

## ТОНКИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ CdTe НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КРЕМНИЯ И САПФИРА: ТЕРМИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

© 2024 г. И. О. Кошелев<sup>1,\*</sup>, И. С. Волчков<sup>1</sup>, П. Л. Подкур<sup>1</sup>, Д. Р. Хайретдинова<sup>2</sup>,  
И. М. Долуденко<sup>1</sup>, В. М. Каневский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

\*E-mail: [iliakoscheleff@yandex.ru](mailto:iliakoscheleff@yandex.ru)

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 28.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Методом термического напыления из газовой фазы выращены тонкие пленки CdTe на подложках Si (111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Полученные пленки изучены методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа. Обнаружено, что на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) возможно получение тонких пленок как вюрцитной модификации CdTe, так и сфалеритной. На подложках Si возможно получение тонких пленок сфалеритной модификации CdTe. Показано, что элементный состав тонких пленок близок к стехиометрии, причем в случае тонких пленок, выращенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), отклонение не превышало 1 ат. %.

DOI: 10.31857/S0023476124020151, EDN: YSFTQM

### ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия CdTe является представителем класса широкозонных полупроводников и выделяется среди аналогов по целому ряду свойств. Высокая плотность (5.85 г/см<sup>3</sup>) и достаточно большие атомные номера элементов, образующих CdTe (48 и 52 соответственно), приводят к высокому коэффициенту фотоэлектрического поглощения [1]. Теллурид кадмия имеет оптимальную ширину запрещенной зоны  $E = 1.5$  эВ при  $T = 300$  К [2], поэтому в связи с пределом Шокли–Квиссера он может обеспечить эффективность ~32% при напряжении холостого хода более 1 В и плотности тока короткого замыкания более 30 мА/см<sup>2</sup> [3]. При этом солнечные элементы на основе CdTe демонстрируют одну из самых низких стоимостей выработки электроэнергии [4].

CdTe применяется не только в качестве элементов фотоэлектропреобразователей, но и в качестве подложек для нанесения эпитаксиальных слоев CdHgTe, для изготовления чувствительных элементов ИК-детекторов и детекторов рентгеновского и  $\gamma$ -излучения.

Для данных применений используются как элементы, изготовленные из объемных кристаллов, так и наноструктурные образцы. К таким образцам

предъявляются высокие требования по совершенству. Получение объемных кристаллов методами роста из расплава осложняется интенсивным испарением компонентов и наличием у CdTe целой серии высокотемпературных полиморфных фазовых переходов [5]. Альтернативой объемным кристаллам CdTe являются эпитаксиальные пленки на различных кристаллических подложках (Si, GaAs, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.). Для получения пленок применяются методы термического напыления из газовой фазы, например, молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [6–8], химического осаждения [8–10] и лазерной абляции [11, 12]. Для получения высокосовершенных тонких пленок представляет интерес метод МЛЭ, однако ввиду его сложности и ограниченный интерес представляет использование близкой к МЛЭ методики термического напыления из газовой фазы.

Поскольку реальная структура пленок в значительной степени определяется условиями роста, исследование структуры и механизмов роста тонких пленок, в том числе на разных подложках, важно для разработки методики получения монокристаллических пленок CdTe. В данной работе проведены исследования состава, структуры и шероховатости поверхности тонких пленок CdTe, выращенных на подложках Si (111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

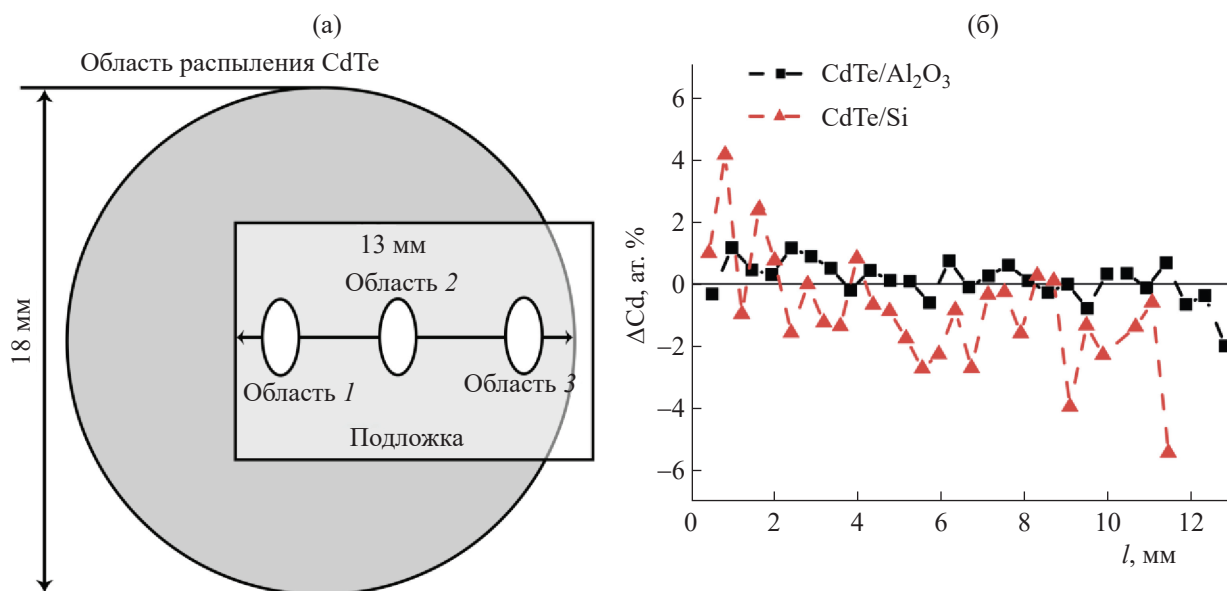


Рис. 1. Расположение подложки относительно области распыления CdTe в установке термического напыления (а) и зависимость отклонения содержания Cd (ат. %) от стехиометрии (б).

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали тонкие пленки CdTe, выращенные в лабораторной установке по напылению тонких пленок, изготовленной во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [13], методом термического напыления из газовой фазы с использованием одного источника. Образцы выращивали на подложках Si (111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) размер 14 × 8 мм<sup>2</sup>, вырезанных из стандартных пластин. В качестве материала источника использовали истолченный в порошок монокристаллический CdTe, выращенный модифицированным методом Обреимова–Шубникова во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [5].

Процесс напыления проходил в условиях вакуума (~10<sup>-8</sup>–10<sup>-7</sup> мбар). Подложки Si и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нагревали до температуры ~250°C. Температура источника в обоих процессах составляла 673°C. Время напыления – 60 мин.

Фазовый состав выращенных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре X’Pert Pro PANalytical MPD (Нидерланды, CuK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.154 нм) при комнатной температуре в геометрии Брэгга–Брентано. Диапазон углов 2θ = 20°–80°. Шероховатость и морфологию поверхности выращенных пленок определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на АСМ Solver Pro-M (NT MDT, Россия) в контактном режиме. Элементное соотношение Cd к Te по длине образца определяли методом энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном

микроскопе JCM-6000 PLUS (Jeol, Япония) со встроенной энергодисперсионной приставкой.

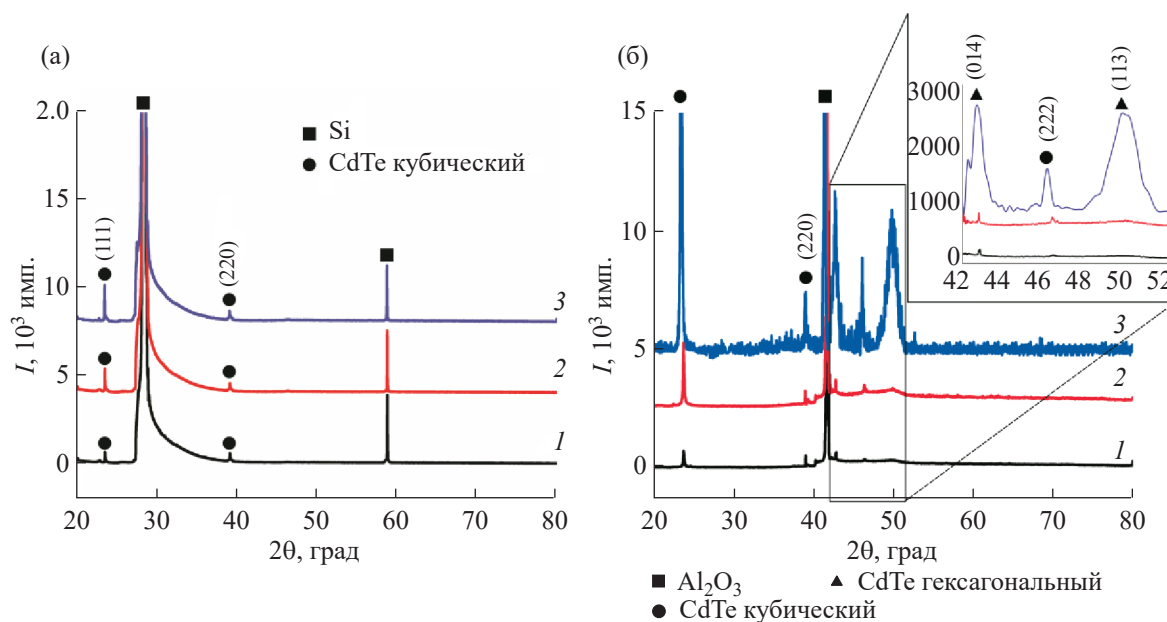
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расположение подложки относительно области распыления CdTe в установке термического напыления представлено на рис. 1а. Выращенные образцы тонких пленок CdTe показали соотношение элементов Cd к Te, близкое к стехиометрии (рис. 1б). Образец, выращенный на подложке Si, имел большее отклонение от стехиометрии по длине образца по сравнению с образцом, выращенным на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где разброс элементного состава по длине не превышал 1%, за вычетом крайней точки.

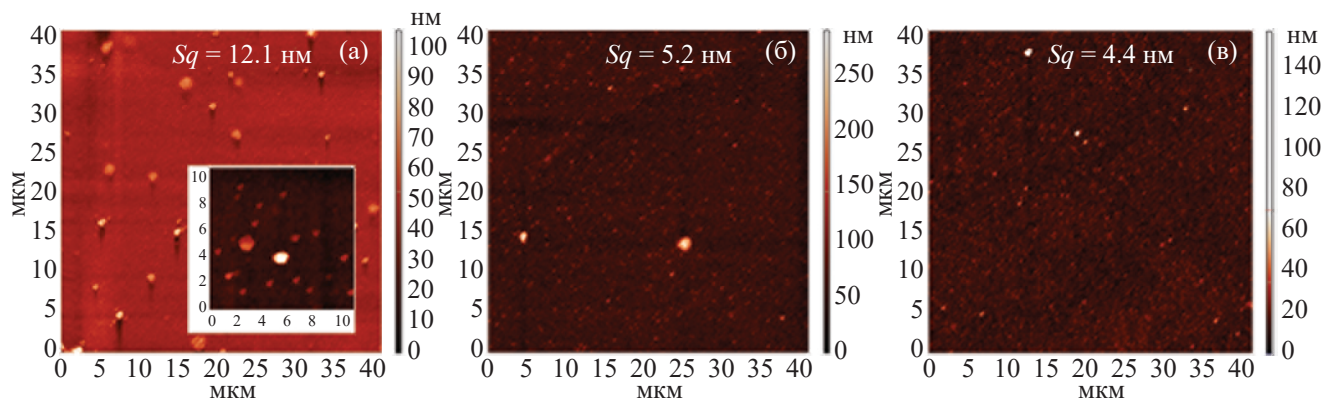
Методом РФА исследованы три области на выращенных образцах (рис. 1а): 1 – в центре области распыления, 2 – в центре подложки, 3 – на краю области распыления.

Образцы, выращенные на подложках Si (111) (рис. 2а), обладают двумя пиками кубической фазы типа сфалерита CdTe – (111) и (220). Интенсивность пиков (111) увеличивается от края образца к центру, что объясняется увеличением толщины пленки в данном направлении. Это может быть связано с особенностями распыления материала (с градиентом плотности потока распыляемого вещества).

В случае образца, выращенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), наблюдается схожая картина (рис. 2б). Интенсивность пиков CdTe изменяется в зависимости от области образца аналогично образцу, выращенному



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок CdTe, выращенных на подложках Si (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б). На врезке – увеличенная область дифрактограммы для тонкой пленки, выращенной на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в интервале углов  $42^\circ$ – $52^\circ$ . Номера кривых соответствуют номерам областей на рис. 1а.



**Рис. 3.** АСМ-изображения тонкой пленки CdTe, выращенной на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001): а, б, в – области 1, 2, 3 соответственно. На врезке – увеличенный вид крупных кристаллитов, предположительно, гексагональной фазы вюрцита.

на Si. При этом наблюдаются пики кубической фазы типа сфалерита CdTe (111), (220) и (222), что соответствует эпитаксиальным пленкам CdTe, полученным методом МЛЭ [8]. Причем увеличение интенсивности пиков CdTe на разных областях в случае образцов, выращенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , значительно выше. Также на этих образцах наблюдаются пики гексагонального CdTe: (014) и (113). Пики гексагональной фазы типа вюрцита малы на краю выращенной пленки и наиболее заметны в центральной области, где интенсивность потока распыляемого вещества максимальна. Эти пики являются

широкими, что говорит о низкой кристалличности данной фазы. Образование гексагональной фазы CdTe типа вюрцита возможно при росте тонких пленок [14, 15], в том числе благодаря сходству параметров решеток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вюрцитной модификации CdTe ( $a = 0.475$  нм для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $a = 0.458$  для CdTe). В результате образуется поликристаллическая пленка CdTe, состоящая из вюрцитных и сфалеритных фаз CdTe.

На рис. 3 и 4 представлены АСМ-изображения выращенных пленок. Тонкие пленки CdTe состоят из крупных кристаллитов размером  $\sim 500$  нм

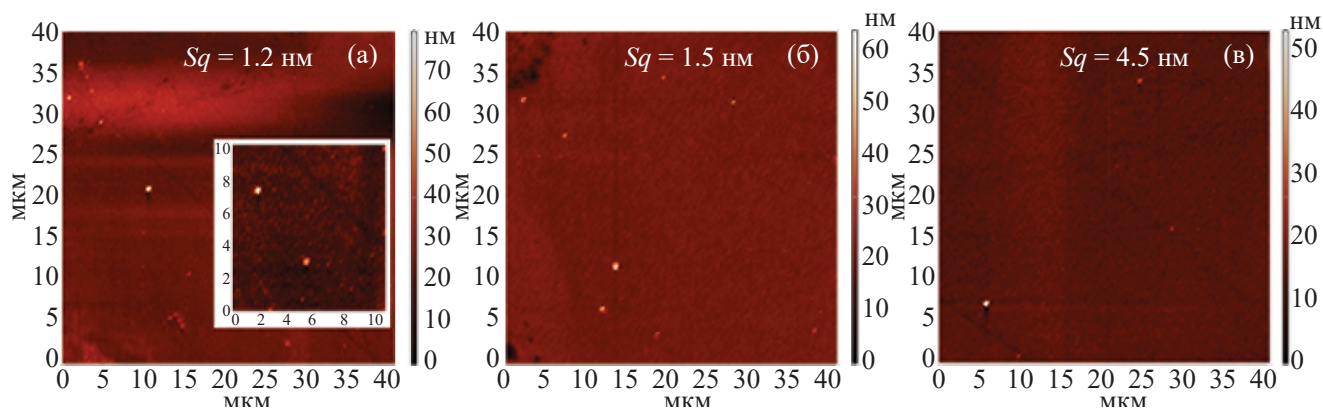


Рис. 4. АСМ-изображения тонкой пленки CdTe, выращенной на подложке Si (111): а, б, в – области 1, 2, 3 соответственно. На врезке – увеличенный вид области 1.

для пленок, выращенных на  $Al_2O_3$ , и  $\sim 150$  нм для пленок, выращенных на Si. В случае тонких пленок, выращенных на сапфире (рис. 3), присутствуют также крупные кристаллиты размером  $\sim 1.5$  мкм, имеющие огранку, отличную от основного массива кристаллитов. Соотнося полученные данные с данными РФА-анализа (рис. 26), можно предположить, что данные кристаллиты могут иметь структуру гексагональной фазы вюрцита CdTe. При этом тонкая пленка CdTe, выращенная на Si, имеет меньшую среднеквадратичную шероховатость ( $Sq$ ) по сравнению с тонкой пленкой, выращенной на  $Al_2O_3$ . Связано это как с наличием на последней крупных кристаллитов, предположительно гексагональной фазы, так и с большими размерами кристаллитов основного массива. Различие в размерах кристаллитов основного массива связано, предположительно, с разной теплоемкостью материалов подложек Si и  $Al_2O_3$ , что может значительно влиять на процессы кристаллизации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены тонкие пленки CdTe на подложках  $Al_2O_3$  (0001) и Si (111) методом термического напыления. Тонкая пленка, выращенная на сапфире, является поликристаллической и состоит из двух фаз CdTe: вюрцитной и сфалеритной. При этом образование вюрцитной модификации может происходить в виде процесса вторичной кристаллизации с образованием крупных кристаллитов гексагональной фазы. В случае роста тонких пленок CdTe на кремниевых подложках (111) наблюдается образование ориентированных тонких пленок сфалеритной модификации. Получение тонких пленок CdTe различных модификаций (вюрцитной и сфалеритной) позволит использовать их в качестве подложечного материала для создания многослойных структур с соединениями,

имеющими различную кристаллическую решетку. Это значительно расширяет перечень получаемых многослойных структур на основе тонких пленок CdTe. Показано, что полученные пленки имеют состав, близкий к стехиометрическому, при этом тонкая пленка, выращенная на Si, имеет незначительный избыток Te.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Owens A., Peacock A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2004. V. 531. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071>
- Fonthal G., Tirado-Mejia L., Marin-Hurtado J.I. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. № 4. P. 579. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00254-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00254-1)
- Rühle S. // Sol. Energy. 2016. V. 130. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>
- Munshi A.H., Kephart J.M., Abbas A. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 176. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.031>
- Ivanov Yu.M. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 161. № 1–4. P. 12. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00604-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00604-4)
- Михайлов В.И., Поляк Л.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2021. Т. 7. С. 43. <https://doi.org/10.31857/S102809602107013X>
- Zhang S., Zhang J., Qiu X. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 546. P. 125756. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125756>
- Михайлов В., Буташиин А., Каневский В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2011. Т. 6. С. 97.
- Ramanujam J., Bishop D., Todorov T. et al. // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 110. P. 100619. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>

10. Dharmadasa I., Echendu O., Fauzi F. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 2343. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5802-9>
11. Quintana-Silva G., Sobral H., Rangel-Cárdenas J. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 4. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010004>
12. Quiñones-Galván J., Camps E., Campos-González E. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 12. P. 125304. <https://doi.org/10.1063/1.4931677>
13. Гельман Ю., Дымишиц Ю., Самохвалов Ю. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 5. С. 181.
14. Jiménez-Sandoval S., Meléndez-Lira M., Hernández-Calderón I. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 9. P. 4197. <https://doi.org/10.1063/1.352230>
15. Zanio K. Semiconductors and Semimetals. V. 13. New York: Academic press, INC., 1978. 235 p.

## THIN TEXTURED CDTE FILMS ON SILICON AND SAPPHIRE SUBSTRATES: THERMAL VAPOR DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

© 2024 I. O. Koshelev<sup>1,\*</sup>, I. S. Volchkov<sup>1</sup>, P. L. Podkur<sup>1</sup>,  
D. R. Khairtdinova<sup>2</sup>, I. M. Doludenko<sup>1</sup>, V. M. Kanevsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia*

\*Correspondence to: [iliakoscheleff@yandex.ru](mailto:iliakoscheleff@yandex.ru)

Thin films of CdTe were grown on Si (111) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates by thermal deposition from the gas phase. The obtained films were studied using atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction analysis. It was found that on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates, thin films of both wurtzite and sphalerite modifications of CdTe can be obtained. On Si substrates, thin films of the sphalerite modification of CdTe can be obtained. It is shown that the elemental composition of thin films is close to stoichiometry, and in the case of thin films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), the deviation did not exceed 1 at. %.