

М.В. Вуйчик, Л.В. Рашковецький, С.Р. Лаворик, П.М. Литвин, К.В. Свеженцова
**Формування тонких плівок CdZnTe при вирощуванні методом
«гарячої стінки» та їх властивості**

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, Київ, Україна, vuychik@kiev.ua

В даній роботі проведено морфологічні, рентгено-структурні та оптичні дослідження плівок CdZnTe вирощених методом молекулярної епітаксії «гаряча стінка», при відносно низьких температурах підкладки. Розглянуто можливі механізми та процеси самоорганізації, що відбуваються при рості таких структур. Показано, що при товщині плівки більше 130 нм, на поверхні спостерігаються великі (латеральні розміри 150 - 200 нм, висота – до 10 нм) і маленькі кристаліти. Визначено товщини та енергія ширини забороненої зони плівок CdZnTe, вирощених при різному часі росту. Показано, що край поглинання плівок у спектрах пропускання залежить від товщини плівки та обговорено причини зсуву краю поглинання плівок у спектрах пропускання.

Ключові слова: CdZnTe, молекулярна епітаксія «гаряча стінка», морфологія, самоорганізація.

Подано до редакції 24.05.2021; прийнято до друку 05.10.2021.

Вступ

Тонкі плівки телуриду кадмію та CdZnTe твердого розчину на його основі широко використовується як при створенні сонячних елементів [1-2], так і приладів інфрачервоного (ІЧ) і терагерцового (THz) діапазону ([3, 4 та література до неї]. CdZnTe на відміну від CdTe відрізняється наявністю іонів Zn, що сприяє покращенню його механічних властивостей (збільшенню мікротвердості) і підсилення ковалентності зв'язку. Крім того вміст 4% цинку призводить до ідеального узгодження параметрів ґратки з матеріалом CdHgTe.

Використанням тонких плівок CdTe та CdZnTe, потребує знання чинників, що впливають на процеси зародження та формування таких структур. Це необхідно для того, щоб управляти самоорганізацією таких систем. В залежності від розміру, форми, складу, впорядкування і функціональності таких напівпровідникових нанокристалів можна з великою точністю змінювати електронні та оптичні властивості структур. Врахування всіх цих характеристик породжує нове покоління нано- і мікроструктурованих матеріалів, що володіють

високим інноваційним потенціалом і визначають подальший процес у нанотехнологіях.

Незважаючи на те, що нанесення тонких напівпровідникових плівок на основі CdZnTe і дослідження їх росту розпочалось ще в минулому столітті, проблема створення якісної напівпровідникової плівки з наперед заданими параметрами все ще залишається актуальною [4, 5]. В роботах школи др. Фрейка [див. напр. 6] проводились дослідження механізмів зародження і росту тонкоплівкових структур телуриду кадмію. Метою нашої роботи є дослідження однорідних тонких плівок твердого розчину на основі напівпровідників CdZnTe та процесів самоорганізації у плівках CdZnTe, вирощених на підкладках кремнію та свіжесколотих підкладках BaF₂ методом молекулярної епітаксії «гаряча стінка» при відносно низьких температурах підкладки (~100 °C) за допомогою атомно-силової мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу та оптичного пропускання в межах області ширини забороненої зони CdZnTe. Вибір матеріалу CdZnTe та параметрів технологічного росту обумовлено тим, щоб промодельювати його нанесення на епітаксійний шар CdHgTe в якості захисного пасивуючого

покриття при виготовленні ІЧ та ТГц приймачів випромінювання. Оскільки оптимальна товщина пасивуючого шару є необхідною умовою ефективної роботи чутливого елемента, тому для вирішення цієї задачі вивчався вплив часу росту на вирощування тонких плівок. Температура росту плівок була такою, щоб враховувати температурні обмеження, які існують у напівпровідників типу CdHgTe. При високих температурах ($T > 140$ К) в цьому матеріалі настають незворотні структурні перетворення, що приводять до руйнування потрібного твердого розчину, в першу чергу через вихід атомів ртуті з кристалічної решітки.

I. Методика експерименту

Плівки CdZnTe вирощені методом молекулярної епітаксії «гаряча стінка» на підкладках р-Si(100) та свіжесколотих підкладках BaF₂ при відносно низьких температурах підкладки (~ 100 °С). Метод молекулярної епітаксії „гаряча стінка” [7] є квазірівноважним методом, при якому досягається найбільше наближення до стехіометричного складу в паровій фазі, а також цей процес супроводжується мінімальною втратою матеріалу. При цьому відбувається інтенсивна обмінна взаємодія тонкої напівпровідникової плівки, що вирощується із парової фази. Шихтою слугував монокристалічний твердий розчин Cd_{1-x}Zn_xTe вирощений методом Бріджмена, компонентний склад якого $x = 0,04$. Випаровувач забезпечував постійну швидкість осадження плівки незалежно від кількості матеріалу, що залишився у реакторі. Виконання цієї умови виключає вплив зміни швидкості наплення під час кожного окремого процесу на структуру плівки. Також реактор забезпечував такий розподіл молекулярного потоку, при якому досягалась би максимальна рівномірність товщини покриття на більшій площі. При цьому товщина плівок в будь-якому місці по поверхні підкладки була однаковою. Процес росту починався при розташуванні тримача із підкладкою над реактором, а закінчувався при відведенні. Тиск залишкових газів у вакуумній камері створювався

ловушкою і складав не гірше $2,6 \cdot 10^{-5}$ Па та контролювався вакуумметром ВМТ-8, температури стінок, джерела та підкладки контролювались вбудованими термопарами.

Морфологія поверхні вирощених структур досліджувалась на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT-MDT, Росія).

Дослідження фазового складу тонких плівок CdZnTe, що вирощені на підкладках із монокристалічного кремнію, проведено методом рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-4-07 (випромінювання Cu K α середнє, довжина хвилі опромінення 1,5418 Å. Реєстрація проведена в діапазоні 2Theta 10 - 50 град. з кроком 0,05.

Оптичні дослідження (пропускання та відбивання) були проведені на двопробному спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 при кімнатній температурі. Роздільна здатність приладів була не гірше 0,1 нм. Для порівняння були зафіксовані і спектри відбивання та пропускання підкладок, на яких вирощувались плівки.

Товщини нанесених CdZnTe плівок вимірювались використовуючи інтерферометр Мікрон-Альфа. Мікрон-альфа дозволяє в реальному масштабі часу відновлювати мікрофотографію поверхні (з точністю по вертикалі 5 нанометрів) за допомогою обробки результатів інтерференційних картин, реєстрованих цифровою камерою при комп'ютерному управлінні зміщенням опорного дзеркала.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 - рис. 2 показано морфологію поверхні тонких плівок CdZnTe вирощених на монокристалічних підкладках кремнію при температурах підкладки (~ 100 °С). Температура стінки в даних експериментах була однаковою і складала 400 °С. Однаковою була і температура джерела випаровування і складала 380 °С. Змінною

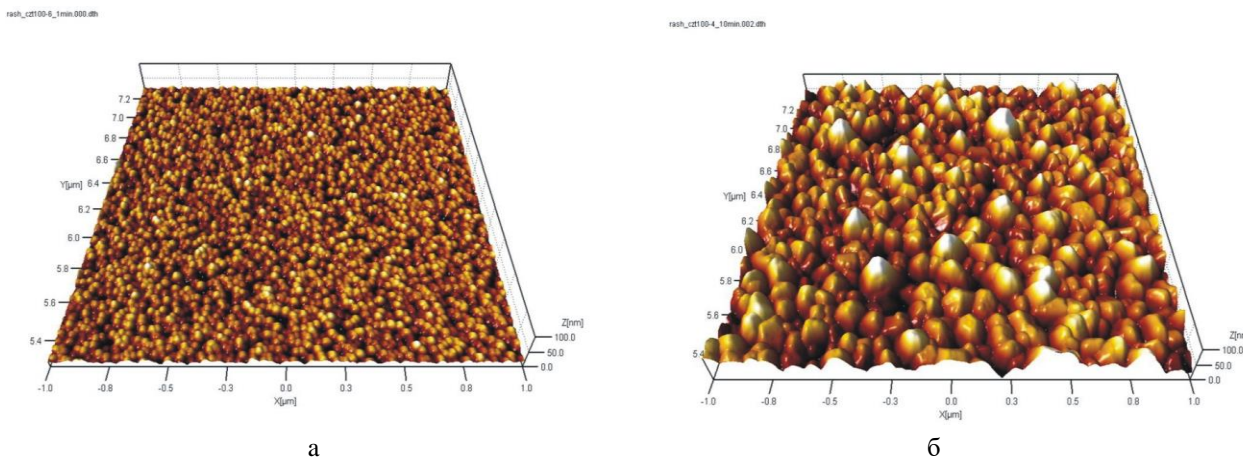


Рис. 1. Морфологія поверхні тонких плівок CdZnTe вирощених методом «гарячої стінки».

форвакуумним і дифузійним насосами з азотною величиною в даних експериментах був час росту

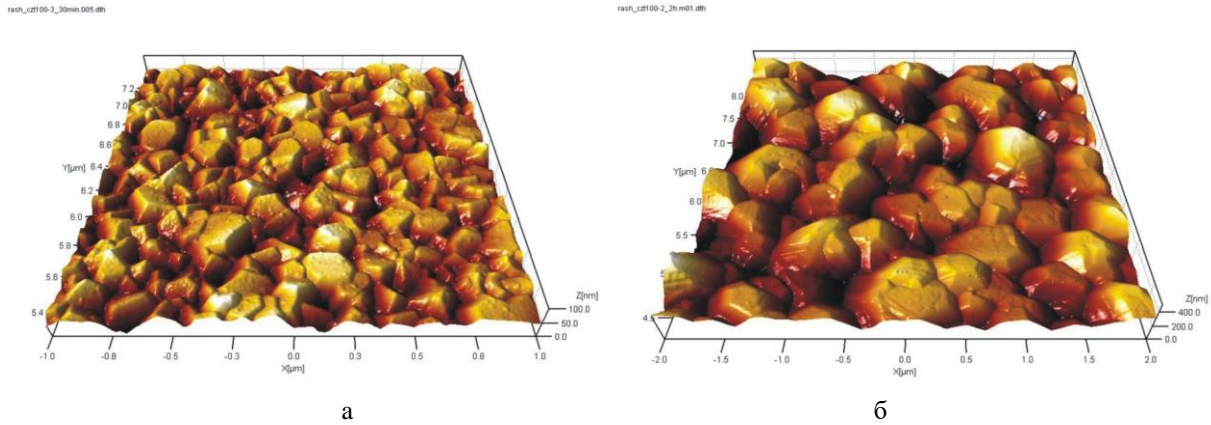


Рис. 2. Морфологія поверхні тонкої плівки CdZnTe вирощеної методом «гарячої стінки». Час росту 30 хв.(а) та 120 хв. (б).

CdZnTe. Так для тонкої плівки CdZnTe, морфологія поверхні якої показана на рис. 1.а, час росту складав 1 хв. Як можна бачити з рисунка, плівка має дрібнозернисту форму [8]. Зерно, при цьому, має розмір в основі 150 - 250 нм, а висота сягає 30 - 40 нм.

При збільшенні часу росту до 5 хв. (морфологія поверхні цього зразка не показана) характер плівки не змінюється, однак зростають як латеральні розміри зерен, так і їх висота. В даному випадку висота зерен збільшується до 50 нм.

Характер плівки змінюється при збільшенні часу росту тонкої напівпровідникової плівки до 10 хв (рис. 1.б). При цьому продовжують зростати як латеральні розміри кристалітів, так і висота. Однак на поверхні спостерігаються як великі кристаліти (латеральні розміри 150 - 200 нм, висота – до 10 нм), так і маленькі.

Щоб зрозуміти причини утворення саме таких кристалітів CdZnTe на поверхні підкладки, розглянемо особливості зародження плівок із початкових фізичних принципів. Істотною особливістю зародження нової фази на поверхні підкладок в порівнянні із гомогенним утворенням в об'ємі є те, що підкладка містить різні дефекти. Як відомо, дефекти поділяють на точкові та лінійні, до яких відносять сколи, виходи дислокацій і подряпини. Навіть ідеальна підкладка має такі дефекти, як рівні Тамма, що утворені незавершеністю кристалічних площин. Існуючі теорії утворення нової фази на поверхні твердих тіл базуються або на класичній теорії зародження [9], модифікованій для двовимірного випадку і враховує роль дефектів в процесі зародження, або на атомістичній моделі Уолтона – Родіна [10]. Першим етапом конденсації плівок вважається адсорбція. При конденсації із однокомпонентного пара частіше за все розрізняють мономолекулярну і диссоціативну адсорбції, що при малих числах заповнення підкладки призводять до рівномірного виникнення адатомів по всій незайнятій поверхні підкладки з деякою постійною швидкістю. Адсорбовані атоми можуть або десорбуватися назад в пар, або перескочити в один із сусідніх вузлів (дифундувати). Після того як встановлюється рівновага між поверхнею і вихідною фазою, на поверхні підкладки утворюється двовимірний «газ» адатомів із поверхневою густиною, що залежить від

ряду параметрів.

Для того, щоб із перенасиченої парової фази в метастабільному стані конденсувалась нова фаза, необхідно щоб флуктуації вільної енергії, яка приводить до подолання активаційного бар'єру, були додатними. Наявність такого бар'єру пов'язана з тим, що вільна енергія утворення нової фази із перенасиченої пари має максимум в деякій точці, що називається критичною. У випадку багатокомпонентних плівок вільна енергія зародження залежить від числа частинок кожного компонента. Потрібно відзначити, що дуже часто різні дефекти підкладки ініціюють зародження, зменшуючи висоту активаційного бар'єра. Так східці сколів можуть істотно збільшити швидкість зародження плівки. Активаційний бар'єр зародження на сходинці сколу може бути настільки малим (порядку kT), що зародок із двох частинок уже стає закритичним. В цьому випадку нова фаза буде утворюватись не через звичайне зародкоутворення, а через спіноїдальний розпад, тобто через нарощування періодичних флуктуацій концентрації речовини. При цьому розподіл острівців нової фази на сходинці сколу за розмірами і їх просторовий розподіл будуть вже іншими.

Отже, після появи на поверхні підкладки, зародки нової фази починають рости, взаємодіючи із атомами старої фази, із якої вони утворилися. Цією фазою може бути одно- або багатокомпонентний пар, одно- або багатокомпонентний розчин-розплав, аморфна фаза, твердий розчин і т.п., в залежності від цього істотно розрізняються і механізми росту острівців. В нашому випадку це багатокомпонентний пар, причому окремі складові якого мають різний тиск пару. У випадку парової фази зародки ростуть за рахунок дифузійного потоку атомів старої фази до їх поверхні. Потрібно зауважити, що поверхня вносить істотні відмінності в механізми росту в порівнянні із ростом в об'ємі твердих тіл. На поверхні розрізняють такі основні способи міграції атомів і розповсюдження енергії, зокрема тепла: тривимірна або об'ємна дифузія атомів і тривимірний відвід тепла; двовимірна дифузія атомів по поверхні підкладки і двовимірний відвід тепла; одновимірна дифузія атомів вздовж сходинки підкладки, виходів дислокацій і інших лінійних дефектів. Острівці можуть рости також і за рахунок безпосереднього

надходження атомів із пару на їх поверхню. Після того, як атом перейшов через міжфазну границю, він приєднується до поверхні острівця. Поверхня острівця, як і поверхня будь-якого кристала, може бути шорсткою, атомно-гладкою і віціальною. В залежності від того, яку із поверхонь має острівець, процес приєднання атомів до неї буде різним [11]. Так шорсткі на атомарному рівні міжфазні поверхні ростуть по механізму нормального росту, атомно-гладкі – за рахунок зародження двовимірних зародків на їх гранях, віціальні поверхні – за рахунок або руху вже наявних сходинок, або гвинтових дислокацій, що виходять на поверхню. Наступним етапом є вбудовування адатомів в острівець нової фази. В залежності від того, який з процесів є лімітуючим, істотно залежить швидкість росту.

Потрібно зауважити, що при збільшенні часу росту до 30 хв. (див. рис. 2.a), характер морфології поверхні плівки кардинально змінюється. Острівці починають зростати і на поверхні спостерігаються як невеликі, так і великі кристаліти, приблизно такої ж висоти, як і в попередньому випадку (рис. 1.b), але ще з більшими латеральними розмірами. Цей процес зарощування ще краще видно на рис. 2.b, де час росту плівки склав 2 год.

Обговоримо тепер особливості росту багатокомпонентних острівців, представниками яких є наші CdZnTe острівці. Багатокомпонентні системи можна розділити на дві групи. До однієї відносяться системи, острівці яких є твердими розчинами, до іншої – системи з острівцями, що складаються із

хімічної сполуки будемо називати фазою *s*. Як і в однокомпонентних системах, ріст багатокомпонентних острівців відбувається за рахунок тих же самих механізмів переносу маси. Однак є одна істотна відмінність, яка полягає в тому, що хімічні компоненти, із яких утворюється острівець фази *s*, можуть дифундувати до нього різними шляхами. Одна із компонент може потрапляти на поверхню острівця завдяки поверхневій дифузії, а інша – за рахунок дифузії в газовій фазі. Крім того, граничні стадії у цих компонент можуть відрізнятися. В цій ситуації зазвичай необхідно знайти компоненту, яка обмежує процес, і по ній визначати основний потік речовини до острівця.

У випадку росту острівців із багатокомпонентних розчинів швидкість їх росту визначається інтенсивністю підводу речовини і інтенсивністю відводу тепла від їх поверхні. При цьому речовина і тепло можуть підводитись і відводитись зовсім різними шляхами.

Таким чином, механізм росту острівців визначає швидкість їх росту, яка входить в основне рівняння кінетики конденсації плівок і, тим самим, визначає в кінцевому випадку структуру і склад вирощеної плівки.

Пізня стадія росту тонких плівок характеризується тим, що в ній починається взаємодія острівців нової фази, які зародились раніше. Існує три типи взаємодії кластерів:

–злиття кластерів за рахунок їх міграції по поверхні;

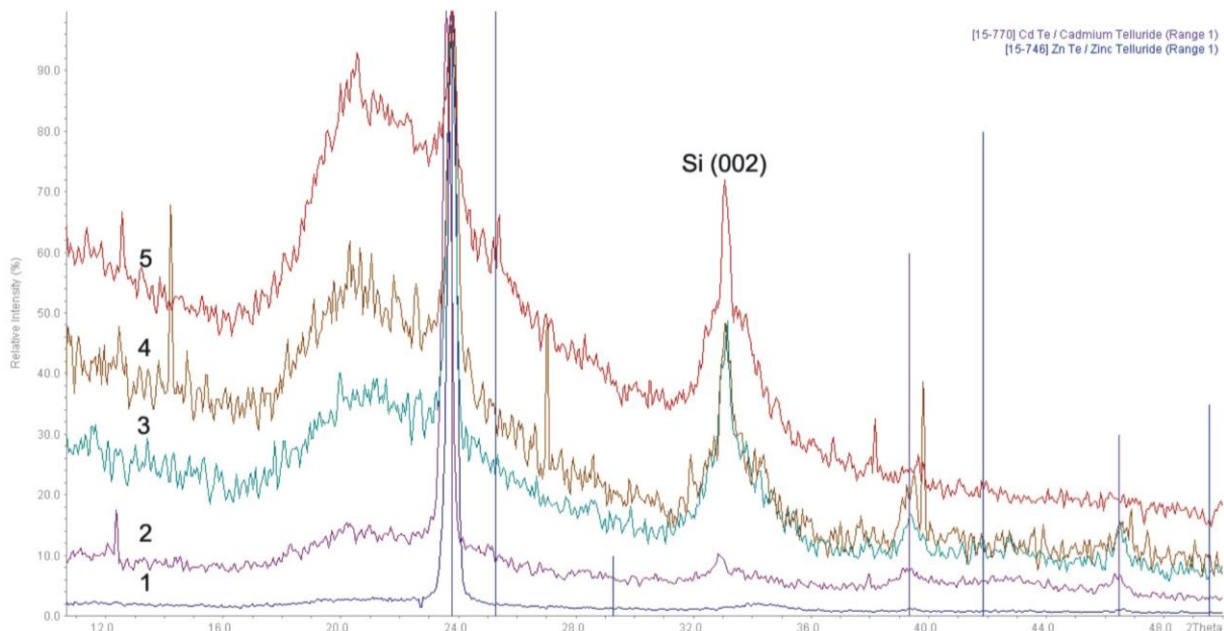


Рис. 3. Дифрактограми тонких плівок CdZnTe, які вирощені методом «гарячої стінки» на підкладках із монокристалічного кремнію при однакових температурних режимах і різному часу росту:

(1) – 120 хв., (2) – 30 хв., (3) – 10 хв., (4) – 5 хв., (5) – 1 хв.

сполук стехіометричного складу. В процесі росту тонких багатокомпонентних плівок на поверхню підкладки потрапляють атоми, із яких можуть утворюватись острівці різних хімічних сполук. Деякі (іноді більшість) з острівців цих сполук є проміжною фазою в процесі росту інших фаз. Острівці будь-якої

–злиття кластерів за рахунок їх бокового росту;
–ріст великих кластерів за рахунок випаровування малих (так звана стадія оствальдовського дозрівання).

Останній тип взаємодії здійснюється через узагальнене дифузійне або температурне поле. В

нашому випадку (див. рис. 2.a - рис. 2.b), взаємодія острівців, яка призводить до злиття кластерів спостерігається при часі росту тонкої плівки 30 хв. Однак, потрібно відзначити, що час росту не є визначальним для злиття кластерів.

Фазовий склад зразків CdZnTe (Дифрактограми зразків показані на рис. 3), що вирощені при однакових температурних режимах і різному часу росту, відповідає телуриду кадмію. Із зменшенням товщини плівок спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів CdTe, збільшення відносної інтенсивності аморфного гало з максимумом в області $2\theta = 20^\circ$ та піка з максимумом при $2\theta = 33.2^\circ$, що відповідає лінії (002) монокристалічного кремнію (підкладки). В дифрактограмі плівки CdZnTe, час росту якої складав 1 хв., з'являється рефлекс, що відповідає кристалічній фазі ZnTe.

Отримані результати узгоджуються з результатами отриманими в [12].

Для отримання інформації про оптичні властивості тонких плівок CdZnTe, в першу чергу, були досліджені спектри пропускання і відбивання (не показані) в області фундаментального краю поглинання матеріалу плівки.

Спектри відбивання повторюють характерний хід відбивання підкладки до 1000 нм і відрізняються після краю фундаментального оптичного поглинання. Потрібно відзначити, що коефіцієнт відбивання плівки дещо менший за коефіцієнт відбивання підкладки.

Для дослідження спектрів пропускання в області краю фундаментального поглинання (рис. 4), проведено вирощування тонких плівок CdZnTe на свіже сколотих підкладках BaF₂. Температурні режими та час росту були таким ж, як і при вирощуванні плівок CdZnTe на підкладках із монокристалічного кремнію. Із спектрів пропускання тонких плівок CdZnTe на BaF₂, видно, що при малому часі нанесення спектр близький до спектра пропускання підкладки. При збільшенні товщини плівки можна константувати зсув краю поглинання. Такий зсув може бути обумовлений декількома причинами. Як відомо, в твердих розчинах положення краю поглинання визначається вмістом компонент – в нашому випадку положення краю поглинання сильно залежить від вмісту цинку у напівпровідниковій плівці CdZnTe. Іншими причинами зсуву краю

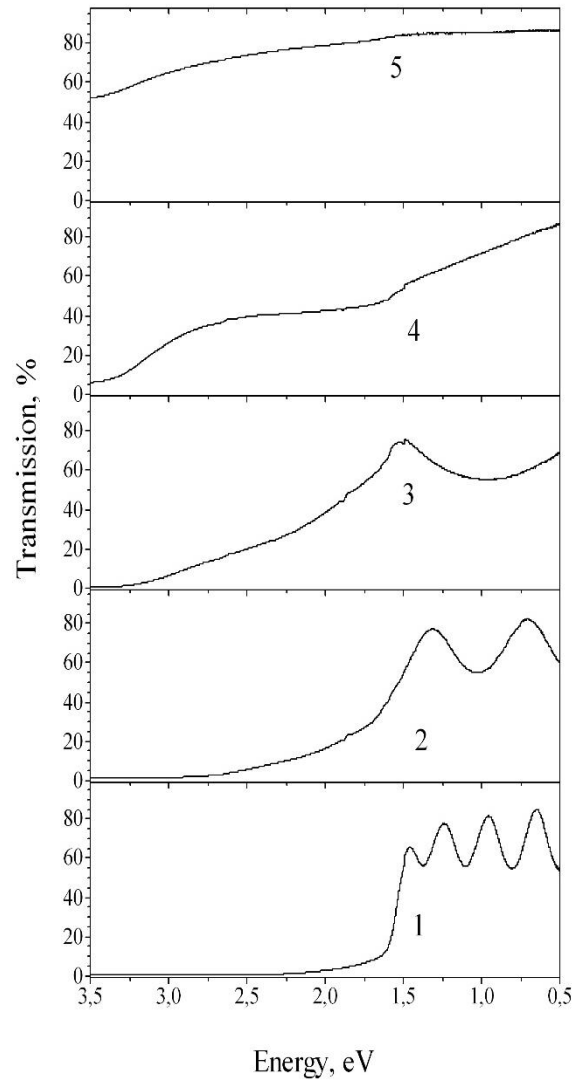


Рис. 4. Спектри пропускання тонких плівок CdZnTe вирощених на підкладках BaF₂ при різному часі садження: 1 – 60 хв., 2 – 30 хв., 3 – 10 хв., 4 – 5 хв., 5 – 1 хв.

Значення ширини забороненої зони E_g може бути оцінена використовуючи припущення прямозонності переходів між валентною зоною і зоною провідності [1, 13].

Розраховані значення ширини забороненої зони

Таблиця 1

Товщина плівок та ширина забороненої зони тонких плівок CdZnTe вирощені на підкладках BaF₂ при різному часі осадження

Зразок	T _{sub} , °C	Час наплення, хв.	Товщина, нм	E _g , eV
CZT100_12	100	60	810	1.54
CZT100_32	100	30	380	1.63
CZT100_42	100	10	130	2.08
CZT100_52	100	5	70	-

поглинання є наявність механічних напружень, що виникають через невідповідність параметрів кристалічних решіток плівки та підкладки; та вплив квантоворозмірних ефектів, що впливають на енергетичну систему тонкої плівки, а також наявність аморфної фази в плівці.

та визначені товщини тонких плівок CdZnTe приведені в таблиці 1. Як видно з таблиці, ширина забороненої зони плівки зменшується із збільшенням товщини плівки і наближається до значення монокристалічного CdZnTe.

Значення E_g плівок нанесених за 1 та 5 хв. є нетиповими, тому при таких товщинах даний метод

визначення E_g не може застосовуватись.

CdTe та збільшення відносної інтенсивності аморфного гало. Оцінено значення ширини забороненої зони E_g тонких плівок та обговорено причини зсуву краю поглинання плівок.

Висновки

Таким чином, в даній роботі дослідженні плівки, вирощенні методом молекулярної епітаксії «гаряча стінка», при відносно низьких температурах підкладок. Проведено морфологічні, рентгено-структурні та оптичні дослідження цих плівок. Показано, що взаємодія острівців, яка призводить до злиття кластерів спостерігається при часі росту тонкої плівки 30 хв. Із зменшенням товщини плівок спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів

Вуйчик М.В. – к.ф.-м. н., старший дослідник;
Рашковецький Л.В. – науковий співробітник;
Лаворик С.Р. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;
Литвин П.М. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;
Свеженцова К.В. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник.

- [1] Jiaying Bie, Shilin Wang, Yongsheng Guan, Xiang Zhang, Yan Sun, Changhong Sun, Ke Tang, Jian Huang, Meng Cao, Jun Ling, Ke Tan, Yue Shen, Linjun Wang, *Energy Fuels* 35(9), 8234 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00356>.
- [2] E. Camacho-Espinosa, A. Lopez-Sanchez, I. Rimmaudo, R. Mis-Fernandez, J.L. Pena, *Solar Energy* 193, 31 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.09.023>.
- [3] W. Lei, J. Antoszewski, L. Faraone, *Appl. Phys. Rev.* 2, 041303 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4936577>.
- [4] F. Sizov, M. Vuichyk, K. Svezhentsova, Z. Tsybrii, S. Stariy, M. Smolii, *Material Science in Semiconductor Processing* 124, 105577 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105577>.
- [5] B.J. Kim, J.F. Wang, G. MLalev, Y.-G. Park, D. Shindo, M. Isshiki, *Materials Chemistry and Physics* 80(3), 581 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00387-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00387-5).
- [6] Y.P. Saliy, L.I. Nykyruy, R.S. Yavorskyi, S.Adamiak. *Journal of nano- and electronic physics* 9(5), 05016 (2017). [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05016](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05016).
- [7] A. Lopez-Otero, *Thin solid films* 49(1), 3 (1978); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90309-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90309-7).
- [8] I.V. Kurilo, H.A. Ilchuk, S.V. Lukashuk, I.O. Rudyi, V.O. Ukrainets, N.V. Chekaylo, *Semiconductors* 45, 1531 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1063782611120086>.
- [9] J.P. Hirth and G.M. Pound, *Condensation and Evaporation: Nucleation and Growth Kinetics* (Hardcover, Pergamon Press, 1963).
- [10] D. Walton, *J. Chem. Phys.* 37, 2182 (1962); <https://doi.org/10.1063/1.1732985>.
- [11] S.A. Kukushkin, V.V. Slezov, *Dispersnyye sistemy na poverkhnosti tverdykh tel (S-Pb, Nauka, 1996)* (in russ.).
- [12] V. Kosyak, Y. Znamenshchikov, A. Čerškus, Yu P. Gnatenko, L. Grase, J. Vecstaudza, A. Medvids, A. Opanasyuk, G. Mezinskis, 682, 543 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.065>.
- [13] R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, *Funct. Mater.* 27(2), 342 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.02.342>.

M. Vuichyk, L. Rashkovets'kyi, S. Lavoryk, P. Lytvyn, K. Svezhentsova

Forming of CdZnTe Thin Films Grown by Hot Wall Epitaxy and their Properties

V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, vuychik@kiev.ua

In this work morphological, X-ray structural and optical studies of CdZnTe films grown by hot wall epitaxy method at relatively low substrate temperatures were performed. Possible mechanisms and processes of self-organization that occur during the growth of such structures are considered. It is shown that at thickness of film more than 130 nm on the surface, large (lateral size 150 - 200 nm, height - up to 10 nm) and small crystals are observed. The thicknesses and energy of the band gap width of the CdZnTe films grown at different growth times were determined. It is shown that the film absorption edge in the transmission spectra depends on the film thickness and the reasons for the shift of the film absorption edge are discussed.

Keywords: CdZnTe, hot wall epitaxy, morphology, self-organization.