

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК $\text{CuInTe}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ

© В.Ф.Гременок, И.А.Викторов, М.В.Якушев, В.В.Киндяк

Тройные халькопиритные полупроводники  $\text{ABX}_2$  ( $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $B = \text{In, Ga}$ ;  $X = \text{Se, Te}$ ) в последние годы привлекают внимание исследователей для создания на их основе различных оптоэлектронных приборов. Эти материалы относятся к прямозонным полупроводникам, обладают высоким коэффициентом поглощения ( $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и повышенной радиационной стойкостью [1-2]. В литературе имеется ограниченная информация по свойствам монокристаллов  $\text{CuInTe}_2$  (концентрация носителей  $10^{16} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , подвижности в области  $50 - 150 \text{ см}^2 \cdot \text{Бс}$ , ширина запрещенной зоны  $0.96 - 1.06 \text{ эВ}$ ) [1,3-6] и получению тонких пленок этого материала [7,8].

Физические свойства пленок халькогенидных материалов существенным образом зависят от кристаллографических и микроструктурных характеристик [1]. В настоящей работе исследованы структура и состав лазерно-осажденных пленок  $\text{CuInTe}_2$  в зависимости от условий получения. Импульсное лазерное испарение позволяет получать пленки сложных полупроводниковых соединений, состав и структура которых соответствуют мишени благодаря высокой скорости испарения и большой степени пересыщения [9].

В качестве мишени, используемой для получения пленок, применялись кристаллы  $\text{CuInTe}_2$ , выращенные одготемпературным методом синтеза из элементарных компонентов [10]. Этот метод позволяет получать слитки диаметром  $16 - 20 \text{ мм}$ , однородные по всей длине, что было установлено с помощью рентгеновского и химического фазовых анализов. Сфокусированный лазерный луч ( $\text{Nd:YAG}$  лазер, длина волны  $1.06 \text{ мкм}$ , энергия импульса  $180 - 200 \text{ Дж}$ , длительность импульса  $10^{-3} \text{ с}$ ) сканировался по поверхности мишени, расположенной под углом  $45^\circ$  к лучу. Подложками служили химически очищенные стекла, температура которых изменялась от  $80$  до  $430^\circ \text{C}$ . Расстояние мишень-подложка было  $6 - 8 \text{ см}$ , процесс напыления происходил в вакуумной камере при давлении  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Тор}$ . Типичные скорости осаждения составляли  $150 \text{ \AA}$  за импульс ( $15 \cdot 10^4 \text{ \AA/с}$ ). Толщина

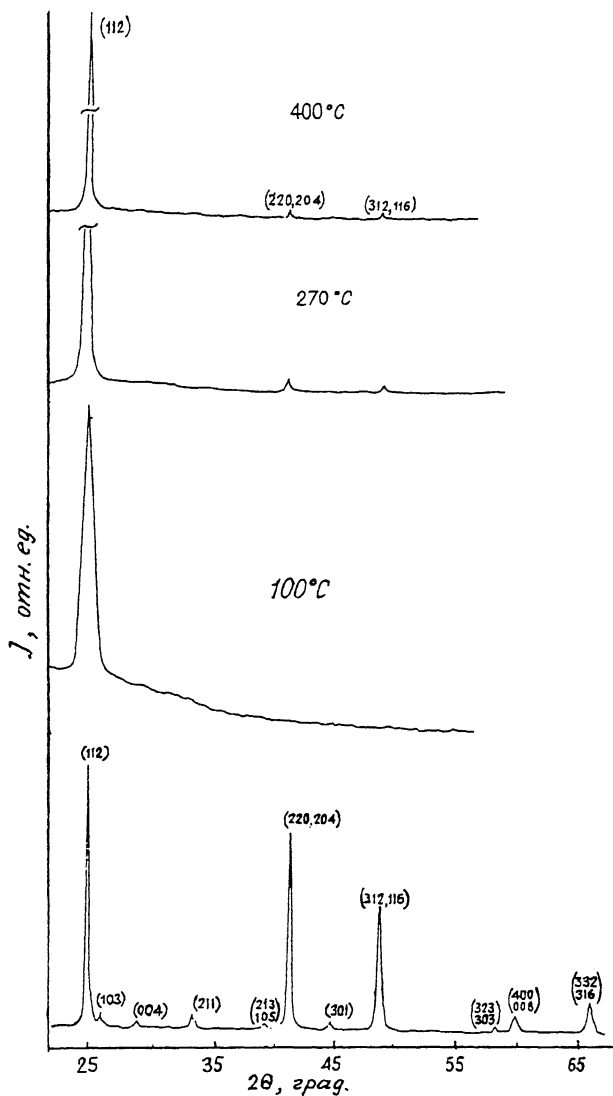


Рис. 1. Рентгенограммы порошка (нижняя кривая) и пленок  $\text{CuInTe}_2$  в зависимости от температуры подложки.

пленок, используемых для исследований, была в пределах 0.3–0.5 мкм.

Исследования зависимости структуры и фазового состава пленок от температуры подложки ( $T_{\text{п}}$ ) проведены мето-

дом рентгеноструктурного анализа. Для сравнения был получен спектр порошковой мишени  $\text{CuInTe}_2$  (рис. 1), где наблюдаются дифракционные линии, соответствующие халькопиритной структуре. Установлено, что пленки, осажденные даже при низких температурах, обладают кристаллической структурой (рис. 1), однако дифракционные пики были широкими. Это свидетельствует о низкой степени кристалличности и малом размере зерна пленок. Малая интенсивность и большая ширина рефлексов не позволяют четко определить структуру пленок (сфалерит или халькопирит). Слои, осажденные при  $T_{\text{п}}$  свыше  $250^\circ\text{C}$ , кроме линий (112), обладают рефлексами от плоскостей (204, 220) и (116, 312). Причем рефлексы становятся уже и их интенсивность возрастает, что свидетельствует о наличии халькопиритной структуры и улучшении степени кристалличности. Дифракционных пиков от других фаз обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что в исследуемом температурном интервале растут однофазные пленки  $\text{CuInTe}_2$ . Следует отметить, что интенсивность рефлекса (112) существенным образом возрастает с повышением температуры подложки, указывая на сильную ориентацию пленки в направлении (112) параллельно плоскости подложки. Для оценки степени преимущественной ориентации пленок было рассчитано отношение интенсивности рефлекса (112) к интенсивности линии (204, 220), т. е.  $I_{112}/I_{204,220}$  в зависимости от условий напыления. Эта величина в температурном интервале  $370\text{--}430^\circ\text{C}$  составляла 150–200, что в 2–3 раза превышает соответствующее значение для пленок  $\text{CuInSe}_2$ , используемых для создания тонкопленочных фотоэлементов [11].

О размере зерна пленок можно судить по ширине рефлекса (112) на полувысоте [12]. Исследования показали, что эта величина изменяется от  $0.42$  до  $0.16^\circ$  в температурном интервале  $100\text{--}430^\circ\text{C}$ . Причем в области температур подложки  $370\text{--}430^\circ\text{C}$  это значение составляет  $0.18\text{--}0.16^\circ$ . Это свидетельствует о том, что размер зерна увеличивается с ростом температуры подложки и при оптимальных условиях роста ( $T_{\text{п}} = 380\text{--}410^\circ\text{C}$ ) составляет более  $1\text{ мкм}$ .

Параметры кристаллической решетки пленок  $\text{CuInTe}_2$ , рассчитанные из дифрактограмм, были:  $a = 6.165 \pm 0.005 \text{ \AA}$  и  $c = 12.32 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [6,7].

Химический состав пленок был определен методом энергодисперсного рентгеновского анализа на сканирующем электронном микроскопе. Состав и толщина пленок рассчитывались на основе STRATA программы, использующей результаты измерений при различных ускоряющих напряже-

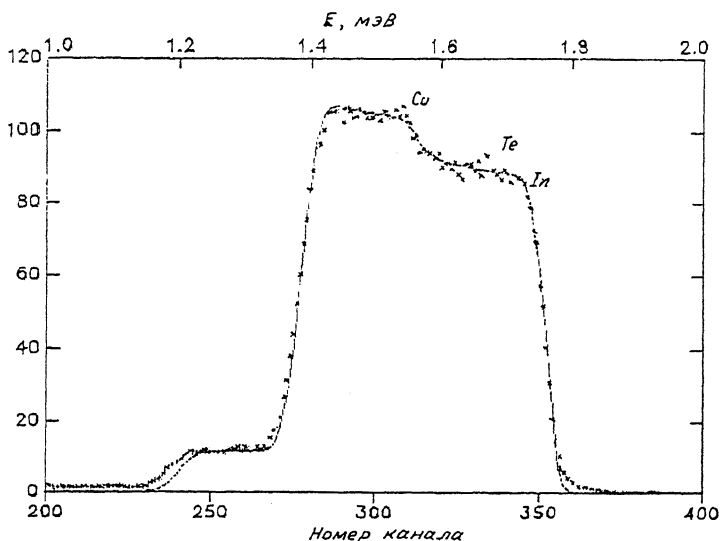


Рис. 2. Расчетный (сплошная линия) и экспериментальный энергетические спектры обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  для пленок  $\text{CuInTe}_2$ .

ниях. Исследования показали, что состав пленок соответствует исходному материалу в пределах погрешности измерений ( $\pm 4\%$ ) и рассчитанные атомные проценты составляли: Cu — 26.18%, In — 24.51% и Te — 49.08%.

Метод обратного Резерфордского рассеяния был использован для определения поверхностного состава и профиля пленок по глубине. Анализ выполнялся с использованием ионов  $\text{He}^+$  с энергией 25 МэВ и разрешением 25 КэВ на канал. Для анализа результатов применялась RUMP компьютерная программа. Следует отметить, что для тонких пленок ( $< 200 \text{ \AA}$ ) погрешность измерений не превышает  $\pm 0.2\%$ . Для толстых пленок наблюдается перекрытие пиков и ошибка увеличивается до  $\pm 5\%$ . На рис. 2 представлены расчетный и экспериментальный энергетические спектры обратнорассеянных ионов  $\text{He}^+$  пленки  $\text{CuInTe}_2$ . Видно, что поверхностный состав хорошо соответствует мишени с соотношением  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Te}=1:1:2$ . Поскольку атомы индия и теллура имеют близкие массы и толщина пленки составляет 0.42 мкм, на спектре наблюдается перекрытие соответствующих пиков. Отсутствие существенных изменений на плато спектра свидетельствует об однородности и гомогенности пленки по толщине.

Таким образом, исследования показали, что импульсное лазерное испарение позволяет получать пленки  $\text{CuInTe}_2$ ,

обладающие высокой степенью преимущественной ориентации в плоскости (112) и хорошим воспроизведением структуры и состава мишени.

Исследования профинансированы Фондом фундаментальных исследований Беларуси (проект Ф 94289) и Английским Королевским Обществом.

### Список литературы

- [1] *Shav J.I., Wernick J.H.* // Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth. Electronic Properties and Applications. Pergamon. N-Y., 1975.
- [2] *Schock H.W.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1994. V. 34. P. 19-26.
- [3] *Horig W., Neumann H., Savelev V., Lagzdonis V., Schuhmann B.* // Cryst. Res. Technol. 1989. V. 34. P. 823.
- [4] *Thwaites M.J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J.* // Phys. Status Solidi (b). 1979. V. 94. P. 211.
- [5] *Haworth L.I., Al-Saffar I.S., Tomlinson R.D.* // Phys. Status Solidi (a). 1987. V. 99. P. 603.
- [6] *Боднар И.В., Борисенко Т.Е., Корзун Б.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1810-1813.
- [7] *Kazmerski L.L., Juang Y.J.* // J. Vac. Sci. and Technol. 1977. V. 14. P. 769.
- [8] *Nadenau V., Walter T., Schock H.W.* // J. Cryst. Growth. 1995. V. 146. P. 251-255.
- [9] *Cheung J.T., Sancur H.* // CRC Crit. Rev. Solid State and Mater Sci. 1988. V. 15. P. 65.
- [10] *Bodnar I.V., Bologna A.P.* // Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. N 3. P. 339-344.
- [11] *Stolt L., Hedstrom J., Kessler J. et. al.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 597.
- [12] *Pern P.J., Noufic R., Mason A.* // Thin Solid Films. 1991. V. 202. P. 299-314.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН Беларуси,  
Минск, Беларусь  
Университет Салфорд,  
факультет электроники  
и электрической инженерии,  
Салфорд, Англия

Поступило в Редакцию  
12 мая 1996 г.