

**ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОСАДЖЕННЯ
НА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe,
ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ІМПУЛЬСНОГО
ЛАЗЕРНОГО НАПИЛЕННЯ**

© Савчук В., 2007

V. Savchuk

Institution of Applied Problems for Mechanics and Mathematics

**EFFECT OF TECHNOLOGICAL CONDENSATION PARAMETERS
ON CRYSTALLINE STRUCTURE OF CdTe THIN FILMS GROWN
BY PULSED LASER DEPOSITION**

© Savchuk V., 2007

Досліджено вплив параметрів осадження в вакуумній камері (температура підкладки, тип підкладки) на формування кристалічної структури тонких плівок CdTe, вирощених методом імпульсного лазерного напилення. На основі аналізу результатів рентгено-дифракційних та електронно-мікроскопічних досліджень плівок CdTe, вирощених при різних параметрах осадження, встановлено, що основним фактором, який визначає кристалічний стан плівок, є температура підкладки.

Effect of technological condensation parameters into vacuum chamber, such as substrate temperature and substrate type on crystalline structure of CdTe thin films grown by Pulsed Laser Deposition were studied. Examinations of CdTe thin films grown at various condensation parameters by X-ray diffraction and electron-diffraction methods were carried out. As a result, it was established that the substrate temperature is main parameter, which determines a crystallinity of grown films.

Вступ

У зв'язку з катастрофою на Чорнобильській АЕС та ліквідацією її наслідків питання створення високочутливих, портативних та відносно дешевих детекторів ядерних випромінювань набуває надзвичайної ваги не тільки для України, але й для всього світу. Одним із найпридатніших матеріалів для використання як функціональних елементів в таких детекторах є телурид кадмію (CdTe) завдяки своїй значній ширині забороненої зони (1,46 eV при 300 K), високому середньому атомному номеру ($Z_{\text{Cd}}=48$, $Z_{\text{Te}}=52$), високому питомому опору ($\rho=10^4$ Ом·см), високому коефіцієнту поглинання ($\alpha \geq 10^4$ см⁻¹) для прямозонних переходів (та легкому, в технологічному плані, отриманні матеріалу з різним типом провідності). Крім того, сьогодні у вигляді тонких плівок CdTe широко використовується при виготовленні фотодіодів та фоторезисторів, польових транзисторів та сонячних батарей. В системах реєстрації рентгенівського або високоенергетичного γ -випромінювання (аж до 500 кеВ) [1], де використовуються детектори, виготовлені на основі масивного (кристалічного) CdTe, система формування сигналу відрізняється недостатньою роздільною здатністю через велику кількість реєструючих елементів, що потребують індивідуальних

систем підсилення та контролю рівня зареєстрованого сигналу. Такі системи дуже дорогі внаслідок технологічних труднощів їхнього виготовлення. Крім того, розробляючи CdTe-детектори високоенергетичного γ -випромінювання, необхідно враховувати два взаємовиключні параметри: з одного боку, для ефективного перетворення поглинутих γ -квантів у електронно-діркові пари необхідно, щоб робоча область такого детектора мала велику товщину; з іншого боку, через значну товщину робочої області детектора не всі генеровані γ -квантами носії заряду збираються на електродах [2, 3]. Проблеми збереження високої чутливості CdTe-детекторів для високоенергетичного γ -випромінювання, коли робоча область детектора має бути не тоншою ніж кілька сотень мікрон та для повного збирання на електродах не тільки електронів, але й дірок можна вирішити за допомогою виготовлення багатшарової структури з CdTe-елементів [4], яка зображена на рис. 1. У цьому випадку повний сигнал такої структури становить суперпозицію сигналів з кожного окремого шару, тобто для зменшення витрат на покращання чутливості можна використати тільки один підсилювач. У роботі [5] пропонується для виготовлення такого багатшарового детектора використати пластини мікронної товщини, розділені повітряними проміжками такої ж товщини з метою мінімізації неефективного перетворення γ -квантів. Ми пропонуємо виготовляти таку структуру на основі плівок CdTe, напилених на підкладках різного типу. Тому метою роботи є визначення основних закономірностей формування кристалічної структури тонких плівок CdTe, вирощених методом імпульсного лазерного напилення (ІЛН) залежно від термодинамічних умов у вакуумній камері осадження.

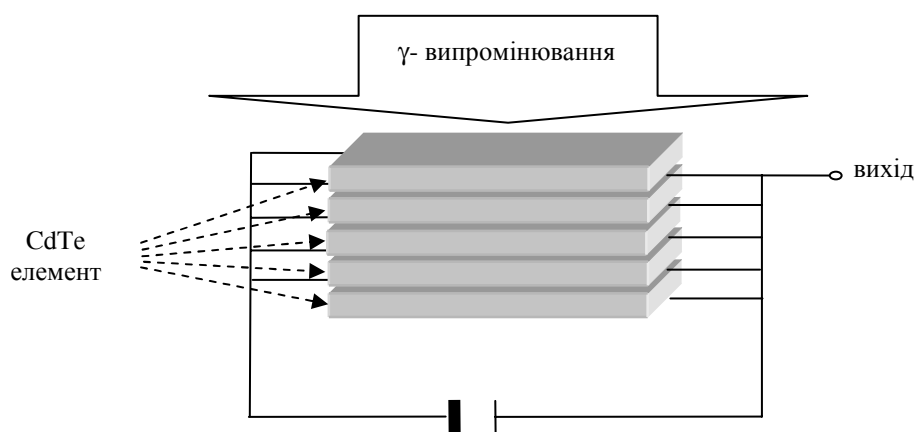


Рис. 1. Схема багатшарового CdTe-детектора

Експеримент

Для напилення тонких плівок CdTe ми використали модифікований варіант стандартної методики ІЛН [6, 7]. Як мішені було використано попередньо синтезований дрібнодисперсний порошок CdTe, спресований у таблетки відповідного розміру. Для випаровування матеріалу мішені було використано Nd:YAG лазер, що працював в режимі модульованої добротності, з такими параметрами: $\lambda=1064$ нм, $\tau=20$ нс, частотою повторення імпульсів до 1 кГц та густиною енергії до $1,5$ Дж/см². Процес напилення проводився в вакуумній камері установки ВУП-5М при тиску залишкових газів на рівні 5×10^{-5} Торр. Плівки напилялися на підкладки різного типу (KBr, CaF₂, скло, орієнтований сапфір) залежно від подальших процедур вимірювань. Підкладки було розташовано перпендикулярно до осі розльоту розпиленого матеріалу. Температура підкладок (T_s) змінювалася від кімнатної до 300 °С. Кристалічний стан отриманих плівок було досліджено за допомогою рентгено-дифракційного спектрометра Siemens-D5000 Cu-K α лінії, електронно-дифракційним методом за допомогою електронного мікроскопу Philips CM-20 (200 кВ). Для проведення електронно-мікроскопічних досліджень плівки CdTe було напилено на підкладки з солі (KBr).

Результати

Рентгено-дифракційні дослідження кристалічної структури плівок CdTe, вирощених на підкладках CaF₂ при різних температурах підкладки, свідчить про те, що плівки, напилені при 25⁰ С < T_s < 180⁰ С, були аморфними, а з підвищенням температури до 220⁰ С підкладки вже набували чітко вираженої кристалічної структури (рис. 2, а, б). На дифрактограмах видно тільки чіткі та вузькі піки, що свідчить про те, що саме T_s=220⁰ С є пороговим значенням, перевищення якого викликає формування в плівці кристалічної структури. З подальшим зростанням температури підкладки збільшується ступінь структурної досконалості CdTe (рис. 2, б). Для плівок CdTe, вирощених при T_s=275⁰ С, спостерігається два дифракційні піки. Перший пік при 2θ=26,4⁰ від системи площин (111) кристалітів кубічної фази, другий пік при 2θ = 38,8⁰, від системи площин кристалітів (100) гексагональної фази. Наявність таких двох інтенсивних та вузьких піків свідчить про те, що плівки CdTe, вирощені при T_s=275⁰ С на підкладках CaF₂, мають полікристалічну структуру і є сумішшю двох фаз (кубічної та гексагональної) з орієнтацією кристалітів (111) та (100) паралельно до площини підкладки. Цей вид кристалічної орієнтації є типовим для тонких полікристалічних плівок CdTe, вирощених на орієнтуючих підкладках. На дифрактограмах, отриманих від плівок CdTe, вирощених при T_s=275⁰ С, не спостерігалось жодних додаткових піків, що відповідають включенням металічних Cd, Te або інших додаткових сполук.

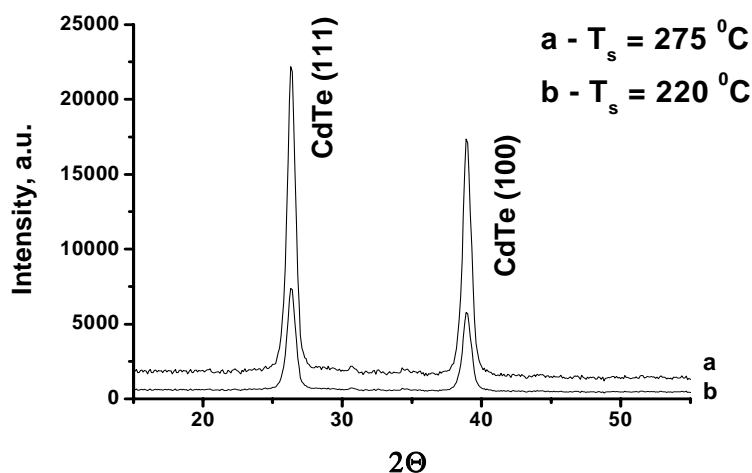


Рис. 2. Рентгенодифракційні спектри тонких плівок CdTe, вирощених на CaF₂ при різних температурах підкладки

Аналіз структурних досліджень, проведених за допомогою електронно-дифракційної мікроскопії стосовно впливу типу та температури підкладки, дає змогу стверджувати, що основним фактором, що визначає структурну досконалість плівок CdTe, отриманих методом ІЛН, залишається температура підкладки. На основі аналізу зображень плівок CdTe, осаджених на підкладки KBr, отриманих за допомогою електронно-дифракційної мікроскопії, нами було встановлено, що на орієнтуючих підкладках полікристалічні плівки CdTe утворюються тільки при 60⁰ С < T_s < 180⁰ С. Коли температура підкладки знаходиться в діапазоні від кімнатної до 60⁰ С, внаслідок відсутності необхідної кінетичної енергії для міграції адатомів по поверхні підкладки та утворення зародків, на поверхні підкладки KBr формується аморфна плівка CdTe (рис. 3, а). Із підвищенням температури підкладки понад 180⁰ С плівка стає полікристалічною з хаотичним розміщенням кристалічних гранул різного розміру. Однак, треба зазначити, що орієнтовані кристаліти проявляються вже при T_s ≥ 75⁰ С, хоча кристалічно досконаліші плівки виростають за вищих температур осадження. Формування текстури в плівках CdTe, осаджених на підкладках KBr, розпочинається із досягненням T_s = 200⁰ С (рис. 3, б). При T_s = 250⁰ С було отримано текстуровані плівки з переважно кубічною орієнтацією (111)

(рис. 3, в). Із подальшим зростанням температури підкладки до $T_s=300^0$ С змінювалася орієнтація плівок, і було отримано плівки CdTe гексагональної орієнтації (100) (рис. 3, г).

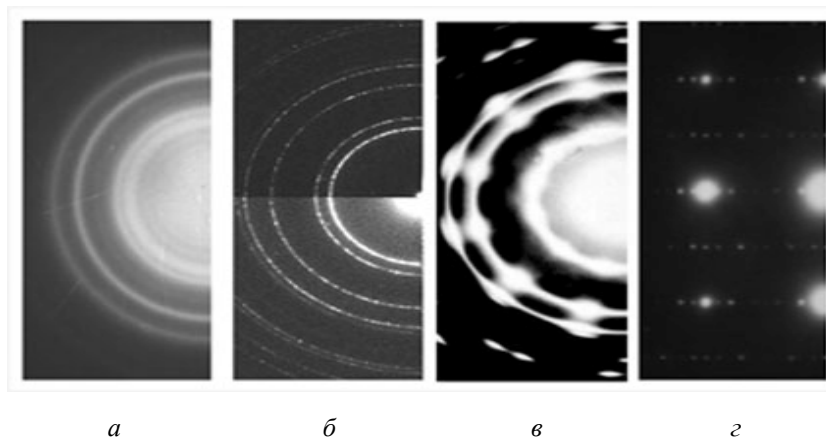


Рис. 3. Електронно-дифракційне зображення тонких плівок CdTe, осаджених на підкладках KBr при різних температурах підкладки: а – $T_s = 60^0$ С; б – $T_s = 200^0$ С; в – $T_s = 250^0$ С; г – $T_s = 300^0$ С

Ми вважаємо, що зміна кристалографічної орієнтації кристалітів плівки зумовлена орієнтуючою дією монокристалічної підкладки KBr. З теоретичних розрахунків відомо [8], що можлива ситуація, коли коефіцієнт акомодатії є меншим за одиницю. Така ситуація є типовою для осадження плівок у різко нерівноважних умовах (з потоків, які містять високоенергетичні частинки) [9]. Як нами було раніше встановлено [10], під час напилення тонких плівок лазерними імпульсами наносекундної тривалості в потоці випаруваної лазером речовини мішені є не тільки збуджені, але й одно- та багатократно іонізовані атоми матеріалу мішені, кінетична енергія яких може досягати декількох сотень еВ. Такі особливості притаманні тільки наносекундному режиму роботи лазера, що підтверджується роботами інших дослідників [11–13]. Під час бомбардування поверхні зростаючої плівки такими високоенергетичними іонами та атомами в точці зіткнення атомам кристалічної ґратки плівки передається великий імпульс. Внаслідок цього на поверхні виникає рухома фононна хвиля, амплітуда якої зменшується з віддаллю від точки зіткнення, а практично зумовлює локальний нагрів. Через високу енергію поведінка осаджених атомів на підкладці значно відрізняється від поведінки атомів осаджених іншими (рівноважними) методами і є суперпозицією трьох процесів. По-перше, підвищення рухливості адатомів внаслідок наявності в потоці випаруваної речовини високоенергетичних частинок та бомбардуванні ними поверхні ростучої плівки. У цьому випадку можна стверджувати про підвищення «ефективної» температури підкладки [10], завдяки чому плівки CdTe, отримані методом ІЛН, за структурними параметрами є еквівалентними плівкам, отриманим іншими методами, але при значно вищій температурі підкладки [14–17]. Наприклад, метод молекулярно-променевої епітаксії забезпечує отримання текстурованих тонких плівок CdTe на різного роду підкладках, коли температура підкладки знаходиться в межах $T_s=300–350^0$ С [14, 15]. Метод осадження з металоорганічних сполук дає змогу отримувати текстуровані тонкі CdTe плівки на різного роду підкладках при ще вищій температурі підкладки ($T_s=300–450^0$ С) [16, 17]. По-друге, опромінення підкладки високоенергетичними частинками випаруваної речовини мішені призводить до очищення її від домішок. По-третє, високі швидкості напилення (аж до 0.6 нм/с) дають змогу значно зменшити забруднення ростучої плівки залишковими газами вакуумної камери.

При ІЛН тонких плівок CdTe орієнтуюча дія підкладки характеризується за структурно-геометричним принципом: орієнтовані острівці (зародки) виникають завдяки тонкій атомній топографії поверхні, тобто наявності на ній цілого ряду потенціальних ям, вздовж яких найбільш енергетично вигідно розташовуватися зародкам конденсованої речовини. У цьому випадку

відмінність в періодах кристалічної ґратки ростучої плівки CdTe та підкладки KBr компенсується дислокаціями невідповідності. Осадження плівок CdTe на поверхні монокристалічних підкладок KBr при низьких температурах ($T_s=60^{\circ}\text{C}$) призводить до формування аморфної фази, оскільки загальна енергія острівців є недостатньою для подолання потенціальних ям на поверхні підкладки (рис. 3, а). Із підвищенням температури підкладки до 200°C у плівці відбувається перехід від аморфної фази до кристалічної (рис. 3, б). Однак, на електроннограмах завжди існують додаткові рефлекси у вигляді перехрещень та гіпербол. Ми вважаємо, що переважна кількість, існуючих рефлексів пов'язана з дефектами упаковки та процесами двійникування у самій плівці. Подальше підвищення температури підкладки (до 250°C) стимулює міграційні процеси острівців ростучої плівки. Результатом таких процесів є формування досконалої кубічної фази в плівці CdTe (рис. 3, в). З підвищенням температури підкладки до 275°C кінетична енергія острівців збільшується до рівня, який є достатнім для того, щоб подолати потенціальне поле підкладки і сформувати гексагональну фази CdTe з мінімальною кількістю ростових дефектів (рис. 3, г).

Висновки

За допомогою методу ІЛН отримано полікристалічні та текстуровані тонкі плівки CdTe на орієнтованих підкладках при значно зниженій температурі підкладки порівняно з іншими методами формування тонких плівок. Аналіз рентгено-дифракційних та електронно-мікроскопічних досліджень плівок CdTe, вирощених при різних параметрах осадження (тип підкладки, температура підкладки) та при наносекундній тривалості випаровуючих лазерних імпульсів свідчить про те, що основним фактором, який визначає кристалічний стан плівок, є саме температура підкладки. Рентгенографічні та електронно-мікроскопічні дослідження свідчать, що залежно від температури підкладки метод ІЛН дає змогу вирощувати плівки CdTe на орієнтованих підкладках в двох кристалографічних модифікаціях – кубічній та гексагональній.

1. Takahashi T, Watanabe S. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2001. – 48 (4). – P.950–959. 2. Корбутяк Д., Мельник С., Корбут Є., Борисук М. *Телурид кадмію*. – К., 2000. 3. MacDonald L.R, Patt B.E, Iwanczyk J.S, *Proceedings of the Inter. symposium on optical science and technology, the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers'* – 2000. 4. Lovergine N., Prete P., Tapfer L., Marzo F., Mancini A.M. *Cryst. Res.&Technol.* 2005. – 40 (10–11). –P. 1018–1022. 5. Ikegami K., Nishizawa H., Usami T., Yamamoto T. *Radiation Protection Dosimetry.* – 1996. – 66. –P.455–458. 6. Kotlyarchuk B., Savchuk V., Oszwaldowski M. *Cryst. Res.&Technol.* – 2005. – 40 (12). – P.1118–1123. 7. Котлярчук Б., Савчук В. // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Електроніка.* – 2006. – № 558. – С. 10–13. 8. Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П. // *Физика твердого тела.* – 1997. – 39 – С. 382–386. 9. Палатник Л.С., Папиров И.И. *Эпитаксиальные пленки.* – М., 1971. 10. Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савицький В.Г., Савчук В.К. // *Укр. фізичний журнал.* – 1995. – 40 (9). – С. 991–994. 11. Chrisey D.B., Hubler G.K. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*—Wiley, New York, 1994. 12. Shaikh Nek M., Rashid B., Hafeez S., Jamil Y., Baig M.A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – 39. – P.1384–1391. 13. Шуаібов А.К., Шумон Л.Л., Чучман М.П. // *Журнал техн. фізики.* – 2001. – 71 (5). – С. 85–89. 14. Meléndez-Lira M., Hernández-Calderón I., Niles D. W., Höchst H. *Appl.Phys.A.* – 1994. – 58 (3). – P. 219–222. 15. Kim T.W., Lee H.S., Lee J.Y., Ryu Y.S., Kang T.W. *Sol. State Commun.* – 2004. – 129. – P. 515–518. 16. Khanin E., Amir N., Nemirovsky Y., Gartstein E. *Appl.Phys.Lett.* – 1995. – 66 (21). – P. 2873–2875. 17. Traversa M., Marzo F., Prete P., Tapfer L., Cappello A., Lovergine N., Mancini A. M. *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2006. – 3 (4). – P. 754–757.