CdTe на скляні і ситалові підкладки в діапазоні температур $T_{и} = 425 - 560^\circ\text{C}$ за наступною методикою. На підкладці створювався радіальний

градієнт температури від центру до краю, що забезпечувалося конструкцією нагрівача. Потужності нагрівачів зон камери вибиралися таким чином, щоб швидкість нагрівання підкладки перевищувала

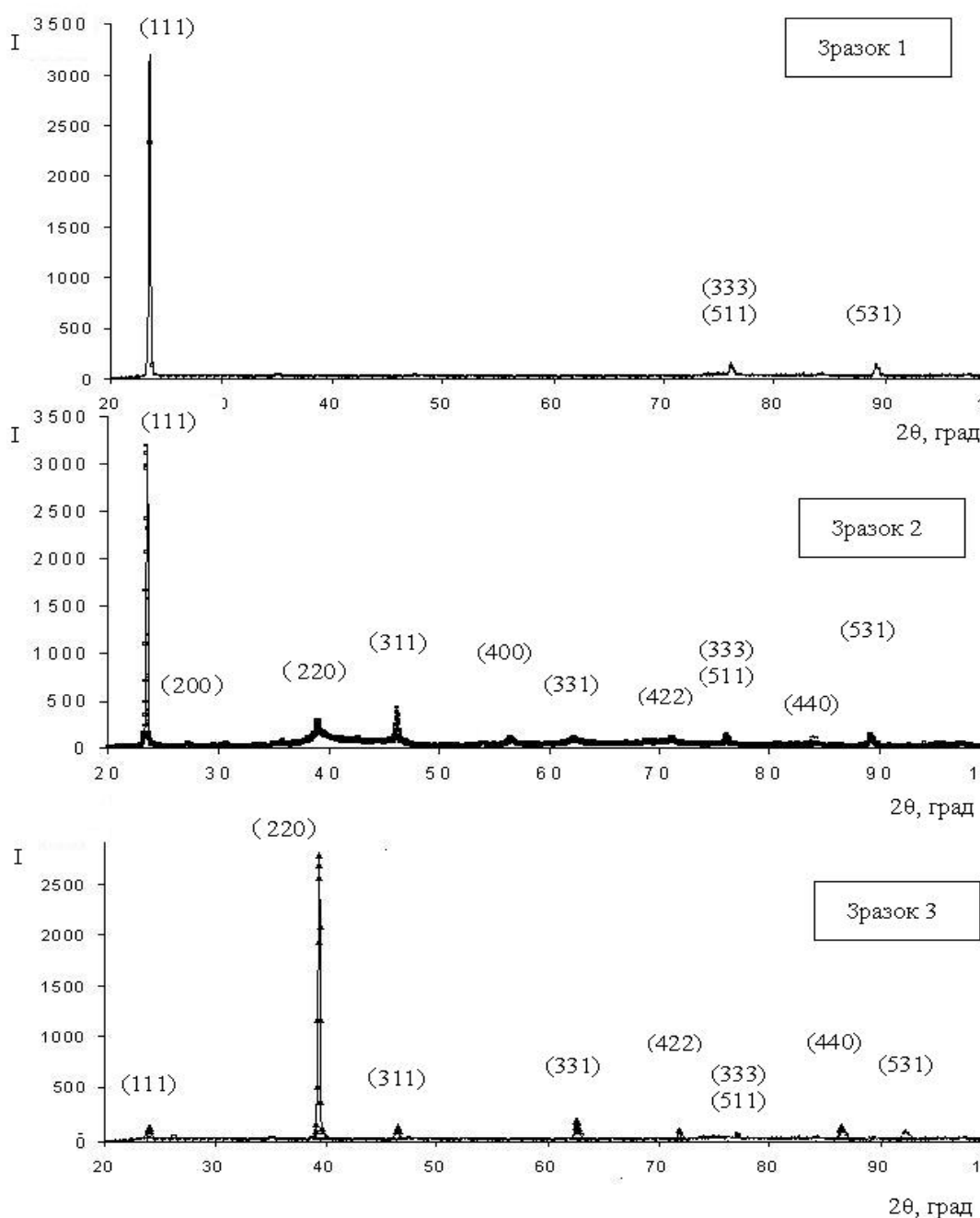


Рис. 2. Дифрактограми плівок CdTe отриманих в КЗО при різних температурах випарника

швидкості нагрівання інших зон, тобто дотримувалася умова $T_{\Pi} > T_{\text{и}}$ для всієї поверхні підкладки. Після досягнення значення, що задається, $T_{\text{и}}$ температура підкладки знижувалася до деякого значення, тобто реалізовувалася умова $T_{\Pi} < T_{\text{и}}$. Такий температурний режим утримувався протягом 5 – 10 хв., після чого виключався нагрівач випарника. Нагрівач підкладки виключався тільки тоді, коли температура випарника знижувалася до значення на 30°C нижче температури підкладки. Такий трьохстадійний режим дозволяє уникнути конденсації пари на підкладці в нестационарних режимах розігріву та охолодження камери КЗО. У результаті на підкладці формувалася конденсат у вигляді кільця, зовнішній діаметр якого обмежений стінкою камери. Внутрішня границя кільця відповідає області підкладки, температура якої дорівнює $T_{\text{кр}}$. При фіксованому значенні $T_{\text{и}}$ температурний режим на підкладці підбирався таким чином, щоб внутрішня границя конденсату тільки досягала місця установки термopари, що дозволило безпосередньо вимірювати $T_{\text{кр}}$.

Результати експерименту наведені в табл. 1. Аналіз даних показує, що для обох типів підкладок при зменшенні $T_{\text{и}}$ від 541°C до 425°C спостерігається зменшення $T_{\text{кр}}$ від 443°C до 319°C при незначному збільшенні різниці ($T_{\text{и}} - T_{\text{кр}}$) від 98°C до 106°C . Значення $T_{\text{кр}}$ для обох типів підкладок практично однакові. Оскільки до складу використаної марки ситалу СТ50-1 входить 60% SiO_2 , властивості поверхні підкладок відрізняються незначно.

У роботі методом рентгенівської дифрактометрії досліджена структура плівок CdTe отриманих у КЗО на ситалових підкладках при низькому пересиченні пари ($(T_{\text{кр}} - T_{\Pi}) < 4^{\circ}\text{C}$) і температурах випарника в діапазоні від 400°C до 560°C . На рисунку 2 приведені дифрактограми отримані методом $\theta - 2\theta$ сканування трьох характерних зразків. Зразок 1 і 3 отримані при температурі випарника, близькій до нижньої і верхньої границь обраного діапазону, відповідно. Зразок 2 – при температурі випарника в середині обраного діапазону.

Оскільки дифракційні спектри кубічної і гексагональної фази CdTe практично збігаються по кутах відбиття за винятком декількох дискретних ліній, то для аналізу фазового складу отриманих плівок була застосована методика, описана в [4]. Для всіх досліджених зразків при введенні в положення, що відбиває, площин (105) гексагональної фази були виявлені тільки відбиття (331) і (422) кубічної фази. Також не були виявлені відбиття від площин (215) гексагональної фази. Отже, гексагональна фаза в досліджених зразках не виявляється і дифракційні картини сформовані кубічною фазою CdTe.

На дифрактограмі зразка 1 ($T_{\text{и}} = 430^{\circ}\text{C}$ і $T_{\Pi} = 320^{\circ}\text{C}$) спостерігаються відбиття (111), (333) і (531), що вказує на високий ступінь текстурованості плівки. Інтегральна інтенсивність відбиття (333) складає близько 9% від інтенсивності відбиття (111), що більше розрахункової величини. Аналогічна дифракційна картина приведена в [5] для плівок CdTe отриманих методом вакуумного випару. Однак,

інтенсивність відбиття (333) для цих плівок складає близько 25% від інтенсивності відбиття (111). У [4] показано, що такий ефект обумовлений наявністю в плівці двійникових дефектів упакування. У первинних двійниках в зернах, зорієнтованих площинами (111) паралельно поверхні підкладки, у положення, що відбиває, виводяться площини (511) для яких міжплощинна відстань збігається зі значенням для площин (333). У такий спосіб ці площини формують загальний дифракційний пік (333)/(511). Присутність на дифрактограмі піка (531) малої інтенсивності обумовлено формуванням вторинних двійників. Зменшення інтенсивності відбиття (333)/(511) для даного зразка вказує на зниження щільності дефектів у порівнянні з плівками отриманими методом вакуумного випару. Значення розміру ОКВ (L) і величини мікрodeформації (ϵ), визначені методом апроксимації, складають 520 \AA і $3 \cdot 10^{-3}$, відповідно.

На дифрактограмі зразка 2 ($T_{\text{и}} = 460^{\circ}\text{C}$ і $T_{\Pi} = 355^{\circ}\text{C}$) інтегральна інтенсивність відбиття (333)/(511) складає 6% від інтенсивності відбиття (111), що вказує на зниження щільності двійників у порівнянні зі зразком 1. Значення L і ϵ для зерен цієї орієнтації складають 950 \AA і $1,5 \cdot 10^{-3}$, відповідно, що також вказує на зниження дефектності. Аналіз дифрактограми показує, що в плівці поряд з базовою текстурою (111) формуються орієнтації, у яких паралельно поверхні підкладки розташовані площини (100) та (110). Розрахунки L для цих орієнтацій дають наступні значення: для (110) – $220 - 280 \text{ \AA}$, для (100) – $130 - 140 \text{ \AA}$. Відомо, що дефекти упакування в г.ц.к. кристалах приводять до розширення ліній, величина якого немонотонно залежить від індексів (h k l). Це призводить до «удаваного» зменшення L. Однак застосування методики визначення щільності дефектів упакування, описаної в [6], дає некоректне негативне значення. Оскільки дана методика заснована на припущенні ізотропності ОКВ, можна зробити висновок про те, що в даному випадку залежність L від орієнтації зерен у більшому ступені обумовлена іншими факторами, зокрема розміром зерен. Тобто, при зазначеному температурному режимі в плівці формується мікодисперсна фаза з орієнтацією зерен (100) і (110) на тлі крупнокристалічної фази з орієнтацією зерен (111).

На дифрактограмі зразка 3 ($T_{\text{и}} = 550^{\circ}\text{C}$ і $T_{\Pi} = 450^{\circ}\text{C}$) спостерігається значне збільшення відносної інтенсивності відбиттів (220) і (440) при зменшенні ширини цих піків. Також спостерігаються відбиття (111) і (333)/(511) малої інтенсивності. Значення L для обох орієнтацій перевищує 1500 \AA . Відбиття (200) та (400) на дифрактограмі цього зразка не виявлені.

Висновки

У роботі проведено визначення критичної температури конденсації пари CdTe у КЗО на скляні та ситалові підкладки при температурі випарника в діапазоні $420 - 560^{\circ}\text{C}$. Показано, що в зазначеному

інтервалі температур метод конденсації в КЗО дозволяє одержувати однофазні плівки CdTe при незначному пересиченні пари. Збільшення температур процесу одержання плівок призводить до

зміні осі переважної орієнтації зерен з (111) на (110) при одночасному підвищенні ступеня структурної досконалості зерен.

- [1] В.В. Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. *Фотоелектрические процессы в полупроводниках*. Вища школа, Киев. 150 с. (1982).
- [2] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений A²B⁶*. Л. 125 с. (1978).
- [3] Ю.Ф. Комник. *Физика металлических пленок*. Атомиздат, М. 262 с. (1979).
- [4] П.А. Панчева, О.Г. Алавердова, В.И. Гнидаш. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия, конденсированных из ионно-молекулярного потока // *Укр.Физ. Журнал*, **45**(1), с. 75-80, (2000).
- [5] Б.Т. Бойко, Г.С. Хрипунов. Особенности кристаллической структуры пленок CdTe полученных методами вакуумной конденсации // *Материалы международной конференции «Самоорганизация в физико-химических системах»* Воронеж, с. 15-18, (2004).
- [6] Я.Д. Вишняков. *Дефекты упаковки в кристаллической структуре*. Металлургия, М. 168 с. (1970).

M. Kharchenko

Using of Closed Box Deposition Technique for Preparation of Cadmium Telluride Thin Films

National technical university "Kharkiv polytechnic institute", Kharkiv, 21 Frunze Street, 61002.

The definition of critical temperature of condensation of CdTe vapor in closed box on glass and ceramic substrates at evaporator temperature 420 – 560oC was carried out. At the indicated temperature range at a minor vapor supersaturation a single-phase CdTe films were obtained. The increasing of formation temperatures resulted in changing of grain preferred orientation from (111) to (110) at simultaneous improvement of structural quality

Key words: thin films, cadmium telluride, closed box deposition technique, structural quality