ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 14, № 2 (2013) С. 420-426

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 14, № 2 (2013) P. 420-426

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

О.Л. Соколов, Я.П. Салій, І.С. Биліна, В.Ю. Потяк

Процеси формування парофазних конденсатів CdTe

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника:
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua;

На основі аналізу результатів АСМ-досліджень отримано гістограми розподілу наночастинок за висотою, визначено максимальні D_m і середні D_c їх латеральні розміри, а також відношення D_m/D_c і шорсткість R_a тонкоплівкових структур CdTe, осаджених на поліроване скло і ситал у методі «гарячої стінки» при різних температурах підкладок $T_П$ = (150 -250) ºС, випарника $T_В$ = (400-500) ºС, стінок камери T_C = ($T_В$+50) ºС та часу осадження $t_н$ = (0,3-5) хв. У рамках оствальдівського дозрівання встановлено механізм росту парофазних структур.

Ключові слова: кадмій телурид, тонкі плівки, наноструктури, гаряча стінка, процеси росту.

Стаття поступила до редакції 05.12.2012, прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

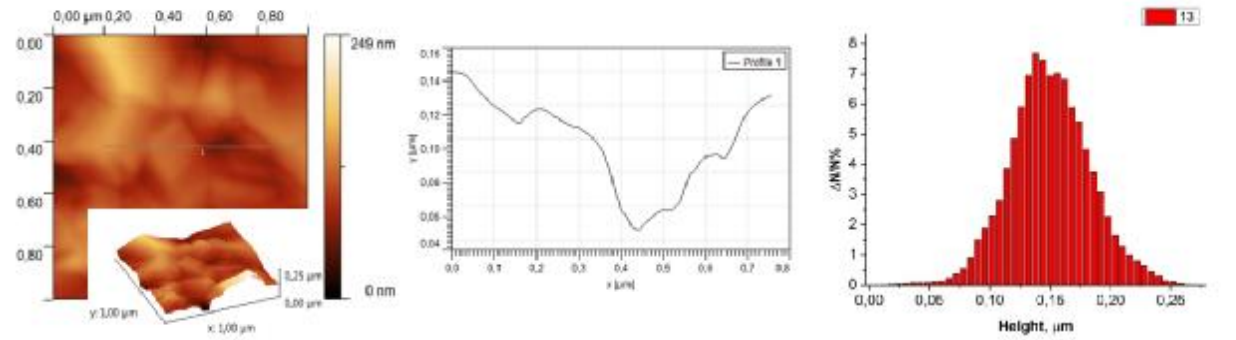
Процеси структуроутворення у парофазних конденсатах кадмій телуриду привертають значну увагу дослідників у зв'язку із широкими можливостями їх використання в опто- та наноелектроніці, зокрема як детектори жорсткого випромінювання та світлодіоди у видимій області оптичного спектру[1-4]. Новітні фізичні методи, такі як атомно-силова мікроскопія (АСМ), дають можливість вивчення морфологічних особливостей наноутворень на різних етапах зародження і росту. Так, у роботі [5] нами встановлено, що на склі та ситалі формуються окремі наноструктури CdTe за механізмом Фольмера-Вебера переважно стовпчастої або пірамідальної форм, розміщені нормально до підкладок (рис. 1). При цьому текстуроутворення здійснюється як у процесі зародження, так і росту нанокристалітів.

Пропонована робота є логічним продовженням попередніх досліджень [5,6] у напрямку кількісного аналізу результатів АСМ-досліджень тонкоплівкових структур кадмій телуриду, осаджених із парової фази на підкладки із скла і ситалу.

I. Методика експерименту

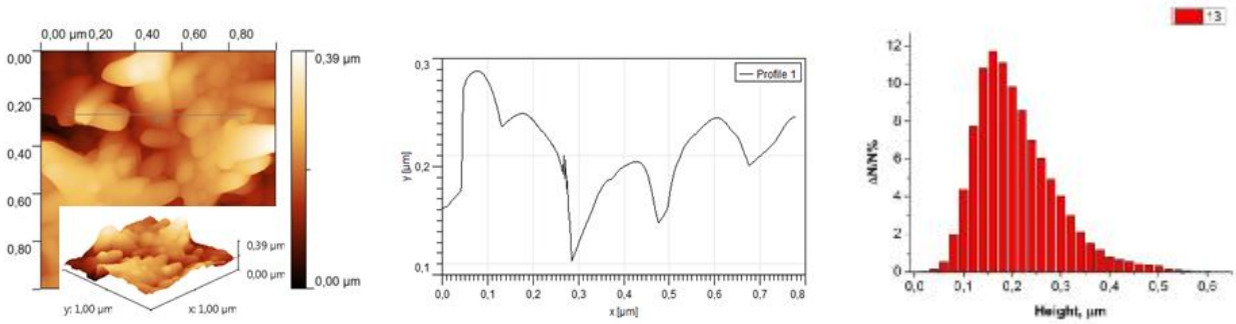
Тонкоплівкові наноструктури CdTe отримували з парової фази за допомогою методу «гарячої стінки» згідно [6]. Процес осадження відбувався на підкладках із скла та ситалу. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах $T_В$ = (400 – 500)°С. Цей інтервал температур був вибраний тому, що у цій області CdTe випаровується конгруєнтно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [1]. Температура стінки камери T_C підтримувалась на 50 °С вище температури випарника $T_В$ (T_C = ($T_В$+50)ºС). Температуру осадження на підкладки змінювали в інтервалі $T_П$ = (150 – 250)°С. Товщину конденсату задавали часом осадження $t_н$ = (0,5-5) хв у межах (0,008-0,45) мкм (табл. 1). Товщину отриманих плівок визначали оптичним методом (за інтерференційною картиною спектрів оптичного відбивання).

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 заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі Gwyddion визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.



I II III

а)



I II III

б)

Рис.1. АСМ – зображення (I), профілограми (II) і гістограми висот (III) наноструктур CdTe, осаджених на підкладки із скла (а) та ситалу (б) при температурі випаровування $T_в$=500 ℃, температурі підкладок $T_п$=250 ℃, температурі стінок камери T_c=550℃ і часі осадження $t_н$ = 1хв.

II. Особливості формування наноструктур

У таблиці 2 наведено основні параметри парофазних конденсатів CdTe, отриманих за різних технологічних факторів. Встановлено, що на підкладках із скла (рис. 2, а) при збільшенні температури осадження $T_П$ від 150 ºС до 250ºС середні висоти наноструктур монотонно зміщуються в область менших значень від 0,15 мкм до 0,05 мкм. Середньоквадратичне відхилення висот зменшується від 0,05 мкм до 0,02 мкм. На підкладках із ситалу (рис. 2, б) вплив температури осадження у заданих межах виявився не суттєвим. Середні значення висот становлять (0,04±0,01) мкм.

Таблиця 1.

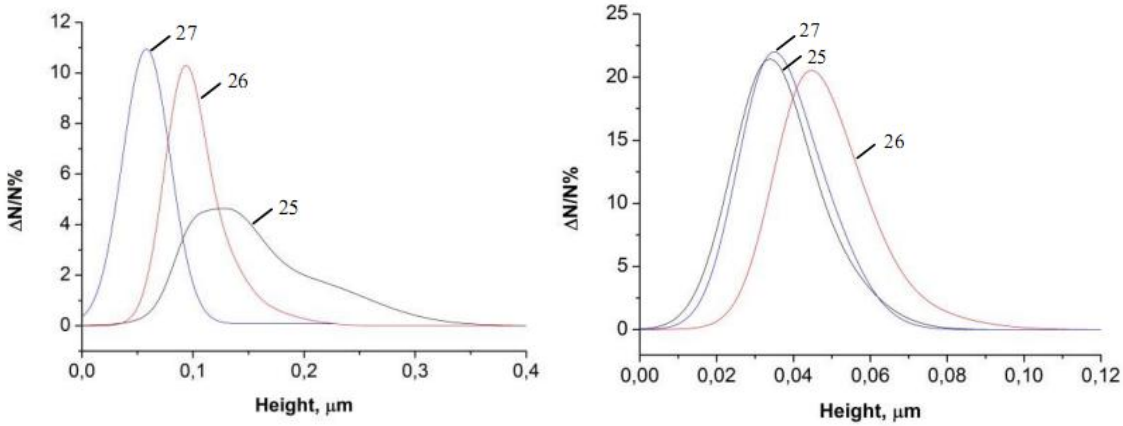
Технологічні параметри отримання тонкоплівкових наноструктур CdTe на підкладках із скла та ситалу методом гарячої стінки.

№ зразка	Тем-тура підкладки $T_П$,℃	Тем-тура випарника $T_В$,℃	Тем-тура стінки $T_С$,℃	Час осадження $t_н$, 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

При збільшенні часу осадження $t_н$ (рис. 3) від 0,3 хв. до 1 хв. для обох типів підкладок збільшуються середні значення висот наноструктур змінюються від 0,03 мкм. до 0,15 мкм. з одночасним ростом величини середньоквадратичного розкиду від 0,01мкм. до 0,05 мкм.

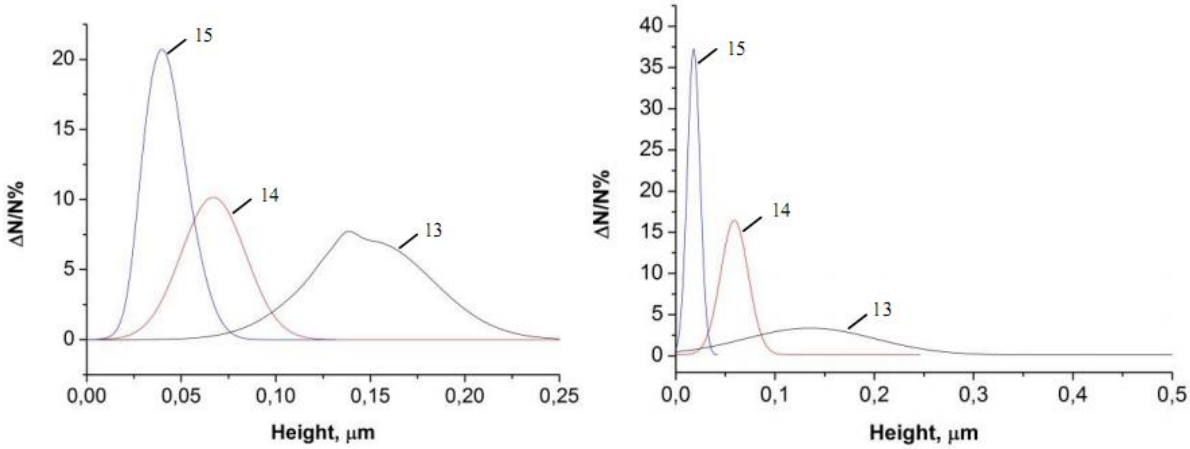
При збільшенні температури випаровування $T_В$ від 400 ºС до 500 ºС на підкладках як із скла так і ситалу (рис. 4) спостерігається збільшення середніх значень висот від 0,05 мкм. до 0,15 мкм. на склі і до 0,2 мкм. на ситалі відповідно.

Із отриманих гістограм (рис.2 – рис. 4) можна визначити зміну відносної величини ΔN/N найбільш ймовірних висот наноструктур CdTe осаджених за різних технологічних факторів. Зауважимо, що ці зміни також вкладаються у певну закономірність. Так, зокрема, при підвищенні температури осадження в інтервалі $T_П$ = (150 -250) ºС при сталих $t_н$ = 1 хв., $T_В$ = 450 ºС, $T_С$ = 500 ºС величина ΔN/N для нанокристалітів CdTe на склі зростає від 4% до 11% (рис. 2, а). Тобто відносна кількість найбільш ймовірних за висотою наноструктур зростає, що вказує на покращення однорідності структури CdTe/скло майже втричі.



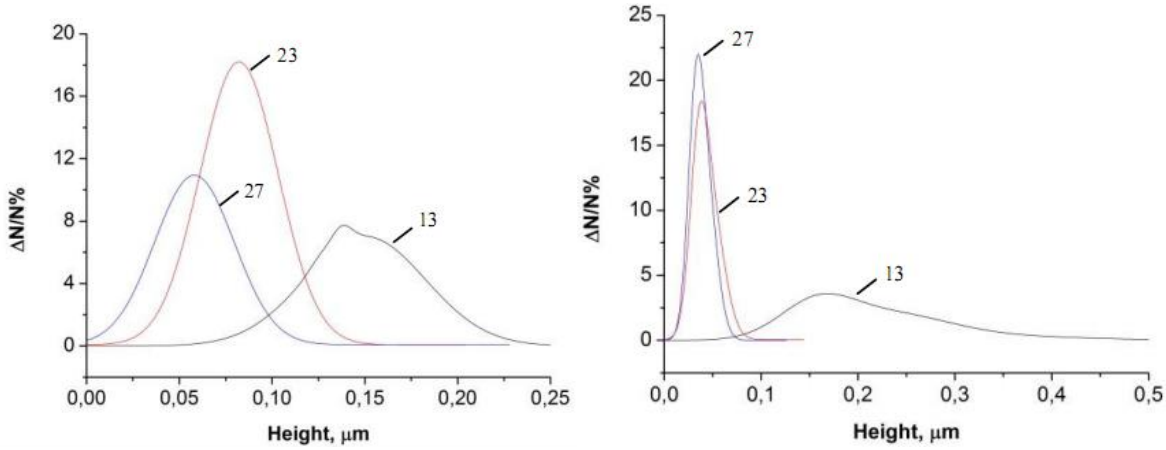
а) б)

Рис. 2 Гістограми розподілу наноструктур CdTe за висотою на підкладках із скла (а) та ситалу (б) при різній температурі осадженняТ$_п$,°С: 150 (№25), 200 (№26), 250 (№27); Т$_в$=450 °С, Т$_с$=500 °С, t$_н$ =1 хв.



а) б)

Рис. 3 Гістограми розподілу наноструктур CdTe за висотою на підкладках із скла (а) та ситалу (б) при різному часі осадження t$_н$, хв: 0,3 (15); 0,5 (14), 1 (13); Т$_В$ = 500 °С, Т$_С$ = 550 °С, Т$_П$ = 250°С.



а) б)

Рис. 4 Гістограми розподілу наноструктур CdTe за висотою на підкладках із скла (а) та ситалу (б) при різній температурі напиленняТ$_В$,°С: 400 (23), 450 (27), 500 (13); Т$_В$ = 250 °С, Т$_С$ = Т$_В$+50°С, t$_н$ = 1хв.

Таблиця 2.

Основні характеристики парофазних конденсатів CdTe на підкладках із скла та ситалу.

№ зразка	Скло					Ситал				
	D_m, нм	D_c, нм	h_c, нм	R_a, нм	R_q, нм	D_m, нм	D_c, нм	h_c, нм	R_a, нм	R_q, нм
12	890	542	229	0,67	0,99	625	450	255	1,84	2,24
13	395	203	111	0,91	1,32	308	164	204	3,18	4,45
14	265	175	59	1.79	2.19	98	56	40	2,08	2,62
15	105	64	27	1.83	2.26	92	59	22	1,05	1,35
23	225	146	51	1.23	1.58	123	72	37	3,29	4,20
25	204	123	145	5.38	7.33	109	55	31	1,43	1,76
26	172	110	63	3.72	6.27	158	89	47	1,92	2,28
27	102	59	32	2,56	3,29	94	61	32	2,37	2,96

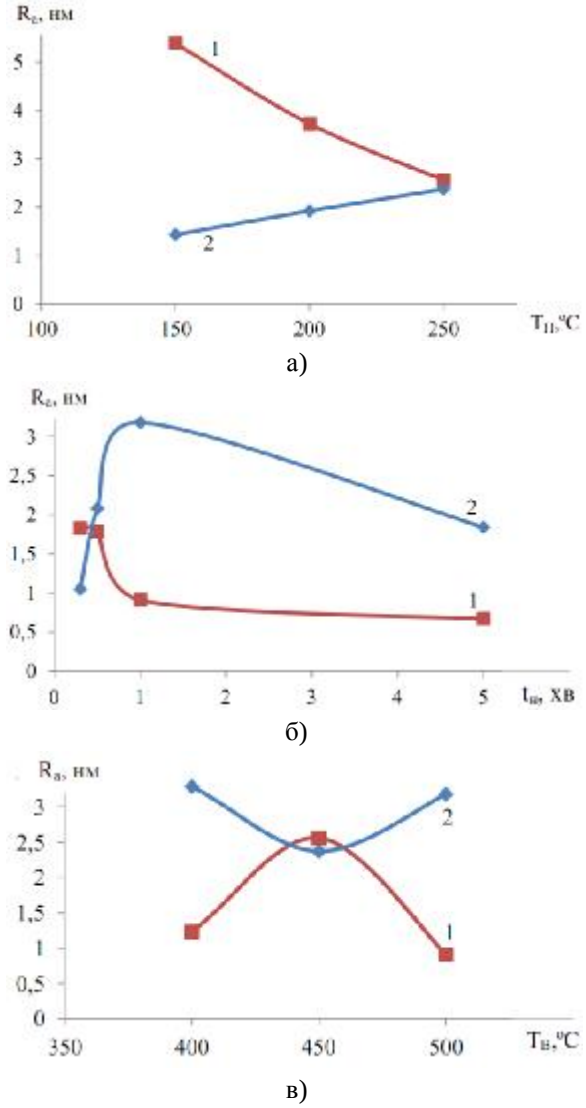


Рис. 5. Залежність середньої шорсткості R_a поверхонь наноструктур CdTe/скло (1) і CdTe/ситал (2) від: а – температури осадження $T_П$ ($t_н$ = 1 хв, $T_В$= 450 ºC, $T_С$ = 500 ºC); б – часу осадження $t_н$ ($T_П$=250 ºC, $T_В$= 500 ºC, $T_С$ = 550 ºC); в – температури випаровування $T_В$ ($t_н$ = 1 хв, $T_П$= 250 ºC, $T_С$ = ($T_В$+50) ºC).

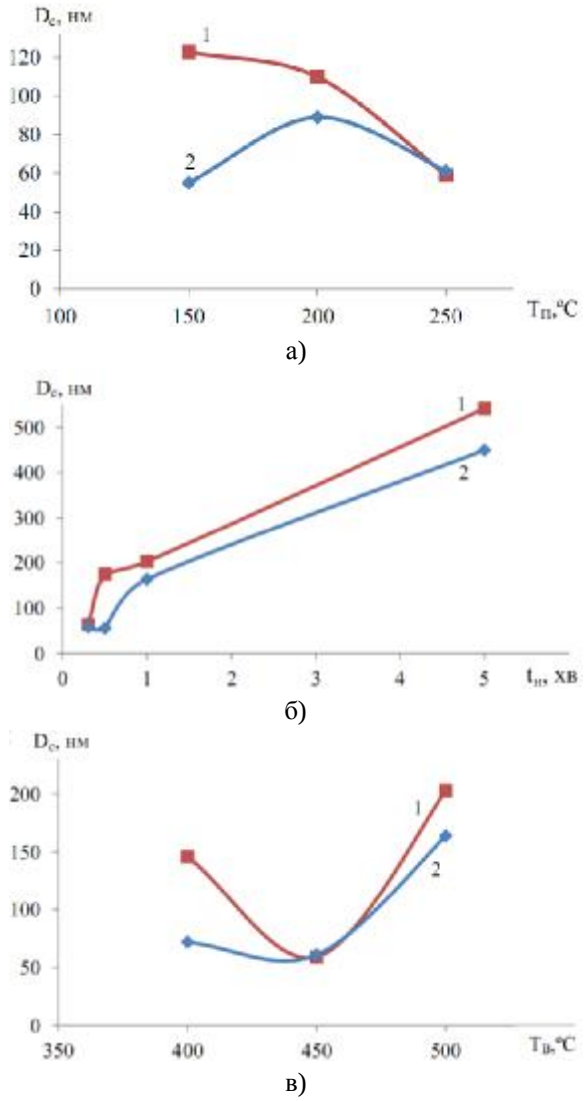


Рис. 6. Залежність середніх латеральних розмірів D_c нанокристалітів у структурі CdTe/скло (1) і CdTe/ситал (2) від: а – температури осадження $T_П$ ($t_н$ = 1 хв, $T_В$= 450 ºC, $T_С$ = 500 ºC); б – часу осадження $t_н$ ($T_П$=250 ºC, $T_В$= 500 ºC, $T_С$ = 550 ºC); в – температури випаровування $T_В$ ($t_н$ = 1 хв, $T_П$= 250 ºC, $T_С$ = ($T_В$+50) ºC).

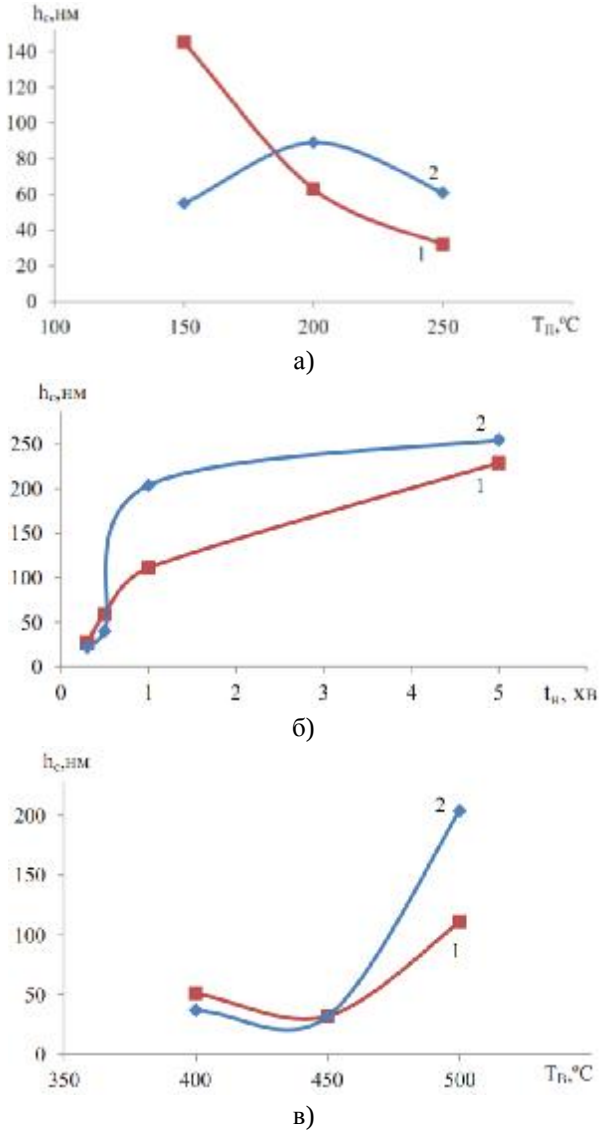


Рис. 7. Залежність середньої висоти h_c нанокристалітів у структурі CdTe/скло (1) і CdTe/ситал (2) від: а – температури осадження $T_П$ ($t_н$ = 1 хв, T_B= 450 ºC, T_C = 500 ºC); б – часу осадження $t_н$ ($T_П$=250 ºC, T_B= 500 ºC, T_C = 550 ºC); в – температури випаровування T_B ($t_н$ = 1 хв, $T_П$= 250 ºC, T_C = (T_B+50) ºC).

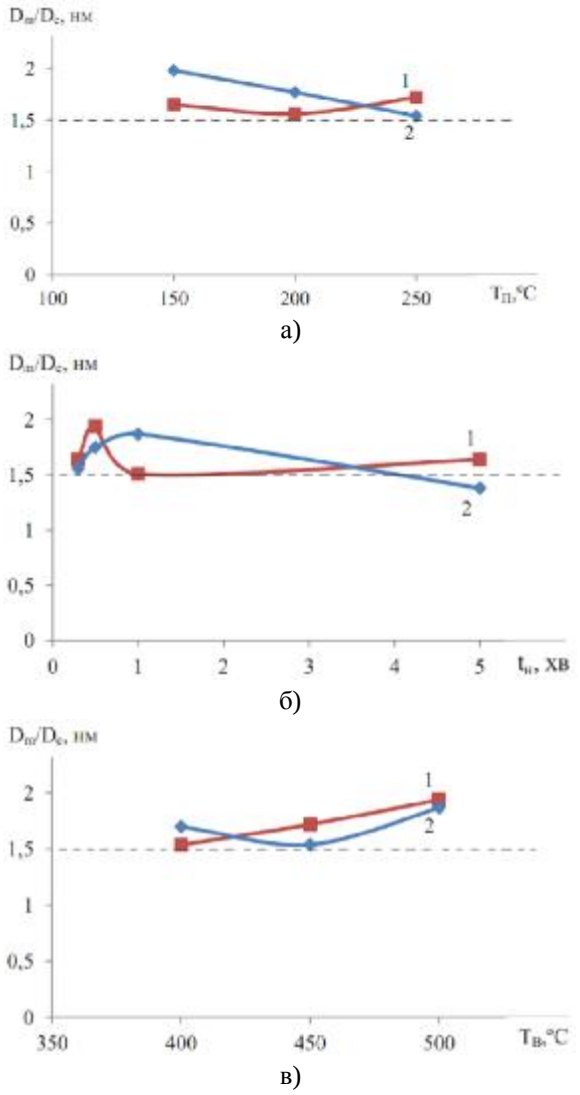


Рис. 8. Залежності відношення максимальних D_m до середніх D_c значень латеральних розмірів нанокристалів D_m/D_c CdTe , осаджених на скло (1) і ситал (2) від: а – температури осадження $T_П$ ($t_н$ = 1 хв, T_B= 450 ºC, T_C = 500 ºC); б – часу осадження $t_н$ ($T_П$=250 ºC, T_B= 500 ºC, T_C = 550 ºC); в – температури випаровування T_B ($t_н$ = 1 хв, $T_П$= 250 ºC, T_C = (T_B+50) ºC).

Цей висновок підтверджується значним зменшенням середньої шорсткості R_a (рис. 5, а – крива 1). Зміна температури осадження $T_П$ на характер формування наноутворень із найбільш ймовірною висотою для структур CdTe/ситал суттєво не впливає (ΔN/N = (19-20)%)(рис. 2, б). При цьому має місце незначне зростання величини шорсткості поверхні конденсату (рис. 5,а – крива 2).

Із збільшенням часу осадження пари $t_н$ (при сталих T_B, $T_П$, T_C = const) чітко проявляється тенденція до зменшення кількості нанокристалітів із найбільш ймовірною висотою як у структурі CdTe/скло (рис. 3,а), так і CdTe/ситал (рис. 3, б). Так при зміні часу осадження в інтервалі $t_н$ = (0,3 – 1) хв. величина ΔN/N спадає від 20% до 7% для CdTe/ситал (рис.3, б) відповідно. Оскільки при цьому має місце значне зростання висоти нанокристалітів (від 0,05 мкм. до 0,15 мкм. для CdTe/скло, (рис 3, а); від 0,02 мкм. до 0,15 мкм. для CdTe/ситал, (рис. 3, б), то стає очевидним спостережуване початкове (до $t_н$ =1 хв.) збільшення поверхневої шорсткості, особливо для кадмій телуриду на ситалі (рис. 5,б – крива 2). Подальше збільшення часу осадження до $t_н$ = 5 хв. не зумовлює значної зміни шорсткості поверхні досліджуваних структур (рис. 5, б). Зауважимо, що значне спостережуване збільшення значення ΔN/N числа нанокристалітів найбільш ймовірної висоти із

збільшенням часу осадження (рис. 3) зумовлено ростом їх величини як у латеральному (рис. 6, б), так і нормальному (рис. 7, б) напрямкам до підкладок. Підвищенння температури випаровування T_B зумовлює тенденцію до зростання відносного числа наночастинок із найбільш ймовірною висотою (рис. 4). За цієї умови зберігається тенденція до зростання середніх значень латеральних розмірів нанокристалітів (рис. 6, в) та висоти їх виступів на поверхні конденсатів (рис. 7,в).

III. Механізми росту наноструктур

Формування кінцевої структури – плівки – складний багатостадійний процес, в якому можна виділити: 1 – стадію утворення двовимірних кластерів – острівців, що є сукупністю щільноупакованих і приблизно вертикально орієнтованих молекул; 2 – утворення зародків нової фази – нуклеатів; 3 – ріст нуклеатів; 4 – злиття нуклеатів з утворенням менш щільноупакованої твердої фази.

Утворення кластерів та їх ріст можна спостерігати за допомогою мікроскопії атомних сил. Це дає можливість відстежувати відкладання нанорозмірних фрагментів та їх еволюцію в часі за зміни технологічних факторів їх отримання. Згідно фундаментальних робіт Оствальда[7], Ліфшица-Сльозова-Вагнера (теорія ЛСВ) [8,9], а також наступних – Чакраверті, Венгреновича, Олемського та інших [10], при парофазному осадженні домінують дифузійний (визначається коефіцієнтом об'ємної дифузії) та вагнерівський (контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків) механізми росту наноутворень. Відзначені механізми характеризуються відповідними потоками часток $(j = j_0 + j_u)$. При цьому згідно [10] зміни у часі середніх розмірів кластерів ($\dot{r} = \frac{dr}{dt}$) та часова залежність їх концентрації, функція розподілу за розмірами (висота h та діаметр D у нашому випадку) *f(r,t)* визначається рівнянням неперервності[10]:

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\left(f(r,t)\dot{r} \right) = 0 .$$

Якщо ріст острівців повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії ($j=j_0$, $j_v=0$), тоді відношення максимальних (r_g) до критичних (середніх)(r_k) розмірів острівців чисельно рівне $\frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2}$. Якщо ж домінує тільки кінетика переходу через межу «кластер-матриця» ($j = j_v$, $j_0=0$), то реалізується вагнерівський, електронний процес і $\frac{r_g}{r_k} = 2$. На рис. 8 представлено значення відношення максимальних D_m латеральних розмірів нанокристалів до їх середніх D_c значень для структур CdTe/скло та CdTe/ситал, отриманих за різних технологічних факторів. Видно, що це відношення з часом осадження τ (при сталих T_B, $T_П$, T_C = const) близьке до значення $D_m/ D_c \approx 1,5$ (рис. 8, б). Останнє вказує на переважання вагнерівського механізму росту наноструктур, тобто через взаємодію часток «пара – тверда фаза» з домінуванням хімічної, електронної складової зв'язку. Цей механізм росту суттєво не змінюється як при зміні температур осадження $T_П$ (рис. 8, а), так і випаровування T_B (рис. 8, в).

Висновки

1. Здійснено аналіз результатів АСМ-досліджень парофазних структур CdTe/скло та CdTe/ситал, отриманих методом гарячої стінки за різних технологічних факторів осадження.

2. Встановлено закономірності у зміні висот наноструктур на поверхні конденсатів, найбільш ймовірних їх висот, а також величини шорсткості та латеральних розмірів від температури та часу осадження пари на підкладки і температури випаровування наважки.

3. Показано, що переважаючим є вагнерівський механізм росту наноструктур за домінування утворення хімічного зв'язку у системі «пара-конденсат».

Робота виконана у рамках наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006768).

Соколов О.Л. – науковий співробітник;
Салій Я.П. – доктор фіз.-мат. наук, доцент;
Биліна І.С. – аспірант
Потяк В.Ю. – аспірант.

[1] S.A. Medvedev. Fizika i himija soedinenij AIIBVI (Mir, Moskva, 1970).
[2] S.A. Kolosov, Ju.V. Klevkov, A.F. Plotnikov. Fizika i tehnika poluprovodnikov 38(3), 305 (2004).
[3] I.P. Kalinkin, V.B. Aleskovskij, A.V. Simashkevich. Jepitaksial'nye sloi soedinenij AIIBVI (Izd-vo LGU, Leningrad, 1978).
[4] A.P. Beljaev, V.P. Rubec, M.Ju. Nuzhdin, I.P. Kalinkin. Fizika tverdogo tela 43(4), 745 (2001).
[5] D.M. Freïk, O.L. Sokolov, I.M. Lishhins'kij, I.S. Bilina. Fizika i himija tverdogo tila 13(2), 389 (2012).
[6] O.L. Sokolov, V.Ju. Potjak, I.S. Bilina. Fizika i himija tverdogo tila 13(1), 83 (2012).
[7] W. Ostwald. Js. Physics Chemistry 34, 495 (1900).
[8] I.M. Lifshic, V.V. Sljozov. ZhJeTF 35(2), 479 (1958).
[9] C. Wagner. Zs.Electrochem 65(7/8), 581 (1961).
R.D. Vengrenovich, B.V. Ivans'kij, A.V. Moskaljuk. Fizika i himija tverdogo tila 10(1), 19 (2009).

O.L. Sokolov, Ya.P. Saliy, I.S. Bylina, V.Yu. Potyak

The Processes of Formation of Vapor-Phase Condensates CdTe

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University:
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Based on the analysis of AFM-studies obtained histogram distribution of nanoparticles in height, defines the maximum D_m and D_c their average lateral size and the ratio D_m/D_c and roughness R_a thin film structures CdTe, deposited on polished glass and Oxford in the method of "hot wall" at different temperatures substrates T_P = (150 - 250) º C evaporator T_V = (400-500) ºC chamber walls T_S = (T_V +50) º C and deposition time t = (0,3-5) min. Within ostvald ripening growth mechanism installed vapor-phase structures.

Keywords: cadmium telluride, thin films, nanostructures, hot wall, the growth processes.