

С.М. Данильченко², Т.Г. Калініченко¹, М.М. Колесник¹, Д.І. Курбатов¹, А.С.Опанасюк¹

Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS

¹Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007. тел. 8 (0542)39-23-69

²Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, м. Суми, 40030 e-mail: opanasyuk_sumdu@ukr.net

В роботі проведено комплексне дослідження структурних та електрофізичних характеристик плівок ZnTe, ZnS одержаних методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі. Морфологія конденсатів вивчалася методами рентгеноспектрального та рентгенодифракційного аналізу, оптичної і растрової мікроскопії, електрофізичні властивості – шляхом вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) та залежностей провідність-температура. Це дозволило визначити основні характеристики плівок, такі як текстура, період кристалічної ґратки, розміри кристалітів, питома провідність, енергія активації провідності, а також дослідити залежність цих параметрів від фізико-технологічних умов конденсації шарів. Встановлені оптимальні умови отримання однорідних конденсатів стехіометричного складу.

Ключові слова: ZnTe, ZnS, структура, період кристалічної ґратки, стехіометрія, ВАХ, енергія активації.

Стаття постуила до редакції 14.05.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Широкозонні з'єднання ZnTe і ZnS у теперішній час знайшли широке застосування при виготовленні вікон сонячних елементів, електролюмінісентних діодів, діелектричних фільтрів, оптоелектронних пристроїв та інше [1]. В зв'язку з цим, приділяється значна увага вдосконаленню існуючих та пошуку нових методів отримання якісних плівок двохкомпонентних матеріалів з відтворюваними структурними та електрофізичними характеристиками.

Для виготовлення тонких плівок халькогенідів цинку різні автори застосовували: молекулярно-променеву епітаксію [2-3], високочастотне катодне розпилення [4-5], імпульсне лазерне [6-7] та термічне випаровування [8], метод гарячої стінки [9] та ін. Останній метод, завдяки конструктивним особливостям випарника, дозволяє одержувати стехіометричні плівки багатоконпонентних напівпровідників високої чистоти при добре контрольованому технологічному процесі [10]. Саме тому він знайшов широке використання при нанесенні плівок з'єднань A_2B_6 [11].

В даній роботі досліджені структурні та деякі електрофізичні властивості плівок ZnTe і ZnS, отриманих методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО), який конструктивно є близьким до методу гарячої стінки.

I. Методика виготовлення і дослідження плівок

Тонкі плівки халькогенідів цинку конденсували на очищених скляних підкладках у вакуумній установці ВУП-5М. У випадку зразків призначених для електровимірювань на скло методом електронно-променевого випаровування осаджувалися проміжні провідні підшари з тугоплавких металів (Mo – для ZnS; Cr, Ti - для ZnTe). Верхній струмоз'ємний контакт з Cr або In наносився методом термічного випаровування у вакуумі.

При конденсації плівок двохкомпонентних з'єднань використовувалися стехіометричні порошки халькогенідів. Вихідна шихта ZnTe мала кубічну структуру (сфалерит), в той час як ZnS - гексагональну (вюртцит) з невеликою домішкою сфалериту. Температура випарника при нанесенні плівок становила $T_g = 973$ К для телуриду цинку та $T_g = 1173-1273$ К для сульфїду цинку. Температура підкладки змінювалась в діапазоні $T_n = 323-773$ К у випадку конденсації шарів ZnTe та $T_n = 333-973$ К - ZnS. Час нанесення плівок звичайно становив $t=7-10$ хв.

Морфологія поверхні плівок досліджувалася методами оптичної (МІМ-6) та растрової мікроскопії (РЕММА-102). Середній розмір зерен (d) в конденсатах знаходився методом Джефріса. Товщина плівок вимірювалася інтерференційним методом на

мікроскопі МП –1 та фрактографічно. Елементний склад шарів визначався методом рентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного аналізатора рентгенівського випромінювання (ЕДАР). У ряді випадків дослідження проводилися на відділених від підкладки конденсатах як з поверхні росту, так із поверхні, що прилягала до підкладки, а також на зрізі плівок по їх товщині. Відхилення складу плівок від стехіометрії визначалося як різниця між атомним відношенням компонентів A/B в реальному $A_{n+\delta}B_{m-\delta}$ і точно стехіометричному матеріалі $\Delta = (n + \delta)/(m - \delta) - n/m$.

Структурні дослідження плівок були виконані на рентгенодифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода. Зйомка проводилась в діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Брегом-Брентано. Криві нормувалися на інтенсивність піку (111). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей від досліджених зразків та еталона за даними ASTM [12]. Текстура плівок оцінювалась за методом Харріса [13]. В якості еталону не текстурованого зразка використовувалися порошки ZnTe чи ZnS.

Прецизійне визначення періоду кристалічної ґратки матеріалів здійснювалося по положенню K_α складової лінії, що реєструвалися на кутах $2\theta > 60^\circ$, а також за допомогою екстраполяційного методу Нельсона - Рілі [13-14]. Розділення K_α дублету проводилося методом Речінґера з використанням пакету прикладних програм DIFWIN. Для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) плівок за уширенням дифракційних ліній був використаний метод Дебая-Шеррера [13].

Темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) при різних температурах та $\sigma - T$ залежності сандвіч-структур досліджувалися у вакуумі з використанням стандартних методик. Визначення механізму зарядоперенесення, що обумовлює проходження струму через зразки, проводилось за допомогою методу диференціальної спектроскопії, розвинуеного у роботах [15-16]. Він дозволяє шляхом сумісного аналізу $j-U$, $\alpha-U$ та $d(\lg \alpha)/d(\lg U) - U$ залежностей, де $\alpha = d(\lg j)/d(\lg U)$, розрізняти супутні та конкуруючі механізми зарядоперенесення у структурах, а також виділяти серед них високопольові.

II. Обговорення результатів

Встановлено, що плівки ZnTe та ZnS в інтервалі температур осадження $T_n > 373$ К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При нижчих температурах конденсації отримати якісні плівки халькогенідів цинку не вдалось. В

напівпровідникових шарах виникали напруження, очевидно структурного походження, які приводили до розтріскування та подальшого руйнування плівок.

Як показали дослідження, механізм росту шарів в основному був подібний до того що спостерігався у плівках CdTe [17]. На підкладці утворюється мілкокристалічний перехідний шар напівпровідникового матеріалу з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці (рис.1).

При низьких температурах осадження $T_n < 573$ -673 К та відповідно високих пересиченнях пари на поверхні зерен, що знаходяться у стадії росту, відбувається інтенсивне вторинне зародкоутворення. Це приводить до того, що розміри кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не змінюються, а самі зерна набувають форму близьку до рівноосної. При збільшенні T_n , у міру зниження ймовірності вторинного зародкоутворення, розмір кристалітів у плівках дещо збільшується. При деякій критичній температурі конденсації, яка була більшою за $1/3$ температури плавлення з'єднання T_{nl} та слабко залежала від температури випарника, відбувається зміна механізму росту плівок. В цьому інтервалі температур підкладки утворюються конденсати зі стовпчастою структурою зерен (рис.1, а).

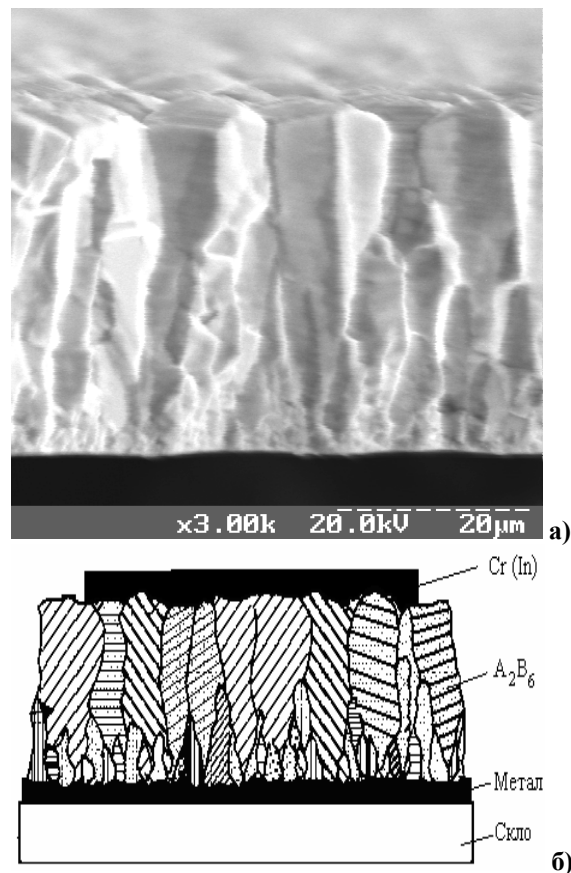


Рис. 1. Фрактограма плівки ZnTe ($T_n=773$ К) (а) та схема, що пояснює механізм росту шарів при високих температурах конденсації (б).

Для стовпчастих конденсатів характерним є суттєве збільшення розміру зерен d у площині плівки при збільшенні товщини шару L . Цей процес більш інтенсивно відбувається при малих L . Після деякої критичної товщини $L_{кр}$, яка залежить від умов конденсації, зростання розмірів кристалітів, внаслідок блокування близько розташованих зерен та процесів вторинного зародкоутворення, уповільнюється.

Розмір зерен шарів також визначається фізико-технологічними режимами їх конденсації (рис.2). При зростанні T_n та однаковій товщині плівок середній розмір кристалітів в площині зростає. Особливо помітне збільшення d має місце при $T_n > 2/3 T_{пл}$, що обумовлено переходом від молекулярного режиму перенесення матеріалу від випарника до підкладки до газодинамічного та швидким зменшенням пересичення пари у

високотемпературній області [11].

При тих самих режимах конденсації та товщині, плівки ZnTe мають менший розмір кристалітів ніж CdTe, але більший ніж ZnS. Це, очевидно, пов'язано з різницею температур плавлення матеріалів ($T_{пл} = 1365$ К; $T_{пл} = 1568$ К; $T_{пл} = 2103$ К – для CdTe, ZnTe та ZnS відповідно) та різницею тисків цих з'єднань при однакових температурах випаровування, що приводить до різних пересичень пари халькогенідів при подібних умовах конденсації.

Добре відомо, що часто конденсати з'єднань A_2B_6 , отримані різними методами, є поліморфними та містять як кубічну, так і гексагональну фази. Одночасне існування цих фаз обумовлено близькими значеннями їх енергій утворення і низькими значеннями енергії міжфазної поверхні сфалерит – вюртцит. Тому нами проводився фазовий аналіз конденсатів.

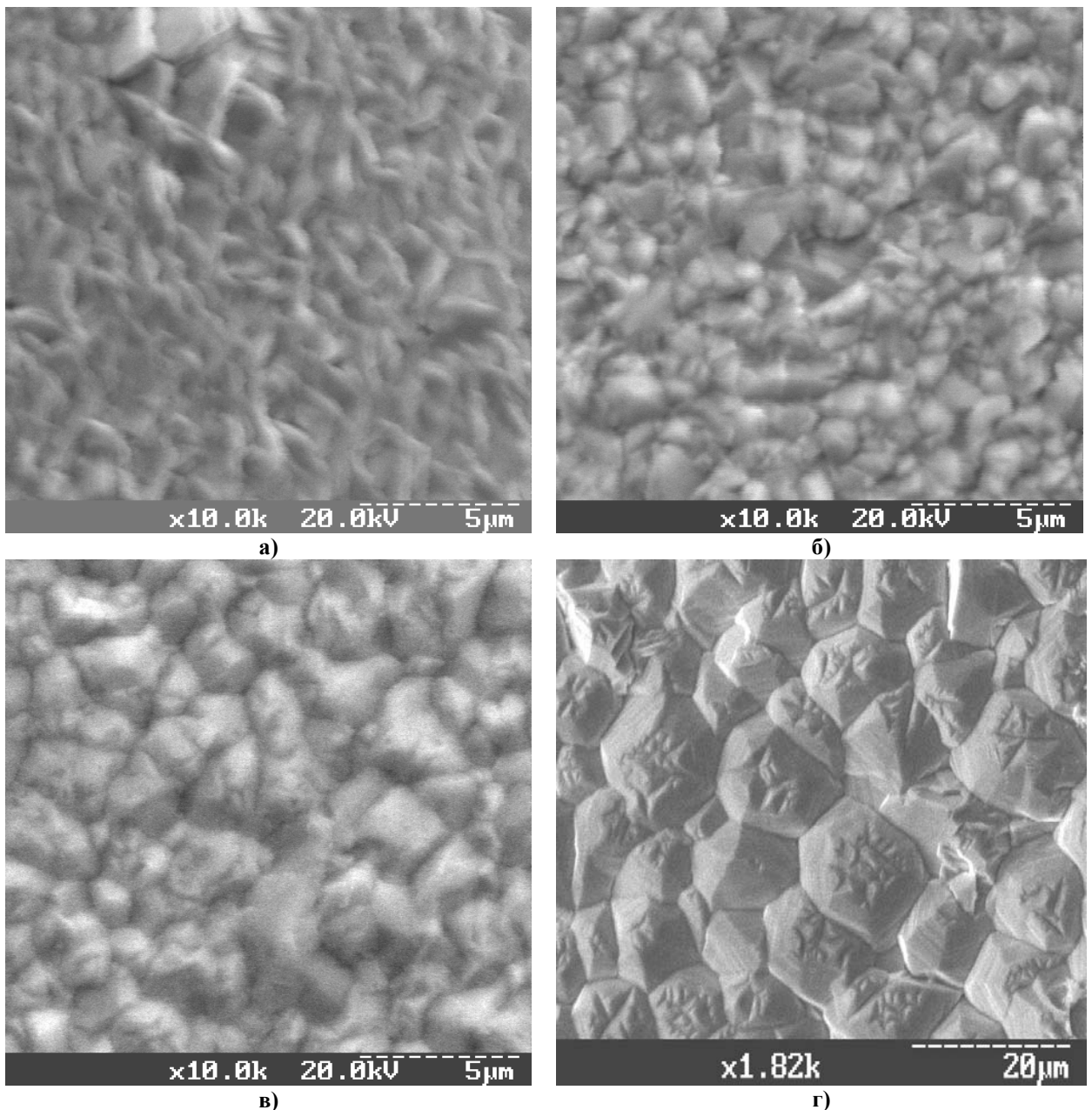


Рис. 2.– Мікроструктура поверхні плівок ZnTe. Температура підкладки, К: 473 (а); 603 (б); 693 (в); 773 (г).

Дифрактограми від шихти та плівок ZnTe та ZnS, отриманих при різних температурах підкладки, представлені на рис. 3. Як показав їх аналіз шари ZnTe у всьому дослідженому інтервалі температур осадження мають кубічну структуру, гексагональна фаза рентгенографічно не виявляється (рис 3, б, в). Така ж кристалічна структура є характерною і для низькотемпературних конденсатів ZnS (рис.3, д). Як правило, на дифрактограмах реєструються

відбивання від площин (111), (220), (311), (222), (331), (422) кубічної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків є піки (111) та (222), що свідчить про наявність текстури. При дослідженні конденсатів з яскраво вираженою текстурою [111], незважаючи на використання відповідних фільтрів, також виявлялися рефлекси, які відповідали відбиванню K_{β} випромінювання від площини (111).

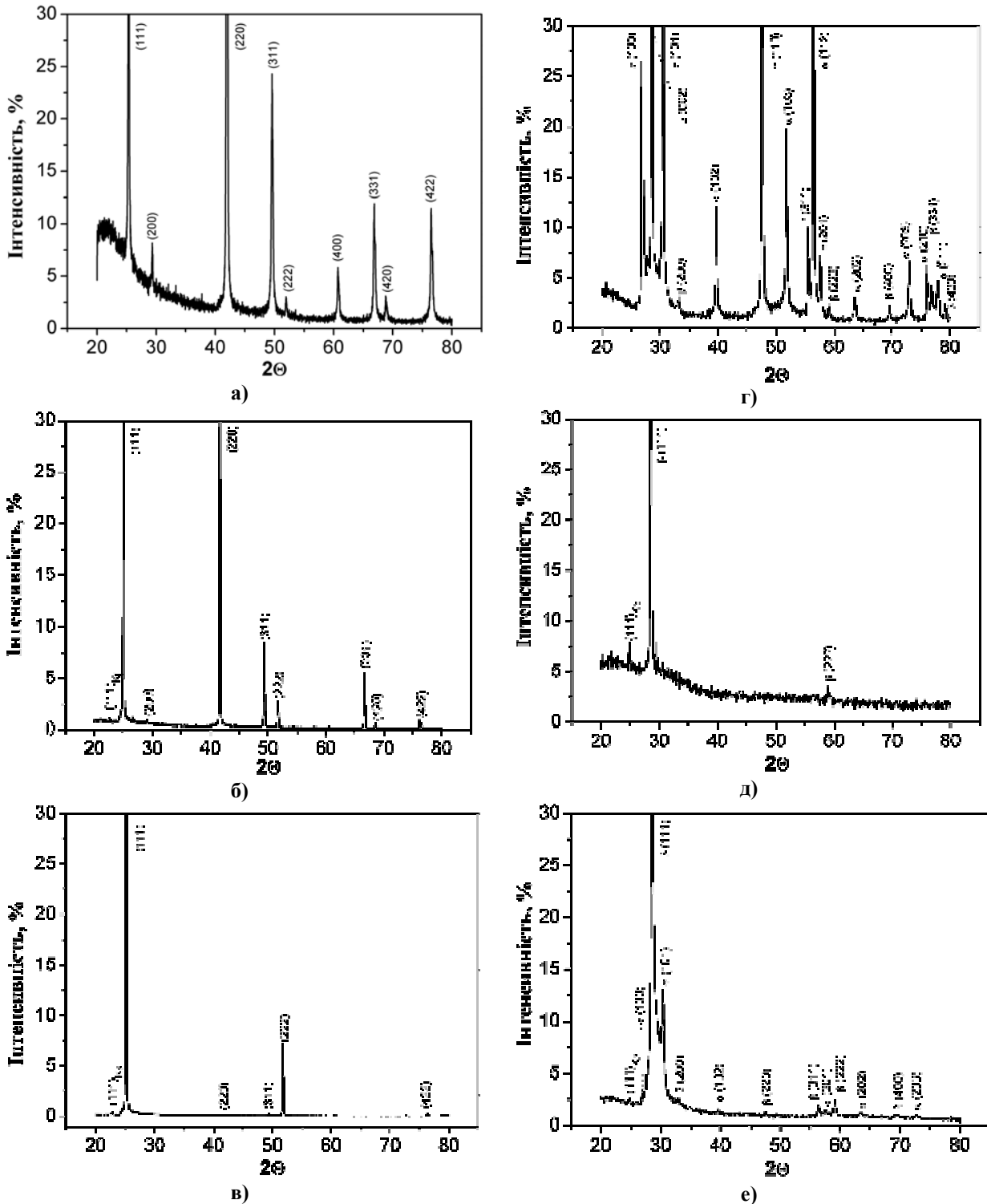


Рис. 3. Дифрактограми від плівок ZnTe та ZnS отриманих при різних фізико-технологічних режимах конденсації: шихта ZnTe (а); $T_n = 603$ К (б); $T_n = 773$ К (в); шихта ZnS (г); $T_n = 373$ К (д); $T_n = 803$ К (е)

При $T_n > 573$ К в плівках ZnS з'являються сліди гексагональної фази, кількість якої дещо збільшується при зростанні T_n (рис.3, є). Таким чином високотемпературні конденсати сульфиду цинку є двофазними. Отримані результати добре узгоджуються з даними розрахунків наведеними в [11] згідно з якими стійкість структури цинкової обманки зростає у ряду CdS-ZnS-CdSe-ZnSe-CdTe-ZnTe. Тому в плівках ZnTe утворення вюртцитної фази малоімовірно навіть в умовах далеких від термодинамічно рівноважних. Одночасно в плівках ZnS існування нестабільної гексагональної фази можливе.

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках халькогенідів аксіальну текстуру росту [111], досконалість якої збільшувалась при збільшенні товщини конденсату та залежала від режимів конденсації плівок. Слід відмітити, що така аксіальна текстура росту у сфалеритних плівках з'єднань A_2B_6 є базовою, оскільки цей напрям співпадає з віссю гвинтової дислокації халькогенідів, тобто з напрямом найбільш швидкого росту кристалітів [11].

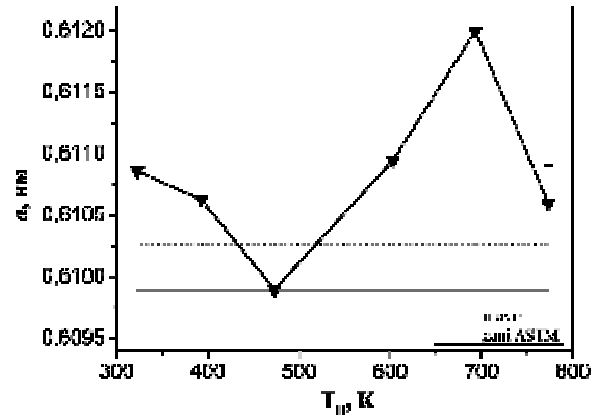
Розмір ОКР у плівках халькогенідів складає 60-140 нм, він дещо збільшується при зростанні температури конденсації. Отримані значення суттєво менші розмірів кристалітів, які виявляються методами оптичної та растрової мікроскопії. Це може бути пов'язане з великою кількістю дефектів пакування присутніми у плівках.

Відомо, що період кристалічної ґратки a двокомпонентних напівпровідників є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення та ін., саме тому його прецизійне вимірювання дає можливість вивчення цих процесів. Відповідні результати рентгендіфрактометричного визначення a шихти, з якої проводилось випаровування, та плівок халькогенідів, отриманих при різних режимах конденсації для кубічної та гексагональної фаз наведені на рис.4, 5.

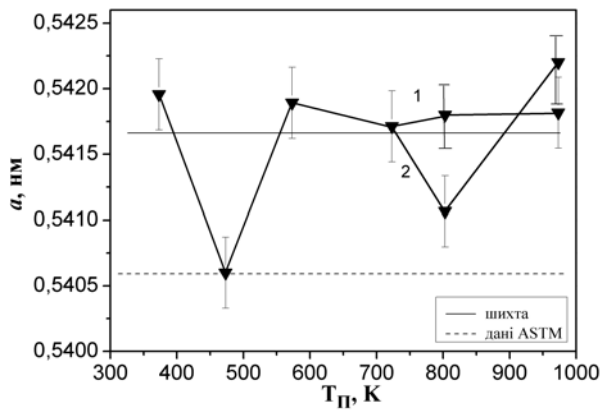
Експериментальні значення сталої ґратки ZnTe в плівках ($a=0,60990 \pm 0,61200$ нм) та шихті ($a=0,60990$ нм) добре корелюють з даними ASTM ($a=0,61026$ нм), а також результатами одержаними в роботах [4,11] при дослідженні монокристалів ($a=0,6100$; $0,61037$ нм) та плівок ($a=0,61060$ нм) халькогеніду цинку.

Період ґратки шихти ZnS складає $a=0,541633$ нм, а кубічної фази плівок змінюється в інтервалі $a=0,54060-0,54196$ нм. Ці значення знаходяться посередині між наведеними в ASTM ($a=0,54060$ нм) та довіднику Міркіна ($a=0,54230$ нм) [14]. Необхідно відмітити, що у випадку високотемпературних конденсатів значення a знайдені за кутами відбивань від різних кристалографічних площин апроксимувалися не однією, а двома різними лініями. З нашої точки зору це свідчить про деформацію кристалічної ґратки матеріалу, наприклад, внаслідок утворення вакансій чи впровадження атомів цинку (сірки) в міжвузля.

Для гексагональної фази ZnS отримані такі



а)



б)

Рис. 4. Залежність сталої ґратки a кубічної фази матеріалу плівок ZnTe (а) та ZnS (б) від температури конденсації T_n .

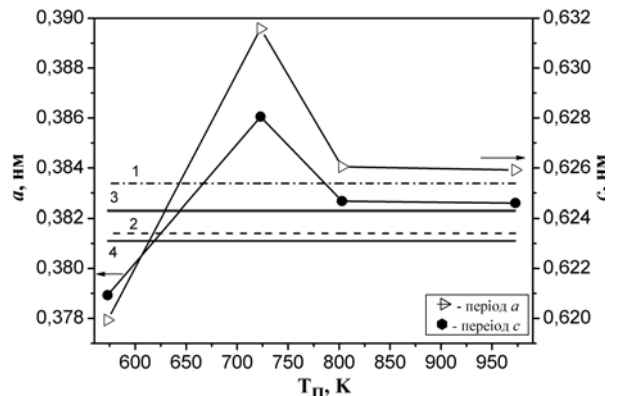


Рис. 5. Залежність сталих ґратки a , c гексагональної фази плівок ZnS від температури конденсації T_n .

значення параметрів ґратки $a=0,3789-0,3861$ нм та $c=0,6199-0,6316$ нм ($c/a=1,64-1,66$). Ці значення також добре корелюють з даними наведеними в ASTM $a=0,3811$ нм; $c=0,6234$ нм ($c/a=1,64$).

Як видно з рис.4, 5 залежності $a-T_n$ для конденсатів ZnTe та ZnS мають складний характер. Відмінність значень сталої ґратки у плівках нанесених при різних фізико-технологічних умовах

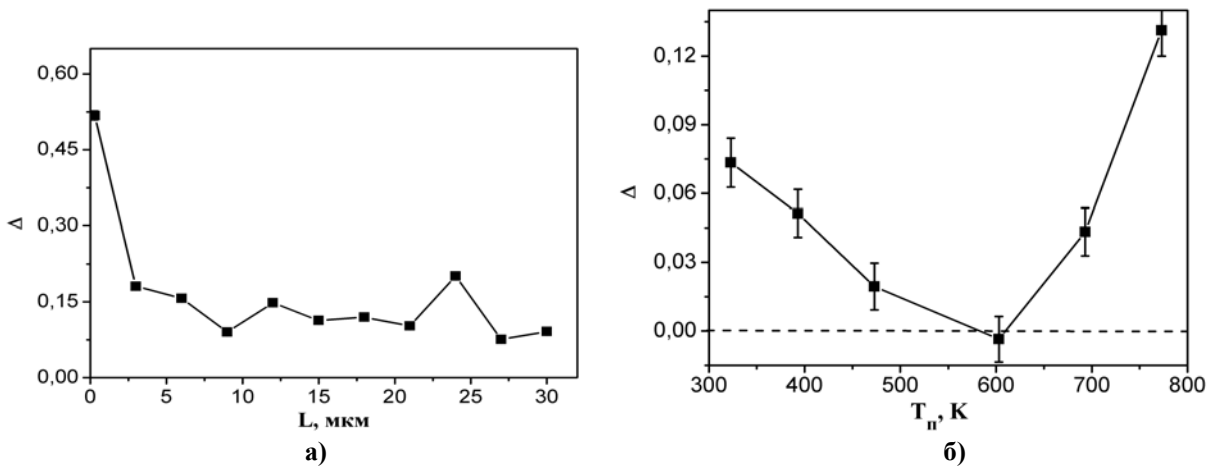


Рис. 6. Результати рентгеноспектрального аналізу: зміна стехіометрії плівок ZnTe по товщині зразка (а) та в залежності від температури підкладки T_n (б).

пов'язана зі зміною елементного складу матеріалів, що було підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу шарів. Наприклад у випадку плівок ZnTe їх стехіометрія лежить в інтервалі $\Delta = 0-0,131$ (рис.6, а). Одночасно концентрація компонентів практично є сталою по товщині шару (рис.6, б). Зміна концентрації цинку та телуру (сірки) в плівках отриманих при різних температурах підкладки, очевидно, обумовлена особливостями неконгруентного випаровування шихти та процесами десорбції компонентів з'єднань з поверхні плівки.

Типові ВАХ та σ - T характеристики плівок ZnTe наведені на рис. 7. У багатьох випадках залежності струм-напруга сандвіч структур з прошарком халькогеніду є нелінійними. Проведений аналіз свідчить, що ці нелінійності обумовлені протіканням струмів обмежених просторовим зарядом. З використанням методу диференціальної спектроскопії отримані розподіли концентрації пасток у забороненій зоні матеріалів та визначені їх концентрація ($N_T \sim 10^{13}$ - 10^{14} cm^{-3}) та глибина залягання ($E_T = 0,5$ - $0,6$ eV).

На σ - T залежностях в основному спостерігаються три лінійні ділянки з енергіями активації $E_{a1} = 0,42$ eV, $E_{a2} = 0,52$ eV та $E_{a3} = 0,72$ eV відповідно. Оскільки плівки спеціально не легувалися ці енергії відповідають енергії активації власних дефектів та їх комплексам з неконтрольованими домішками.

Висновки

Методом термічного випаровування у КЗО при різних фізико-технологічних режимах отримані тонкі плівки ZnTe, ZnS. Проведене комплексне дослідження структурних та електрофізичних характеристик цих шарів. В результаті визначені основні характеристики конденсатів, такі як текстура, період кристалічної ґратки, розміри кристалітів, питома провідність, енергія активації провідності, а також досліджена залежність цих параметрів від

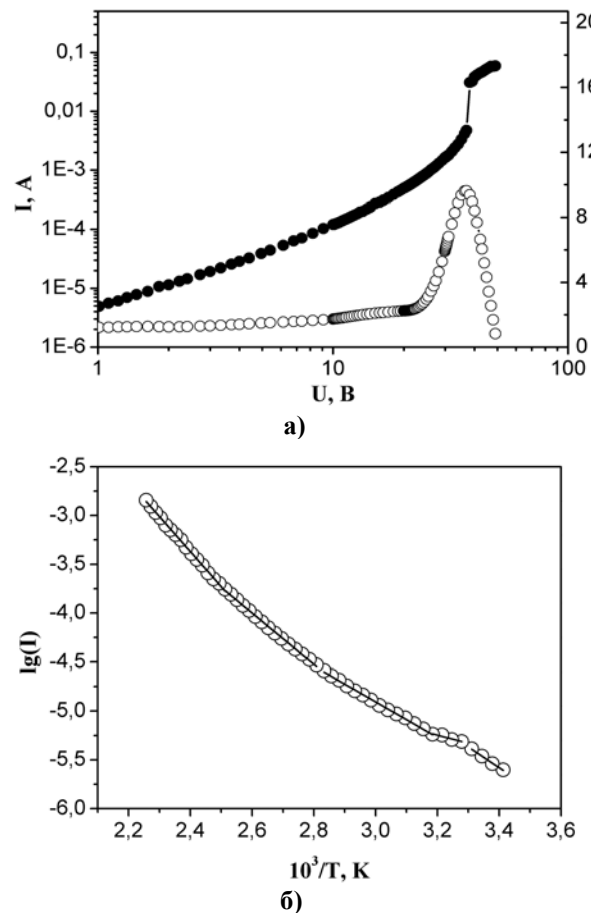


Рис. 7. Типові ВАХ та $\alpha = \frac{d \lg I}{d \lg U}$ (а) та σ - T залежності (б) сандвіч-структур з прошарком ZnTe.

фізико-технологічних умов конденсації шарів. Встановлені оптимальні умови отримання однорідних конденсатів стехіометричного складу ($T_n = 573 - 623$ K).

- [1] R. Bhargava, editors. *Properties of wide band gap II–VI semiconductors*. – London, United Kingdom: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers; - p. 238 (1997).
- [2] F.C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna . Molecular-beam-epitaxy-grown ZnSe/ZnTe high-reflectivity distributed Bragg reflectors *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, pp.878- 882 (1999).
- [3] D. Franta, I. Ohlidal, P. Klapetek et all. Optical properties of ZnTe films prepared by molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films.*, **468**, pp.193-202 (2004).
- [4] H. Bellakhder, A. Outzourhit, E.L. Ameziane. Study of ZnTe thin films deposited by r.f. sputtering// *Thin Solid Films.*, **382**, pp.30-33 (2001).
- [5] L.X. Shao, K.H. Chang, H.L. Hwang. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications // *Appl.Surf.Sci.* **212**, pp.305-310 (2003).
- [6] A. Erlacher, A. Lukaszew, R. Jaeger et all. Structural and surface analysis of thin-film ZnTe formed with pulsed-laser deposition // *Surf. Sci.*, **600**, pp.3762-3765 (2006).
- [7] S. Yano, R. Schroeder, B. Ulrich, et all. Absorption and photocurrent properties of thin ZnS films formed by pulsed-laser deposition on quartz // *Thin Solid Films*, **423**(2), pp.273-276 (2003).
- [8] A.A. Ibrahim, N.Z. El-Sayed, M.A Kaid et all. Structural and electrical properties of evaporated ZnTe thin films // *Vacuum.*, **75**, pp.189-194 (2004).
- [9] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishna Reddy. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation // *Appl.Surf. Sci.*, **253**, pp.2409-2415 (2006).
- [10] A. Lopez-Otero. Hot wall epitaxy. Invited Review// *Thin Solid Films.*, **49**, pp.3-57 (1978).
- [11] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский *Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6* . Изд-во ЛГУ, Ленинград. 311 с (1978).
- [12] *Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards)*. Published by the International Centre for diffraction data. USA. 432 p. (1988).
- [13] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. Металлургия, М. 632 с. (1982).
- [14] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. Физ.-мат. литература, М. 863 с. (1961).
- [15] А.С. Опанасюк, Н.В. Тиркусова, І.Ю. Проценко. Деякі особливості реконструкції розподілів глибоких станів методом інжекційної спектроскопії // *Журнал фізичних досліджень.*, **4**(2), С.208-215 (2000).
- [16] A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk, N.V. Tyrkusova. High-temperature injection spectroscopy of deep traps in CdTe polycrystalline films // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*. **6**(4), pp.444-449 (2003).
- [17] Б.Т. Бойко, Г.И. Копач, В.Р. Копач и др. Кристаллическая и энергетическая структура пленок CdTe для фотоэлектрических преобразователей // *Bulg. J.Phys.* **11**(2), С. 18-29 (1984).

S.N.Danilchenko*, T.G.Kalinichenko*, M.M.Kolesnik, D.I. Kurbatov, A.S.Opanasyuk

The Structural and Electrical Properties of ZnTe, ZnS Thin Films

Sumy State University, R.-Korsakova Str., 2, Sumy 40007

*Applied Physics Institute NAS Ukraine, Petropavlivska Str., 58, Sumy, 40030

In paper the structural and electrical characteristics ZnTe and ZnS thin films obtained in quasi- close volume at different condensation temperatures was investigated. The examination of the films chemical composition and structure was carried out by X-ray spectrography, X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy, the electrical properties was investigated from measurements of the current density–voltage (J–V) characteristics and σ – T dependency. This researches allowed to determine the basic thin films parameters, such as: phase composition, type and period of crystal lattice, growth texture, crystallites size, activation energy and also their dependence on conditions of samples preparation. The optimal conditions of obtaining the homogeneous thin films with stoichiometric composition are established.

Key words: ZnTe, ZnS, structure, period of crystal lattice, stoichiometry, current –voltage characteristics, activation energy