ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 389-398

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 389-398

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, О.Л. Соколов, І.М. Ліщинський, І.С. Биліна

Структуроутворення у тонких плівках кадмій телуриду на скляних та ситалових 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

Методами атомно-силової мікроскопії досліджено особливості формування тонкоплівкових наноструктур кадмій телуриду на підкладках із скла і ситалу, отриманих у квазізамкненому об'ємі методом «гарячої стінки».

Ключові слова: телурид свинцю, наноструктури, процеси росту, парова фаза, гаряча стінка.

Стаття поступила до редакції 11.10.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

I. Вступ

Кадмій телурид – широкозонний напівпровідник із групи сполук II-VI, який широко використовується в якості активних елементів нелінійної оптики та оптоелектроніки [1,2]. Зокрема, тонкі плівки CdTe є базовими шарами у сонячних батареях і модулях при фотогальванічному перетворенні енергії [3]. Останнє зумовлено тим, що лабораторні дослідження підтвердили можливість отримання К.К.Д сонячних батарей до 15%, а модулів на їх основі до 11% [3]. Однак подальші успіхи у підвищенні К.К.Д цих структур за останні роки досить незначні. Такий стан пов'язаний із недостачею фундаментальних знань, які стоять на перешкоді створення високоефективних сонячних батарей на основі полікристалічного кадмій телуриду. Серед інших, суттєвою проблемою є саме структурно-технологічна. Наявність міжзеренних меж і порожнин, розміри окремих кристалітів та топологія конденсатів CdTe визначають комплекс процесів, пов'язаних із явищами переносу які є домінуючими при функціонуванні активних елементів [4-7]. При цьому слід вважати перспективними комплекс задач, пов'язаних із розробкою економічно оправданих технологій формування як тонких плівок, так і двовимірних конденсатів. Саме на останні покладаються найбільш оптимістичні прогнози. Наявність новітніх методик дослідженя початкових стадій зародження і росту наноструктур у значній мірі сприяють успішному розв'язанню задач, що виникли.

Таблиця

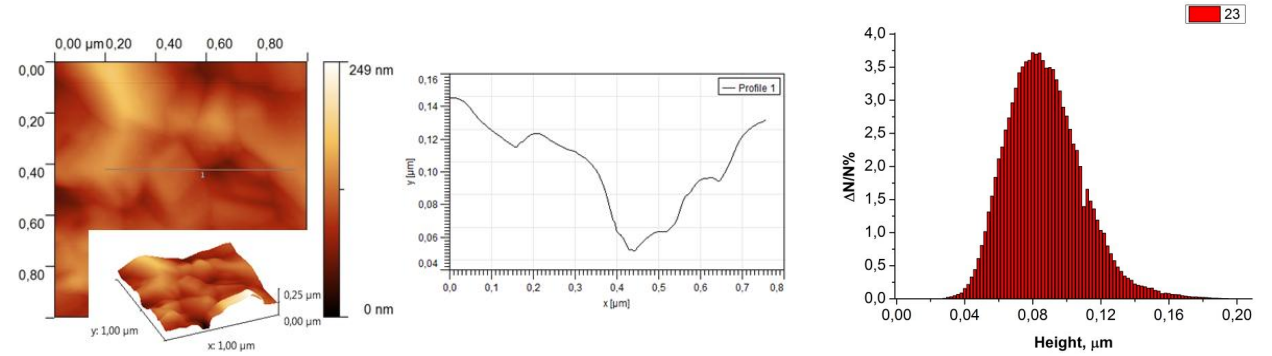
Технологічні параметри отримання тонкоплівкових наноструктур CdTe на підкладках із скла та ситалу методом гарячої стінки

№ зразка	Тем-тура підкладки $T_п$,°C	Тем-тура випарника $T_в$,°C	Тем-тура стінки $T_с$,°C	Час осадження t, хв
12	250	500	550	5
13	250	500	550	1
14	250	500	550	0.5
15	250	500	550	0.3
17	250	450	500	1
23	250	400	450	1
25	150	450	500	1
26	200	450	500	1
27	250	450	500	1

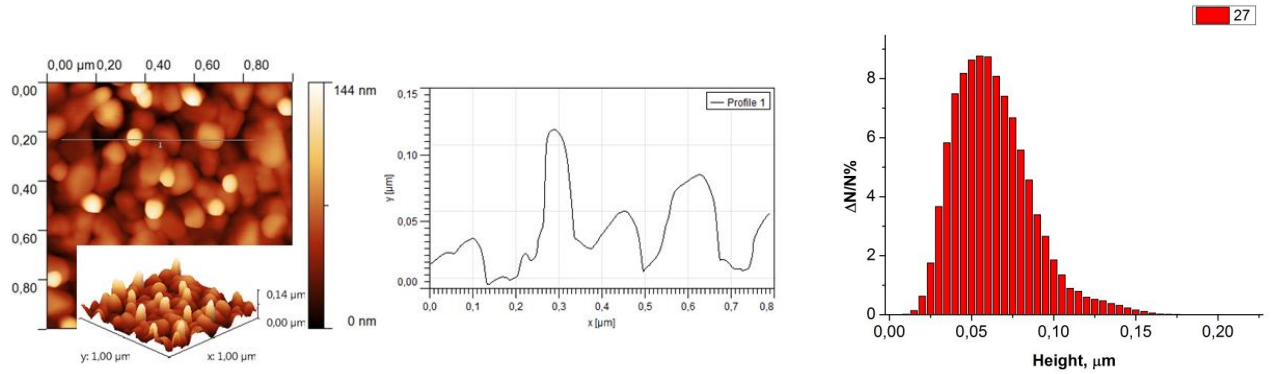
У роботі методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено процеси формування парорфазних конденсатів кадмій телуриду, осаджених на ситалових та скляних підкладках.

II. Методика експерименту

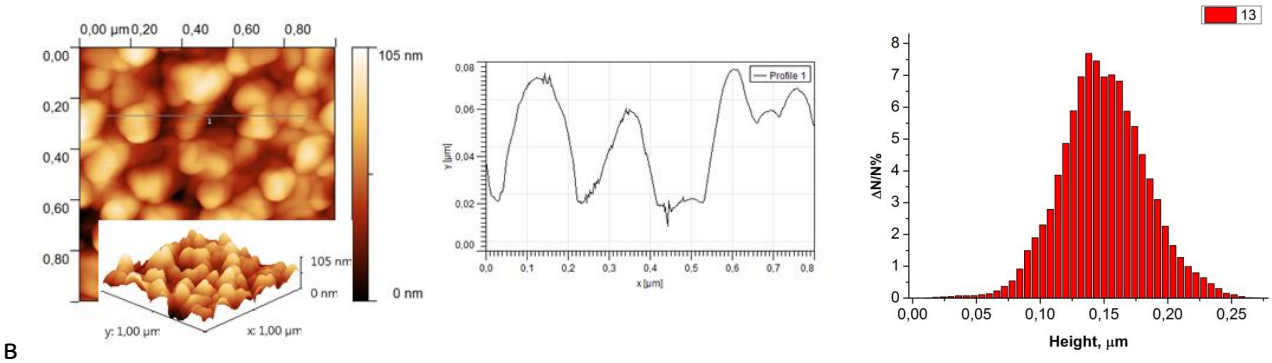
Тонкоплівкові наноструктури CdTe отримували з парової фази за допомогою методу гарячої стінки згідно [7]. Процес



а



б



в

в

I II III

Рис. 1. АСМ – зображення (I), профілограми (II) і гістограми розподілу висот (III) наноструктур CdTe, осаджених на підкладки із скла при різній температурі напилення $T_в$,°C: 400 (а), 450 (б), 500 (в); $T_п$=250 °C, $T_с = T_в + 50$°C, $t_н = 1$хв.

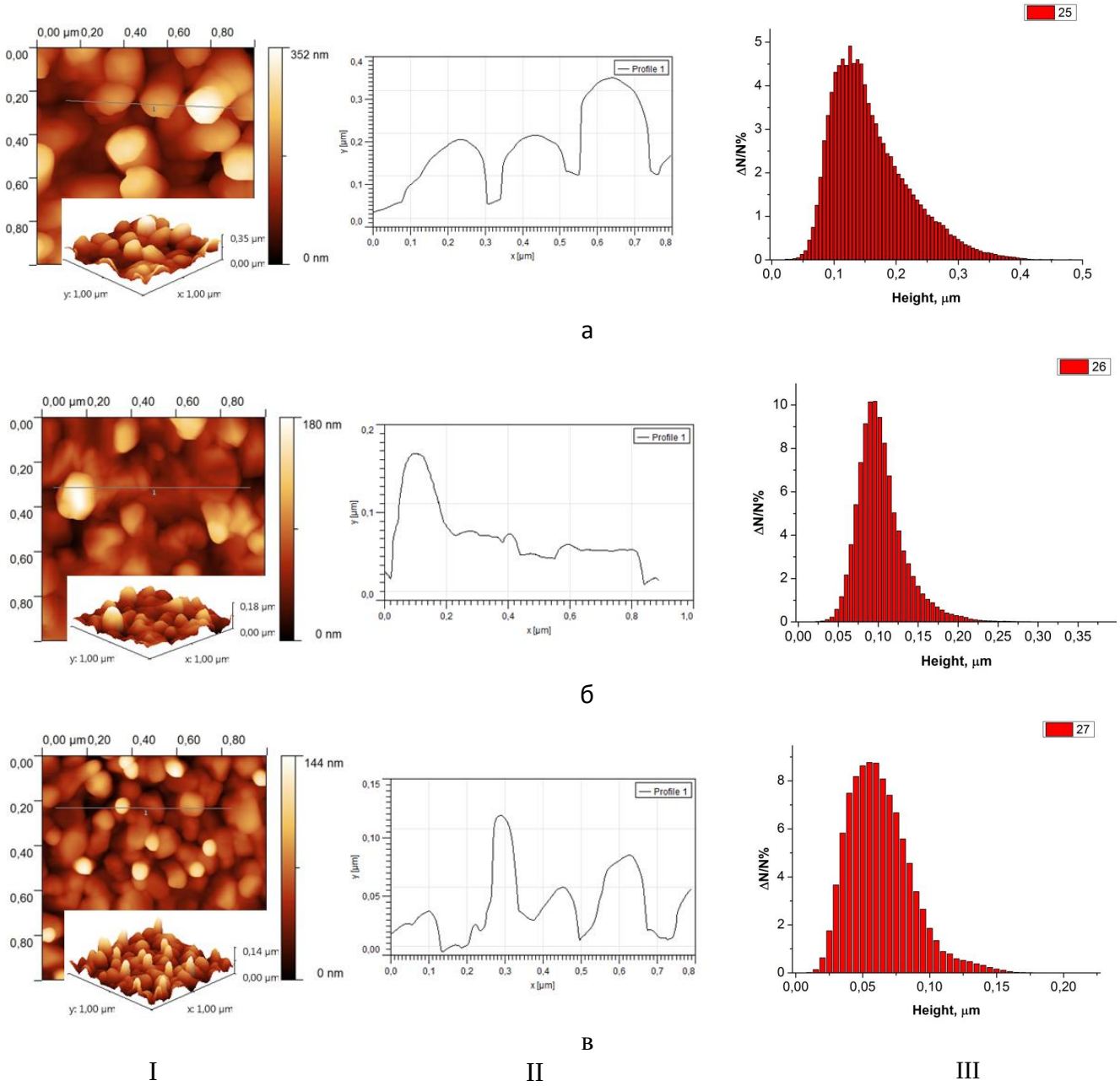


Рис. 2. АСМ – зображення (I), профілограми (II) і гістограми висот (III) наноструктур CdTe на підкладках скла при різній температурі осадженняТ$_п$,°С: 150 (а), 200 (б), 250 (в); Т$_в$=450 °С, Т$_с$=500 °С, t$_н$=1 хв.

осадження відбувався на підкладках із скла та ситалу. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах T_B = (400 – 500)°С. Цей інтервал температур був вибраний тому, що у цій області CdTe випаровується конгруєнтно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [1]. Температура стінки камери Тс підтримувалась на 50 К вище температури випарника Тв. Температуру осадження на підкладки змінювали в інтервалі $T_п$ = (150 – 250)°С. Товщину конденсату задавали часом осадження t = (0,5-5) хв. у межах (0,008-0,45) мкм (табл. 1). Товщину отриманих плівок визначали оптичним методом (за інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання).

Отримані тонкоплівкові структури досліджувалися методами атомно-силової

мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.

III. Результати експерименту

Слід відзначити, що сконденсовані у вакуумі структури відзначаються певною специфікою, пов'язаною із значними переохолодженнями і пересиченням пари порівняно із умовами кристалізації масивних кристалів та багаточисельними фізико-технологічними параметрами, які впливають на кінетику їх формування. До останніх слід віднести наступні [8]:

- температура випаровування, яка визначає стан частинок пари та їх енергію, які можуть впливати на процеси

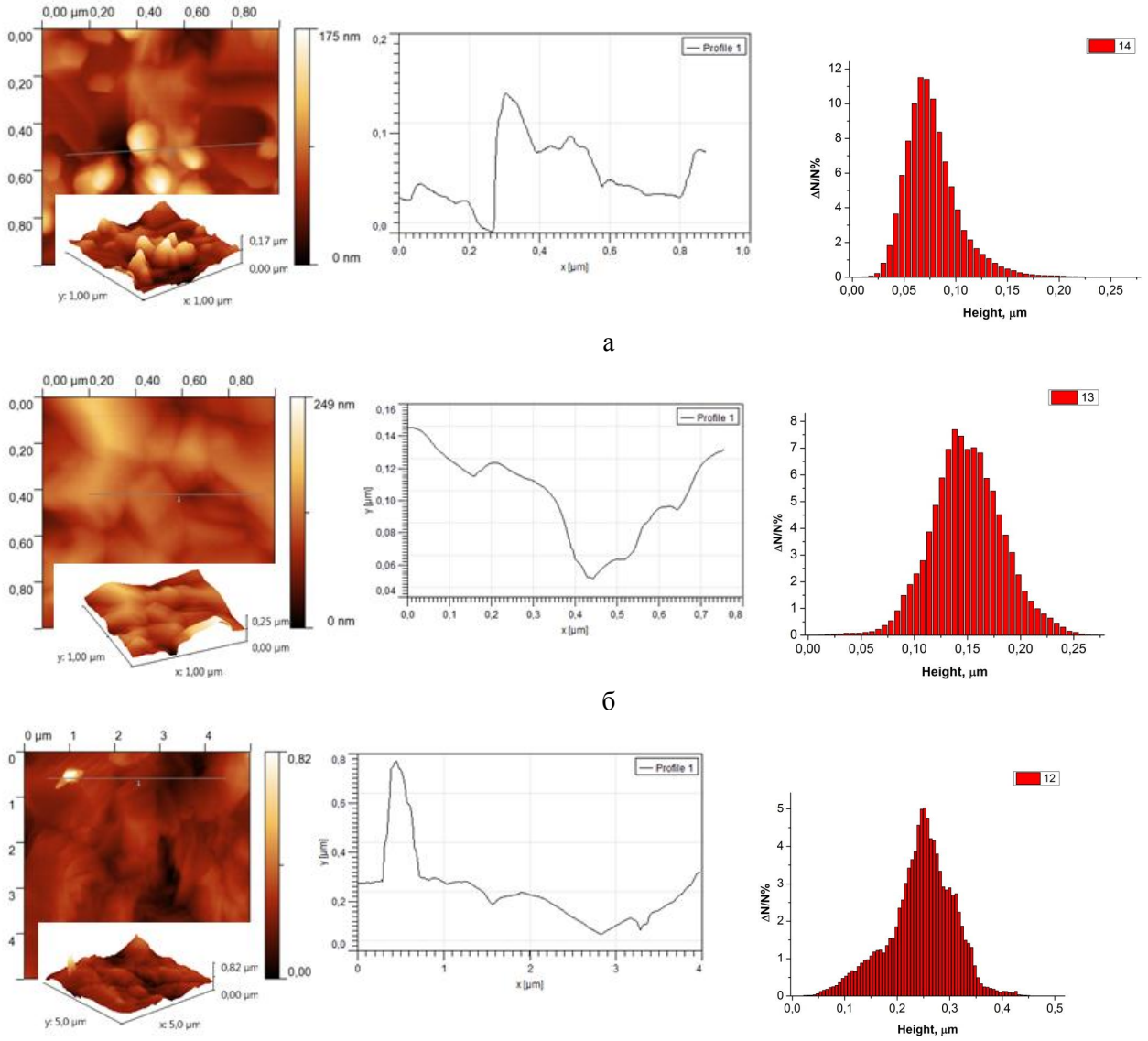
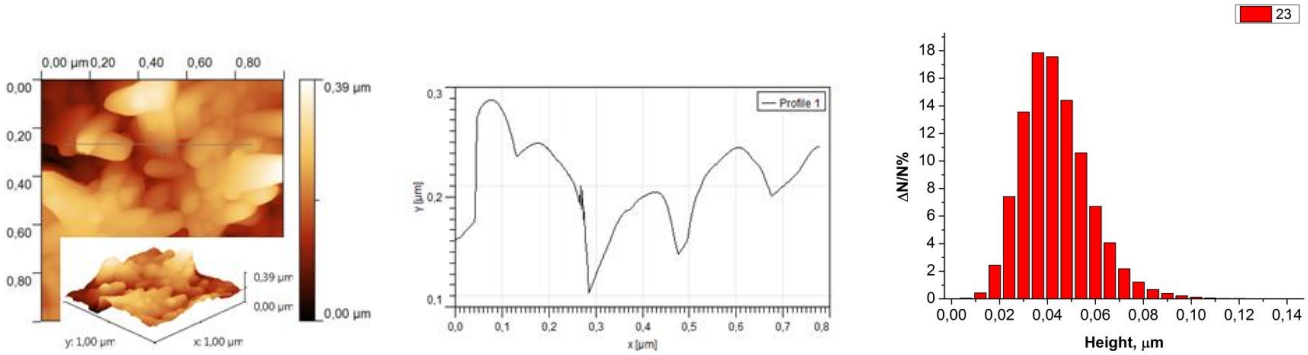
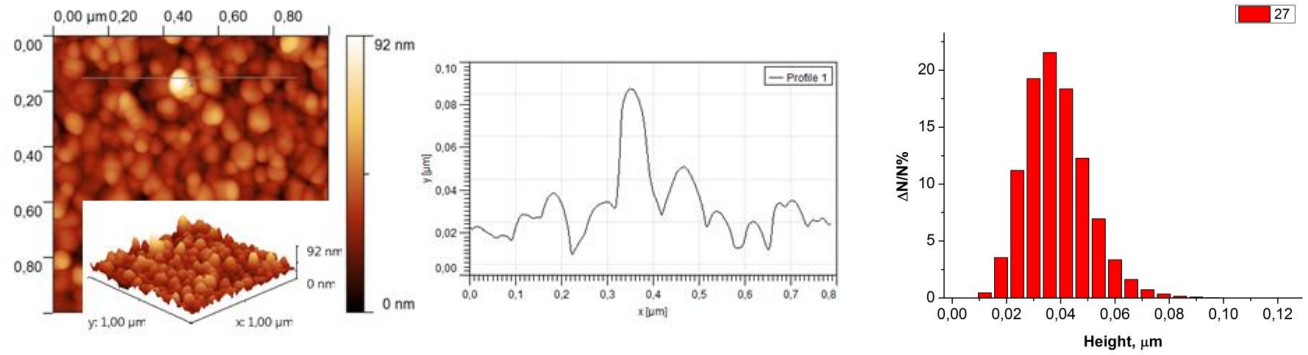


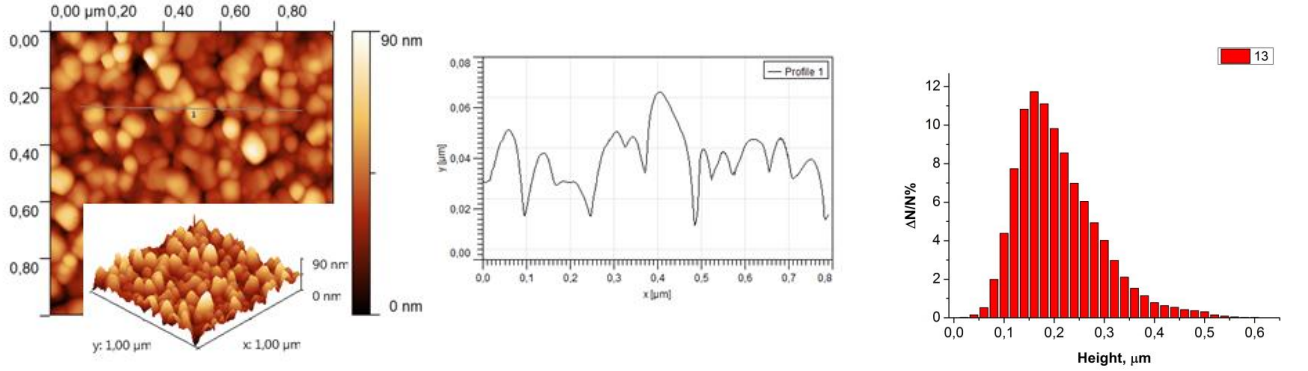
Рис. 3. АСМ – зображення (I), профілограми (II) і гістограми висот (III) наноструктур CdTe на підкладках скла при різному часі осадження $t_н$, хв: 0,5 (а), 1 (б),5 (в); $T_в$=500 °C, $T_с$=550 °C, $T_п$=250°C.



а



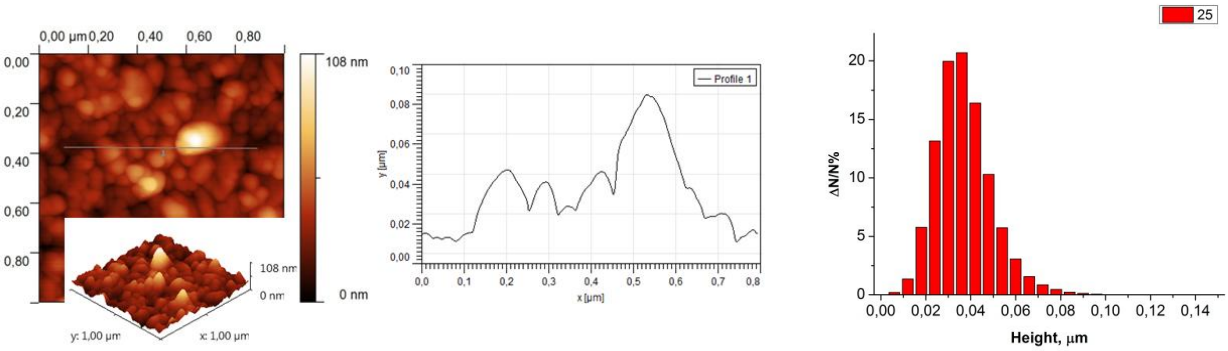
б



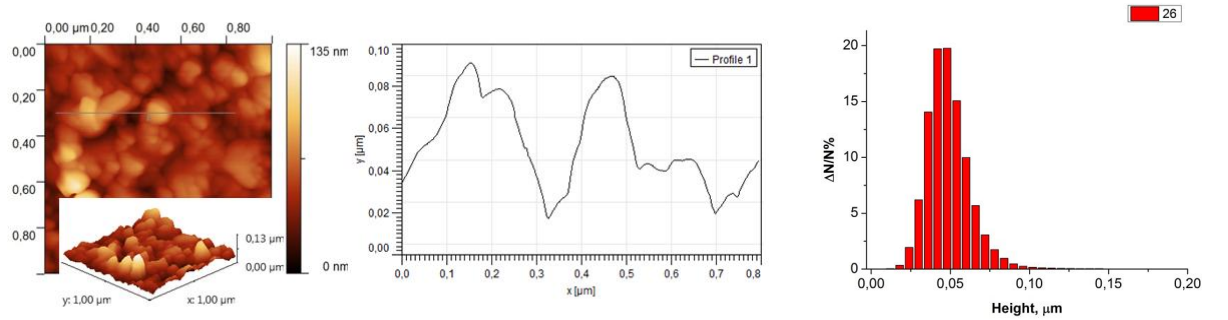
в

I II III

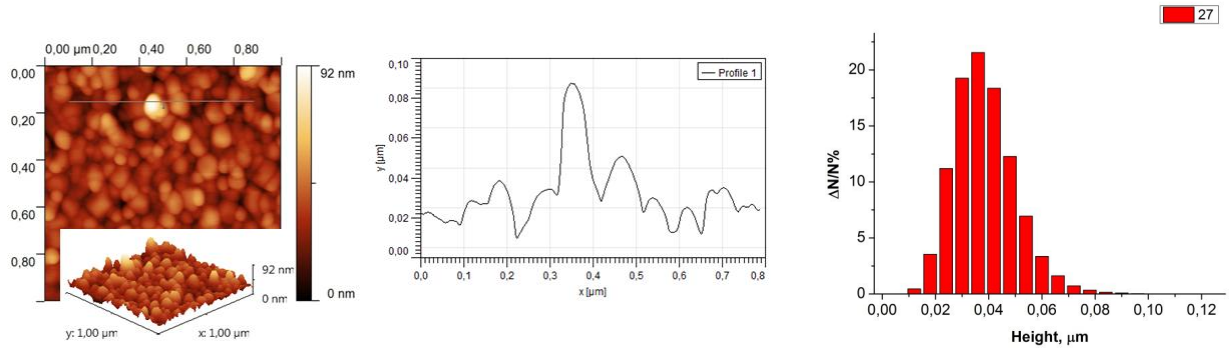
Рис. 4. АСМ – зображення (I), профілограми (II) гістограми висот (III) наноструктур CdTe, осаджених на підкладки із ситалу при різній температурі випаровування $T_в$,°C: 400 (а), 450 (б), 500 (в); $T_п$=250 °C, $T_с$=$T_в$+50°C, $t_н$=1хв.



а



б



в

I II III

Рис. 5. АСМ – зображення (I), профілограми (II) і гістограми висот (III) наноструктур CdTe на підкладках ситалу при різній температурі осадження $T_п$,°C: 150 (а), 200 (б), 250 (в); $T_в$=450 °C, $T_с$=500 °C, $t_н$=1хв.

структуроутворення як на початкових, так і наступних стадіях конденсації;

- температура підкладки являє собою один із самих суттєвих параметрів, що визначає механізми конденсації і росту, ступінь фазової структурної та субструктурної нерівно важності, особливо при конденсації пари на аморфних підкладках;
- фізико-хімічні характеристики підкладки визначають структурний (аморфний, полікристалічний або монокристалічний) і субструктурний стан, якість поверхні конденсату, його топологію.

Дана робота є логічним продовженням досліджень, проведених нами раніше [7], які стосувалися результатів особливостей формування тонко плівкових структур CdTe, отриманих лише на основі використання оптичних металографічних методів. Отримані додаткові дані АСМ-досліджень тих же самих

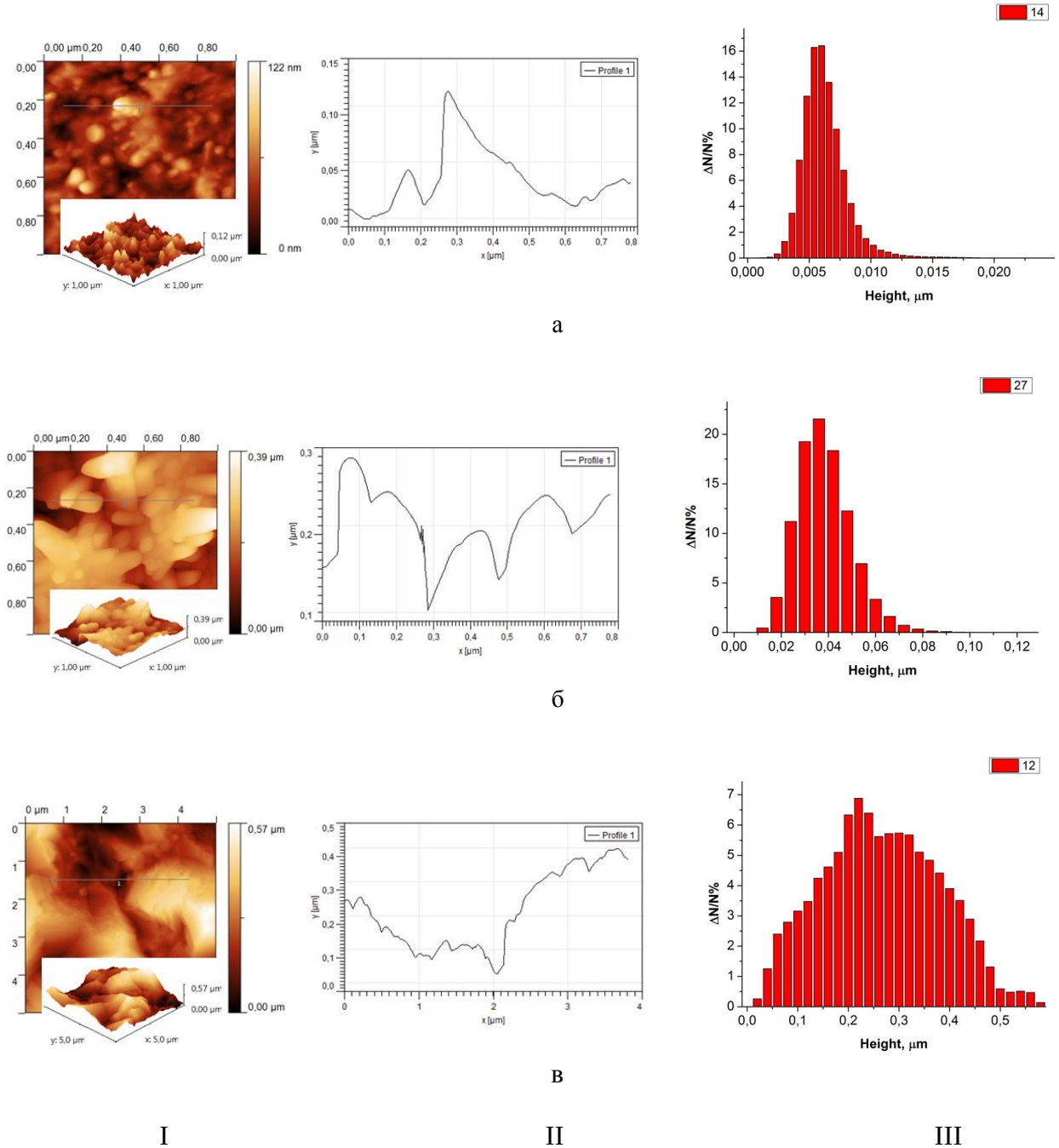


Рис. 6. АСМ – зображення (I), профілограми (II) і гістограми висот (III) наноструктур CdTe на підкладках ситалу методом гарячої стінки при різному часі осадження t, хв:0,5 (а), 1 (б), 5 (в); $T_в$=500 °С, $T_с$=550 °С, $T_п$=250°С.

взірців у значній мірі поглиблюють розуміння поставленої проблеми. Зупинимося коротко на презентації.

Досліджувалися топологічні особливості тонко плівкових структур CdTe на підкладках із скла і ситалу як вже зазначали вище, отримані у єдиному технологічному циклі, від трьох факторів (таблиця):

- температури осадження $T_П$ при сталих температурах випарування $T_В$, стінок камери $T_С$ та часі осадження t;
- температури випаровування $T_В$ при сталих температурах підкладок $T_П$ та часі осадження t;
- часу осадження t при сталих температурі підкладки $T_П$, випаровування $T_В$ та стінок камери $T_С$ (рис. 1 – рис. 6).

Деякі із результатів АСМ-дослідження

наведено на рис. 1-рис. 6. Видно, що всі тонкоплівкові конденсати CdTe характеризуються сукупністю окремих утворень у вигляді стовпчастих (рис. 1,б; рис. 2, а; рис. 4,б) чи пірамідальних (рис. 2, б, в; рис. 3, а; рис. 4,в; рис. 5,а) структур. При цьому як їх латеральні розміри, так і висота визначаються технологічними факторами осадження (T_B, $T_П$, t). Так, зокрема, середня висота наноструктур CdTe при зміні температури випаровування T_B = (400-500)°C і сталих $T_П$ =250 °C, t =1 хв зростають від 0,06 мкм до 0,15 мкм для скляних підкладок (рис. 1) і (0,04-0,2) мкм для ситалу (рис. 4) відповідно. При цьому розкид висот наноутворень CdTe як на ситалі, так і склі змінюються у межах (0,01-0,25) мкм (рис. 1-III; рис. 4-III). Що стосується латеральних розмірів, то вони найбільші при низьких температурах випаровування. Так, зокрема при T_B =400 °C їх розміри складають (0,25-0,30) мкм (рис. 1,а – I,II; рис. 4,а – I,II). Подальше підвищення T_B зумовлює їх деяке зменшення (рис. 1, б, в – I,II; рис. 4, б, в, – I,II;). До анологічних закономірностей у розмірах наноструктур CdTe призводить і підвищення температури підкладок (осадження) $T_П$ (рис. 2; рис. 5). Так, при зміні $T_П$ = (150-250) °C нанокристаліти на склі мають чітко виражену тенденцію до зменшення як за висотою (0,15-0,06) мкм, так і за діаметром (0,18-0,09) мкм (рис. 2 – I,II) відповідно. Особливо чітко сформованими є наноутворення при низьких температурах осадження $T_П$ = 150 °C (рис. 2, а – I,II). Аналогічна, але менш виражена картина, має місце і для гетероструктури CdTe/ситал (рис. 5). Зовсім протилежні законномірності спостерігаються при збільшенні часу осадження при сталих температурах $T_П$, T_B і T_C: латеральні розміри і висота наноструктур за величиною зростають (рис. 3; рис. 6). Що стусується інтервалу зміни розмірів нанокристалітів CdTe, то для їх висот він змінюється для скла від (0,02-0,17) мкм при t = 0,5 хв до (0,05-0,25) мкм (0,05-0,42) мкм при t = 5 хв відповідно (рис. 3 – III). При найбільшому із досліджуваних часів осадження пари (t = 5 хв), наноструктури характеризуються достатньо значними розмірами у латеральному напрямку (до 2 мкм і більше) і мають бугроподібну форму, сформовану найбільш ймовірно внаслідок зростання окремих наноструктур (рис. 3,в – I,II; рис. 6, в – III).

IV. Обговорення результатів дослідження

Відомо, що і у випадку коли фази формуються у термодинамічно сталих умовах їх структурний стан може виявитися нерівноважним через наступні причини [8]:

- високу ступінь дисперсності конденсованих частинок;
- внаслідок внутрішніх напруг першого роду;
- через наявність текстур.

Що стосується основного фактору, що текстура є завжди менше рівноважню як монокристал. З іншого боку вона ближче до структурної рівноваги як високодисперсний полікристал із хаотичним розміщенням нанокристалітів. Текстури на неорієнтованих підкладках, що характерно для нашого випадку (рис.1-рис.6) можуть мати самі різні причини утворення. Так, зокрема текстури зародження утворюються на самих початкових стадіях конденсації. Текстура коалесценції виникає внаслідок процесів «переконденсації» ряду нерівноважних, невигідно орієнтованих зародків у орієнтовані із мінімумом поверхневої енергії. Текстура коалесценції, як правило, має місце ще на ранніх етапах осадження конденсату тобто до того як сформується суцільний шар. Текстура росту виникає на пізніх стадіях конденсації, вже у суцільному шарі. Утворення текстур росту зумовлено анізотропією росту нанокристалів, геометрією рельєфу і напрямом пари що осаджується . І, накінець, текструра старіння яка формується в уже сформованому конденсаті через більш менш тривалий час

Проектуючи вище відзначені особливості текстуроутворення на наш випадок (рис 1-рис. 6) можна стверджувати що домінуючим механізмом зародження CdTe на нейтральних підкладках із скла і ситалу слід вважати механізм Фольмера-Фебера для якого характерним є формування окремих зародків конденсату на поверхні підкладок із наступним їх розростанням і зростанням. Останнє чітко відображено в особливостях топології утворення наноструктур як при зміні температури випаровування $T_в$ (рис 1-рис 4), так і температури осадження Тп (рис. 2; рис. 5) Тобто можна констатувати факт реалізації текстур зародження за вище зазначених технологічних факторів $T_п$ =(150-250)°C , $T_в$=(400-500)°C при сталому часі осадження (t=const). Із збільшенням часу осадження пари проявляються ознаки текстури росту (рис.3-

рис.6): розміри нанокристалітів збільшується, змінюється їх орієнтаційний характер. Текстурою росту можна пояснити і незвичайний факт, який пов'язаний із формуванням біль досконалих наноутворень у конденсаті малої товщини (за незначного часу осадження) із зменшенням температури підкладок ($T_п$=150°C, рис. 2,а; рис. 5,а), а не з її підвищенням ($T_п$=250°C, рис.2,в; рис.5, в) як би це здавалося більш ймовірним.

Висновки

1. Методами АСМ-досліджень вивлено особливості структуроутворень у тонкоплівкових наноструктурах CdTe, вирощених із парової фази методом гарячої стінки на підкладках із скла та ситалу.
2. Показано, що через механізм Фольмера-Вебера на підкладках із скла та ситалу формуються окремі наноструктури переважно стовпчастої або пірамідальної форм, розміщених нормально до підкладок.
3. Встановлено, що розміри наноутворень визначаються як температурами випарування (Тв) і підкладки (Тп), так і часом осадження (t) і змінюється у межах (0,01 – 0,25) мкм за висотою і (0,09 – 0,30) мкм у латеральному напрямку відповідно.
4. Зроблено висновок про те, що текстуроутворення у паровому конденсаті CdTe на склі і ситалі здійснюється у процесі зародження і росту нанокристалітів.

Автори висловлюють щиру вдячність Литвину П.К (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Е. Лашкарьова НАН України) за проведені АСМ-дослідження конденсатів.

Робота виконана у рамках проектів МОН України (№ реєстрації 0107U006768) та ДФФД МОН України ((№ реєстрації 0111U005500).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Соколов О.Л. – науковий співробітник;
Ліщинський І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Биліна І.С. – студент.

[1] S.A. Medvedev. Fizika i himija soedinenij AIIBVI (Mir, Moskva, 1970).
[2] A.N. Georgobiani, M.K. Shejkman. Fizika soedinenij AIIBVI (Nauka, Moskva, 1986).
[3] Ju.Z. Bubnov, M.S. Lur'є, F.G. Staros, G.A. Filaretov. Vakuumnoe nanesenie plenok v kvazizamknutom ob#eme (Jenergija, Leningrad, 1975).
[4] I.N. Kalinkin, V.B. Aleskovskij, A.V. Simashkevich. Jepitaksial'nye sloi soedinenij AIIBVI (Izdatel'stvo LGU, Leningrad, 1978).
[5] A.P. Beljaev, V.P. Rubec, M.Ju. Nuzhdin, I.P. Kalinkin. Fizika tverdogo tela 43(4), 745 (2001).
[6] D.M. Freïk, I.V. Gorichok, O.L. Sokolov, V.Ju. Potjak. Fizika i himija tverdogo tila 12(1), 89 (2011).
[7] O.L. Sokolov, V.Ju. Potjak, I.S. Bilina. Fizika i himija tverdogo tila 13(1), 83 (2012).
[8] L.S. Palatnik, M.Ja. Fuks, V.M. Kosevich. Mehanizmobrazovanija i substruktura kondensirovanyh plenok (Nauka, Moskva, 1972).

D.M. Freik, O.L. Sokolov, I.M. Lishynskiy, I.S. Bylina

Structure of Thin Films of Cadmium Telluride on Glass and Pyroceramics Substrates in the Method of "Hot Wall"

Physical-Chemical Institute
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

By atomic force microscopy investigation of the peculiarities of formation cadmium telluride films on glass and pyroceramics substrates in the method of "Hot Wall".

Keywords: lead telluride, nanostructures, the processes of growth, a steam phase.