

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Гнідаш Володимир Іванович

ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК З'ЄДНАНЬ ГРУПИ АІІВВІ,
ОДЕРЖАНИХ ОСАДЖЕННЯМ З ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОТОКУ

Спеціальність 01.04.07.- фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 1997



ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00751952 (Т)

Робота виконана на кафедрі фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики Харківського державного політехнічного університету

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Бойко Борис Тимофійович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Милославський Володимир Косьянтинович

доктор фізико-математичних наук, професор
Кожкін Володимир Моїсійович

Провідна організація: Інститут фізики напівпровідників
НАН України, м.Київ

Захист дисертації відбудеться "26" червня 1997р.
о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
К 02.09.17 у Харківському державному політехнічному університеті
(310002, м.Харків-2, МСП, вул. Фрунзе, 21).
З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці
Харківського державного політехнічного університету

Автореферат розісланий "23" травня 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

 Сокол А.А.

Актуальність теми. Розвиток тонкоплівкової мікро- та оптоелектроніки диктує необхідність розробки нових та розвитку прогресивних методів отримання тонких плівок АІІВUІ зі задалегідь заданими функціональними властивостями. Розширення технологічних можливостей нових методів отримання тонких плівок супроводжується зростанням кількості параметрів процесу росту, які змінюються та контролюються. Метод осадження плівок АІІВUІ з іонно-молекулярного потоку (ІМП) є перспективним з погляду можливості зниження температури процесу росту плівок та контролю властивостей конденсатів шляхом зміни таких практично безінерційних параметрів, як енергія і ступінь іонізації потоків, які осаджуються. Комплексний багатофакторний експеримент з вивчення впливу провідних технологічних параметрів на фізичні властивості отриманих конденсатів є єдиним надійним засобом оптимізації методу та умов отримання високоякісних плівок.

Робота виконувалась згідно Постанови ДКНТ України № 12 від 4 травня 1992 р. (Проект 06.07.05./058-92).

Мета роботи полягала у вивченні зв'язку фізичних властивостей плівок сполук групи АІІВUІ та параметрів процесу їх осаджування з іонно-молекулярних потоків первинних матеріалів (CdS, CdTe, ZnTe та ZnO), а також у комплексній оптимізації умов росту структурно та оптично якісних конденсатів.

Відповідно до поставленої мети розв'язувалися такі задачі:

- розробка методик осадження плівок двокомпонентних напівпровідників та оксидів групи АІІВUІ з іонно-молекулярних потоків;
- дослідження впливу параметрів процесу росту на структуру, оптичні та електрофізичні характеристики плівок;
- систематизація експериментальних результатів та комплексна

оптимізація умов отримання якісних плівок.

Наукова новизна роботи полягає у наступному:

-проведено комплексні порівняльні дослідження фізичних властивостей плівок сполук AlIBVI , отриманих осадженням з іонно-молекулярного потоку, вивчено можливості методу щодо контролю над структурними та оптичними характеристиками плівок, визначено межі використання ІМП-методу та його головних параметрів для отримання структурно та оптично якісних плівок;

-вивчено вплив енергії іонів (E_i) у складі потоку, який осаджується, та температури підкладки (T_p) на структуру та оптичні властивості ІМП-плівок CdS , CdTe , ZnTe та ZnO ;

-уперше запропоновано двовимірну T_p, E_i -діаграму текстури ІМП-плівок CdS у межах енергії іонів $E_i = 0\div 2000$ еВ/іон та температури підкладки $T_p = 400\div 700$ К. Встановлено ділянки домінуючого існування двох основних типів текстури: базисної текстури $\text{CdS}\{002\}$ та призматичних текстур $\text{CdS}\{110\}$, $\text{CdS}\{100\}$;

-досліджено хімічний склад, структурні та оптичні властивості ІМП-плівок CdTe , отриманих у межах $E_i = 50\div 1000$ еВ/іон. Проведено оптимізацію E_i та T_p з метов отримання структурно та оптично якісних конденсатів;

-вивчено вплив рівня легування на оптичні та фотоелектричні характеристики плівок ZnTe:Cu , осаджених з ІМП;

-уперше досліджено вплив іонної компоненти потоку, який осаджується, на структурні, оптичні та фотоелектричні характеристики ІМП-плівок ZnO:Al . Проведено комплексну оптимізацію параметрів процесу росту плівок з метов підвищення якості прозорих електродів тонкоплівкових сонячних елементів;

-досліджено оптичні переходи поблизу фундаментального краю

поглинання у полікристалічних плівках CdS, CdTe, ZnTe та ZnO з різним ступенем структурно-хімічного розупорядочення.

Практична цінність роботи. Експериментально доведено та обґрунтовано перспективність методу осадження плівок сполук AIBVI з іонно-молекулярного потоку щодо можливості впливу на їхні структурно-хімічні та оптичні характеристики шляхом зміни енергії осаджуемого потоку.

Отримані результати можуть бути використані для розвитку та оптимізації базової технології вакуумної конденсації багатокомпонентних плівок з частково іонізованих потоків матеріалів.

Положення, що виносяться на захист:

1. Для плівок сполук AIBVI, що формуються при температурах підкладки $T_p = 400 \div 700$ K і ступені іонізації потоку, який осаджується, до 5%, оптимальні значення енергії іонів росташовані у межах $E_i = 100 \div 300$ eV/іон. Відхилення E_i від оптимального рівня спричиняє зростання концентрації дефектів та структурно-хімічного розупорядкування у плівках.

2. На E_i, T_p -діаграмі текстури ІМП-плівок CdS у межах $E_i = 0 \div 2000$ eV/іон та $T_p = 400 \div 700$ K існують області, де домінують текстури одного з двох основних типів: базисна текстура CdS(1002), або призматичні текстури CdS(110), CdS(100).

3. ІМП-плівки CdTe, отримані при $E_i = 300$ eV/іон і $T_p = 420 \div 570$ K відрізняються високим ступенем структурно-хімічної досконалості та мають оптичну якість, наближену до характеристик монокристалів CdTe.

4. Прискорювальна напруга на підкладці є провідним чинником впливу на оптичні та електрофізичні характеристики плівок ZnO:Al.

5. Залежність оптичних властивостей ІМП-плівок від E_i

зумовлено впливом іонної компоненти потоку, який осаджується, на хімічний склад та структуру конденсатів. Фактична ширина забороненої зони для прямих переходів обумовлена поглинанням у зернах та слабо залежить від енергії іонів. Хвости станів у забороненій зоні, спричинені хімічним та структурним розупорядкуванням, впливають на характер оптичних переходів, ефективну ширину забороненої зони та крутість країв поглинання.

6. Енергія Урбаха є найчутливішим до ступеня структурно-хімічного розупорядкування оптичним параметром плівок.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на III Всесоюзній конференції з фізики та технології тонких напівпровідникових плівок (Івано-Франківськ, 1990), I Всесоюзній конференції "Кластерні матеріали" (Іжевськ, 1991), III Всесоюзній конференції "Матеріалознавство халькогенідних напівпровідників" (Харків, 1991), III Всесоюзній нараді "Фізико-хімія взаємодії іонного та фотонного випромінення з поверхнею твердих тіл" (Звенигород, 1991), 8-й Всесоюзній конференції з росту кристалів (Харків, 1992), IV Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1993).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 робіт.

Обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, трьох глав, висновків, списку цитованої літератури зі 100 назв. Її викладено на 150 сторінках, що містять друкований текст, 33 ілюстрацій і 12 таблиць.

Особистий внесок дисертанта. Автором особисто одержано всі об'єкти дослідження, виконано оптичні та електрофізичні вимірювання. Автор особисто здійснив аналіз та інтерпретацію одержаних результатів, зробив значний внесок у написання всіх статей та доповідей.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ. Обґрунтовано актуальність, а також наукову і практичну важливість питань, які складають предмет дослідження дисертаційної роботи, сформульовано її мету та шляхи досягнення.

У першій главі подано огляд літературних даних щодо фізичних властивостей тонких плівок напівпровідників АІІВІ. Проаналізовано методи осадження плівок CdS, CdTe, ZnTe та ZnO, структурні, електрофізичні та фотоелектричні характеристики плівок, отриманих з частковоіонізованих потоків речовини.

У другій главі описано обладнання та методики осаджування плівок CdS, CdTe, ZnTe з іонно-молекулярного потоку. Наведено методику магнетронного розпилювання з прикладанням від'ємного потенціала до підкладки, яка була використана для осадження плівок ZnO. Описано методи проведення структурних, електрофізичних та фотоелектричних вимірювань характеристик плівок. Описано методику проведення оптичних вимірювань та подано вичерпний аналіз засобів обробки результатів оптичних вимірювань для знаходження оптичних характеристик плівок.

У третій главі наведено результати досліджень фізичних властивостей тонких плівок CdS, CdTe, ZnTe та ZnO, отриманих осадженням з частковоіонізованих потоків речовини у діапазоні енергії іонів $E_i = 0 \div 1000 \text{ eV}$ та температур підкладки $T_p = 400 \div 700 \text{ K}$.

Для плівок CdS запропонована та обговорюється двовимірна E_i, T_p -діаграма текстури. Відшукано зони існування двох головних типів текстури та розглянуто механізми їх формування. Досліджено структурні та оптичні характеристики плівок CdS. Проаналізовані оптичні та фотоелектричні властивості плівок, одержаних при $E_i = 300 \text{ eV}$ та різних температурах термічного відпалу.

Наведено результати досліджень хімічного складу, структурних та оптичних характеристик плівок CdTe. Структура ІМП-плівок CdTe зумовлено енергією іонів. Зміна структурних характеристик впливає на оптичні властивості плівок. Обговорюється вплив різних механізмів взаємодії іонів з конденсатом на структуру і оптичні характеристики плівок. З'ясовані оптимальні умови формування структурно- та оптичнодосконалих конденсатів: $E_1 = 200\text{--}400$ еВ, $T_p = 570\text{--}650$ К. Показано, що енергія Урбаха чутлива до зміни типу провідимості.

Приведено результати досліджень оптичних та фотоелектричних властивостей плівок ZnTe:Cu, отриманих методом термічного вакуумного осадження та ІМП. Вивчено фізичні властивості плівок з різним рівнем легування. Енергія Урбаха монотонно зростає внаслідок підвищення концентрації легувального домішку.

Досліджено вплив прискорюваної напруги на підкладці на структуру, оптичні та електрофізичні характеристики плівок ZnO:Al. Наводяться результати комплексної оптимізації параметрів процесу росту плівок ZnO:Al з метою отримання конденсатів придатних до використання як прозорі електроди тонкоплівкових сонячних елементів. Кращі електрооптичні властивості мають шари, одержані при $E_1 = 200$ еВ. Вакуумний відпал при температурі 650 К підвищує фактор якості плівок, отриманих при $E_1 = 100\text{--}300$ еВ до найвищого рівня вимог щодо прозорих тонкоплівкових електродів.

Залежність оптичних властивостей ІМП-плівок AlIBVI від E_1 обумовлено впливом іонної компоненти потоку та температури процесу росту на хімічний склад та структуру конденсатів. Характер край фундаментального поглинання зумовлено оптичними переходами за участі станів у "хвостах" зон.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Проведено дослідження фізичних властивостей тонких полікристалічних плівок сполук групи АІІВІ, отриманих осаджуванням з ІМП. Одержано та вивчено плівки $ZnO:Al$, CdS , $CdTe$ та $ZnTe:Cu$. Вибір об'єктів досліджень, методів та умов їх одержання проводився з огляду на перспективу майбутнього використання результатів досліджень у розробці технології виготовлення тонкоплівкових полікристалічних сонячних елементів на ґрунті сполук групи АІІВІ.

Як базовий технологічний підхід до виготовлення об'єктів досліджень обрано методи вакуумного осаджування плівок з прискореного іонно-молекулярного потоку матеріалу. Плівки $ZnO:Al$ були отримані методом магнетронного розпилювання комплексної оксидної мішені за прикладення від'ємного прискорювального потенціала до підкладки. Плівки халькогенідів (CdS , $CdTe$ та $ZnTe:Cu$) осаджувались з частково іонізованих та прискорених потоків випарених сполук. У всіх випадках температура підкладки не перевищувала $T_p = 700$ К, а максимальна енергія іонів змінювалась у межах $E_i = 0 \div 1000$ еВ/іон.

Структурні та оптичні характеристики ІМП-плівок були досліджені у залежності від енергії іонів, температури підкладки в процесі осаджування та відпалювання, рівня легування. Як основні оптичні характеристичні параметри плівок були обрані показник заломлення, коефіцієнт поглинання, ширина забороненої зони (E_g) та енергія Урбаха (E_0). Встановлено головні типи оптичних переходів, проведено аналіз поведінки край фундаментального поглинання, обговорено механізми впливу

структурно-хімічного розупорядкування в полікристалічних ІМП-плівках на їхні оптичні властивості. На підставі аналізу плівок, отриманих у широких межах зміни E_i та T_p , показано, що E_i є експериментальним параметром, який дає можливість значно впливати на структурні та оптичні характеристики конденсатів. Виходячи з отриманих результатів зроблено наступні висновки.

1. Запропоновано двовимірну E_i, T_p -діаграму текстури ІМП-плівок CdS у діапазонах $E_i=0\div 2000$ eВ/іон та $T_p=400\div 700$ К. Визначено ділянки існування двох провідних типів текстури та розглянуто механізми їх формування. Базисна текстура CdS{002} спостерігається у ділянці параметрів росту, де домінує термодесорбційний механізм ростової селекції. Поява призматичних текстур CdS{110}, CdS{100} є наслідком іонно-рекристалізаційного механізму текстуроутворення.

2. Структура ІМП-плівок CdTe, отриманих за відносно низьких $T_p=420\div 570$ К, визначається іонно-стимульованими процесами росту міграційної здатності адсорбованих атомів та дефектоутворення. Оптичні властивості ІМП-плівок CdTe обумовлено впливом іонної компоненти осаджуваного потоку на хімічний склад і структуру конденсатів. ІМП-півки CdTe, отримані при $E_i=300$ eВ/іон та $T_p=420\div 570$ К відрізняються високим ступенем структурно-хімічної досконалості та мають оптичні властивості наблишені до характеристик монокристалів CdTe.

3. Прискорювальна напруга на підкладці є головним чинником впливу на морфологію, оптичні та електрофізичні характеристики плівок ZnO:Al. Плівки завтовшки 1 мкм, отримані при $T_p = 573$ К, та оптимальному значенні $U_p = 200$ В складаються зі стовпчатих зернин розміром до 0.4 мкм у площині вільної поверхні. Вони

характеризуються максимальним фактором якості $\Phi = 8,1 \times 10^{-5} \text{ 1/0м}$. Термічний відпал ІМП-плівки ZnO:Al при $T_p = 650\text{K}$ приводить до зростання фактору якості плівок, отриманих при $U_p = 100 \div 300\text{В}$, до рівня $\Phi = (8,1 \div 8,3) \times 10^{-5} \text{ 1/0м}$.

4. Рівень легування ІМП-плівки ZnTe:Cu слабо впливає на показник заломлення та ширину забороненої зони. Фотоелектричні характеристики та енергія Урбаха сильно залежать від концентрації легувальної домішки.

5. У досліджених ІМП-плівках АІВВІ домінують прямі дозволені переходи зона-зона. Ширина забороненої зони для прямих переходів обумовлена поглинанням у зернинах та слабо залежить від енергії іонів та температури підкладки. Плівки, отримані в оптимальних умовах, характеризуються E_g близьким до відповідних значень для монокристалів: $\text{CdTe} - 1,51 \text{ eВ}$; $\text{CdS} - 2,41 \text{ eВ}$; $\text{ZnTe} - 2,24 \text{ eВ}$; $\text{ZnO} - 3,32 \text{ eВ}$.

6. Хвости станів у забороненій зоні, пов'язані з хімічним та структурним розупорядкуванням, впливають на характер оптичних переходів, ефективну ширину забороненої зони та крутість край поглинання. Для плівок всіх досліджених речовин у діапазоні енергії квантів $h\nu < E_g$ спостерігається логарифмічний край смуги фундаментального поглинання (край Урбаха). Значення енергії Урбаха E_0 визначається енергією іонізації та щільністю домішкових та дефектних станів у зондованому "хвості" зоні. Для нелегованих плівок АІВВІ з високим рівнем структурно-хімічної досконалості значення E_0 корелює з енергією іонізації мілких рівней власних дефектів матеріалу. E_0 є найбільш чутливим до ступеня структурно-хімічного розупорядкування оптичним параметром плівок.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Бойко Б.Т., Гнидаш В.И. Состав, структура и оптические свойства пленок сульфида кадмия, полученных методом осаждения из ионно-молекулярного потока. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по физике и технологии тонких полупроводниковых пленок: Ивано-Франковск, 1990. - С.90.
2. Бойко Б.Т., Гнидаш В.И., Проценко А.Н. Влияние ионной компоненты потока осаждаемого материала на состав, структуру и оптические свойства пленок сульфида кадмия. // Поверхность. 1990. - №9. - С.109-113.
3. Бойко Б.Т., Гнидаш В.И. Механизм формирования текстуры при осаждении пленок CdS из ионно-молекулярного потока. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных полупроводников": Харьков, 1991. - С.139.
4. Бойко Б.Т., Гнидаш В.И. Зависимость структурных и оптических характеристик осажденных в вакууме пленок CdS от энергии кластерных ионов. // Укр. физ. журнал. - 1992. - Т.37. - №2. - С.232-236.
5. Панчева П.А., Гнидаш В.И., Черников А.И. Диаграмма текстуры пленок CdS, полученных осаждением из ионно-молекулярного потока. // Укр. физ. журнал. - 1992. - Т.37. - №7. - С.1045-1050.
6. Гнидаш В.И., Бойко Б.Т., Проценко А.М. Оптичні властивості плівок CdTe, одержаних осадженням з іонно-молекулярного потоку. // Укр. фіз. журнал. - 1993. - Т.38. - № 5. - С.17-24.
7. Бойко Б.Т., Гнидаш В.И. Модификация оптических свойств пленок CdTe, полученных осаждением из ионно-молекулярного потока. // Тезисы докладов IV Международной конференции по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 1993. - С.378.

В. Панчеха П.А., Гнидаш В.М., Амбов В.Н. Структура и оптические свойства пленок теллурида кадмия, полученных осаждением из ионно-молекулярного потока. // Поверхность. -1993. -N 12. -С.89-97.

Особистий внесок автора. Автором особисто одержані всі об'єкти досліджень /1-8/, виконані оптичні та електрофізичні вимірювання /1-8/. Автор особисто здійснив аналіз та інтерпретації результатів оптичних та електрофізичних досліджень /1-8/, запропонував діаграму текстури плівок CdS/3,5/, зробив значний внесок у написання всіх статей і доповідей /1-8/.

Gnidash V.I. " The properties of the films of AIBUI compounds, obtained by deposition from ion-molecular beam". Thesis for a degree of candidat of physical and mathematic science on the speciality 01.04.07 - solid physics. Kharkov State Polytechnical University. Ukraine. Kharkov. 1997.

The thesis on the physical properties of the films of AIBUI compounds (CdS, CdTe, ZnTe:Cu and ZnO:Al), obtained by vacuum deposition from ion-molecular beam are defended. The ion energy and substrate temperature varied in the range $T_s=400\div700$ K and $E_i=0\div1000$ eV, respectively. Structure characteristics of IMB-films were examined by X-ray diffraction. Optical characteristics (refractive index, absorption coefficient, energy gap and the Urbach energy), were investigated by optical transmittance spectroscopy.

The ion energy and substrate temperature exert a strong effect on the crystallization process. Two characteristic texture zones are found determined by the substrate temperature and ion energy of the deposited material. The E_i, T_s -texture diagram for CdS films is suggested and texture formation

mechanism is discussed. Heat stimulated growth selection promotes formation of basal texture of CdS[002]. Ion-stimulated recrystallization and sputtering favour the growth of prismatic texture CdS[110] and CdS[100].

Direct band gap is determined by the absorption in the grains and slightly depends on the incident flux energy. The Urbach energy is determined by the structure defects and depends on E_i , T_s and doping strongly.

Гнидаш В.И. "Свойства пленок соединений группы АІІВUІ, полученных осаждением из ионно-молекулярного потока". Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07.-физика твердого тела. Харьковский государственный политехнический университет. Харьков, 1997.

Диссертация содержит результаты экспериментальных исследований физических свойств пленок соединений группы АІІВUІ (CdS, CdTe, ZnTe:Cu и ZnO:Al), полученных методами вакуумного осаждения из ионно-молекулярного потока (ИМП). Энергия ионов (E_i) и температура подложки (T_p) варьировались в пределах $E_i=0\div 1000\text{эВ}$ и $T_p=400\div 700\text{К}$, соответственно. Структура ИМП-пленок исследована методами рентгеновского дифракционного анализа и растровой электронной микроскопии. Из спектров пропускания пленок определены их оптические характеристики: показатель преломления, коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха.

Для ИМП-пленок CdS в исследованном диапазоне E_i и T_p экспериментально обнаружено существование зон с различным типом текстуры. Предложена E_i, T_p -диаграмма текстуры, обсуждаются возможные механизмы текстуробразования.

Энергия ионов и температура подложки оказывают сильное влияние на процесс роста и структуру пленок. Ширина запрещенной зоны и показатель преломления определяются оптическими процессами внутри зерен и слабо зависят от энергии ионов. Энергия Урбаха определяется степенью совершенства поликристаллических конденсатов и сильно зависит от E_i , T_p и уровня легирования пленок.

Ключові слова: з'єднання AIIBVI, тонкі плівки, іонно-молекулярний потік, структура плівок, оптичні властивості плівок.



430113

АВ 37.956

Підп. до друку 22.05.97 р.
Формат А5
Папір ксероксний 70 г/м²
Ум.-друк. арк. 0,63
Тираж 100 прим.
Замовлення № 1823