

03,12

Автокаталитический синтез нитевидных нанокристаллов CdTe методом магнетронного осаждения

© И.П. Сошников¹⁻⁴, А.А. Семенов⁵, П.Ю. Белявский⁵, И.В. Штром^{1,2,6}, К.П. Котляр⁷, В.В. Лисак⁸, Д.А. Кудряшов¹, С.И. Павлов², А.В. Нащекин^{1,2}, Г.Э. Цырлин¹⁻⁶

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский Научный Центр РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

⁶ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁷ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

⁸ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ipsosh@beam.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2016 г.
В окончательной редакции 23 мая 2016 г.)

Продемонстрирована возможность автокаталитического синтеза нитевидных нанокристаллов CdTe методом магнетронного осаждения через отверстия в сверхтонком слое SiO₂. Спектр фотолуминесценции полученных структур находится в области 1.4–1.7 eV, что подтверждает кристаллическую структуру выращенных нитевидных нанокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 15-07-06964, 13-02-12031 ofi-m), РФФ (грант 14-12-00393) правительства РФ (грант 074-U01 схема ITMO Early Carrier Fellowship) и Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологии“ и проекта НИР СПбГУ № 11.37.210.2016.

Исследования методом микроанализа проводились с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

1. Введение

В течение последних нескольких лет наблюдается повышенный интерес различных исследовательских групп, занимающихся разработкой солнечных преобразователей и химических сенсоров, к структурам на основе материалов CdTe/CdS [1–5]. Результатом исследований стало повышение эффективности планарных преобразователей солнечной энергии на основе таких структур до 20% [6–8]. Дальнейшее развитие структур солнечной энергетики во многом связывают с развитием трехмерных гетероструктур. В частности, предсказывается, что применение структур с нитевидными нанокристаллами (ННК) [7] может приводить к существенному снижению отражающей способности и, как следствие, повышению КПД. Кроме того, изменение геометрии структуры может привести к росту эффективности разделения носителей зарядов, что также ведет к росту КПД солнечной батареи. В [8] показано, что на оди-

ночном ННК может быть достигнута эффективность преобразования порядка 40%. Таким образом, ключевым элементом обсуждаемых структур может являться массив ННК CdTe. Традиционные способы выращивания ННК CdTe связаны с использованием каталитического механизма роста [9–14], что может приводить к неконтролируемым изменениям оптоэлектронных свойств структуры, например таким, как появление примесной полосы излучения при неконтролируемом встраивании материала катализатора в структуру ННК. Также перед применением каталитических ННК в приборных конструкциях часто приходится удалять капли катализатора. Поэтому автокаталитический синтез ННК CdTe безусловно обладает рядом преимуществ. Исследования автокаталитического синтеза ННК CdTe представлены слабо: в работах [15–20] показана возможность формирования наноразмерных столбиков при гальваническом и/или гидротермальном осаждении на подложки с ингибиторным слоем. Однако указан-

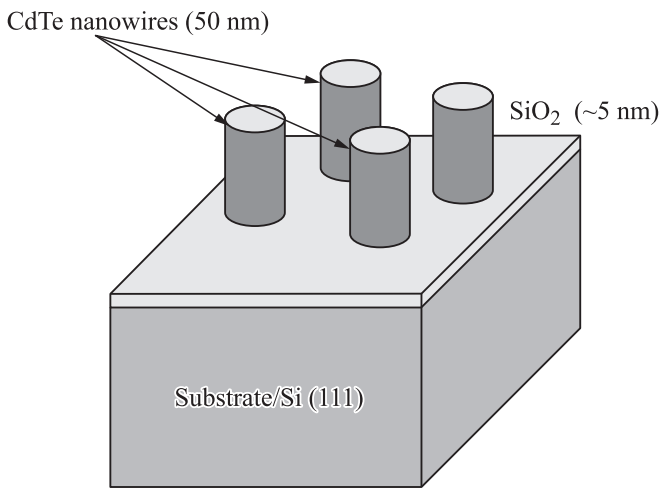


Рис. 1. Дизайн-схема структуры

ные методы роста из жидкостных растворов не могут обеспечить достоверной чистоты и кристаллического качества получаемых структур; в частности, в ряде случаев наблюдается формирование двойниковых блоков [14,19].

Ранее в [21] была продемонстрирована возможность автокаталитического роста массивов ННК CdTe. Однако дальнейшие исследования этих структур показали отсутствие в спектрах люминесценции характерной для ННК CdTe полосы излучения в области 1.4–1.7 eV [22,23]. Это указывает на высокую плотность дефектов, обеспечивающих безызлучательную рекомбинацию в данных структурах [22–24], что делает проблематичным применение таких структур в оптоэлектронных приложениях. Отмеченное выше определяет актуальность исследования синтеза методом магнетронного осаждения ННК CdTe, обладающих кристаллическим совершенством.

2. Методика эксперимента

В работе синтезировались структуры по схеме процессирования, предложенной ранее [21]: на предварительном этапе осаждается ультратонкий пористый (~ 10 nm) слой SiO₂, являющийся ингибиторным. Затем реализуется бескатализный рост ННК CdTe через поры в слое SiO₂.

В качестве подложек использовались полированные пластины кремния Si(111) (толщиной 450 μm) марок КДБ и/или КЭФ с проводимостью порядка 1–7 Ω · cm. Кроме того, в качестве подложек использовались пластины GaAs(111)В марки АГЧК толщиной около 350 μm. Все эксперименты по осаждению различных слоев методом магнетронного распыления были реализованы на установке ВУП-7 с распылительной магнетронной системой с радиальной симметрией диаметром 76 mm. В качестве источников материала для слоев CdTe, SiO₂ использованы стандартные (с чистотой 7N) поликристаллическая CdTe- и монокристаллическая Si-мишени соответственно. Осаждение слоев SiO₂ проводилось в высокочастотном (ВЧ) разряде плазмообразующей смеси газов Ar:O₂. Осаждение слоев CdTe реализовано в ВЧ-разряде плазмообразующего газа — Ar. Давление рабочих газов и мощность разряда составляли порядка 10⁻³ Torr и 100–500 W. Чистота исходных плазмообразующих газов составляет не хуже 99.99%.

Исследование поверхностной морфологии проводилось методами растровой электронной микроскопии на микроскопах Joel JSM-7001F и Supra25 C. Zeiss. Рентгеновский микроанализ осуществлялся на микроскопе Joel JSM-7001F.

Схема структур, приведенная на рис. 1, включает два этапа: осаждение пористого слоя SiO₂ и синтез ННК CdTe.

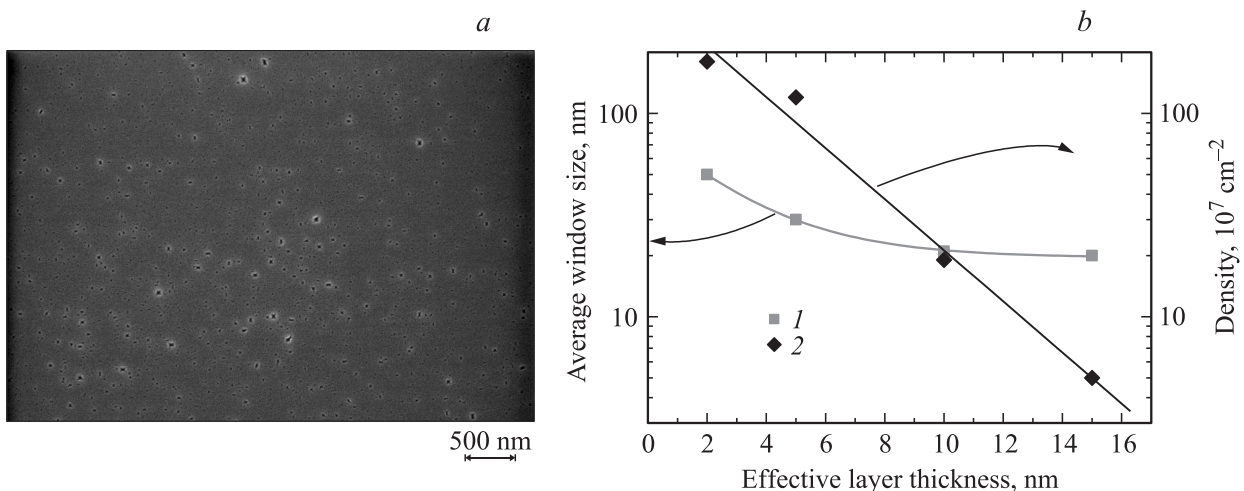


Рис. 2. *a* — электронно-микроскопическое изображение в геометрии plan view образца со слоем SiO₂ толщиной 5 nm на поверхности GaAs(100), полученным при осаждении методом магнетронного распыления мишени SiO₂Z в ВЧ-разряде (13.56 MHz) плазмообразующей смеси Ar:O₂ (10:1). *b* — зависимости характерных размеров (1) и плотности (2) окон роста от толщины пленки SiO₂, полученной при осаждении магнетронным распылением в ВЧ-разряде.

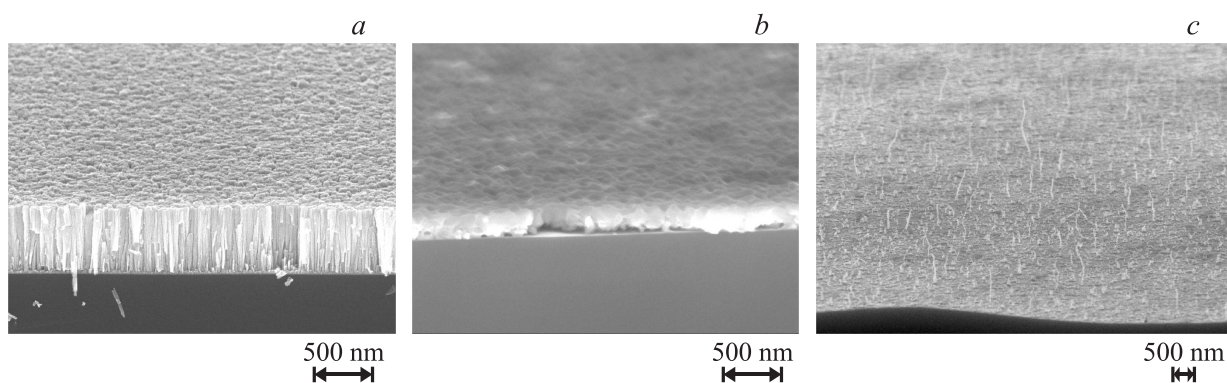


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения в изометрии образцов CdTe (50 nm)/SiO₂ (5 nm)/Si(111), полученных при температурах осаждения верхнего слоя CdTe 150 (a), 450 (b) и 570°C (c).

На рис. 2, a продемонстрирован пример морфологии слоя SiO₂ толщиной около 5 nm на поверхности подложки GaAs(100). Видно, что поверхность имеет покрытие с разрывами (окнами) с характерными размерами порядка от 10 до 50 nm. Плотность окон составляет порядка 10^9 cm^{-2} . Анализ морфологии образцов в системе SiO₂/GaAs показывает, что наиболее эффективной для применения в экспериментах по выращиванию ННК CdTe является толщина около 5 nm.

На финальном этапе методом магнетронного распыления проводилось осаждение слоя CdTe с эффективной толщиной от 50 до 500 nm при различных температурах (150–570°C).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены примеры морфологии на образцах, синтезированных при температурах от 150 до 570°C.

Видно, что при температуре роста до 250°C наблюдается образование поликристаллической структуры с преимущественной текстурой вдоль направления $\langle 111 \rangle$, нормального к поверхности образца (рис. 3, a). Характерные размеры кристаллитов составляют порядка 100 nm в латеральном направлении и соответствуют толщине пленки в нормальном. Скорость роста таких пленок в исследованном диапазоне параметров не зависит от времени осаждения. В то же время наблюдается зависимость от температуры (рис. 4). Такой характер образования текстурированных поликристаллических пленок является типичным и неоднократно наблюдался в работах различных исследователей [10,13,14,18]. Снижение скорости осаждения в указанном диапазоне температур при снижении мощности магнетрона до 0.1 nm/s не приводит к качественным изменениям характера структуры. Повышение ростовой температуры до 350–450°C приводит к образованию аморфных пленок с волнообразной поверхностью (рис. 3, b) из-за слабой связи таких пленок с подложкой. Анализ толщины образцов показывает, что скорость роста демонстрирует слабую

зависимость от толщины осажденной пленки. Зависимость скорости осаждения от температуры в области 150–450°C (рис. 4) имеет характер, близкий к аррениусовскому: $v \sim v_0(1 - \exp(-E/kT))$, где v и v_0 — скорости осаждения при произвольной и низкой температурах соответственно, E — энергия испарения (оценочное значение $\sim 0.125 \pm 0.07 \text{ eV}$ близко к табличному [25,26]). Такой характер зависимости скорости осаждения, по-видимому, объясняется процессами переиспарения осаждаемого материала с поверхности.

При температурах роста 530–570°C (рис. 3, c) наблюдается образование морфологии, содержащей слой CdTe толщиной порядка 40–50 nm и ННК CdTe диаметром 10–500 nm, высотой 100–5000 nm и плотностью роста 10^8 cm^{-2} . Отметим, что длина ННК значительно больше толщины распыленного слоя, что указывает на преимущественно диффузионный механизм роста ННК [27] двух типов.

I. Короткие ННК с характерными диаметром 100–200 nm и высотой (длиной) от 50 до 500 nm

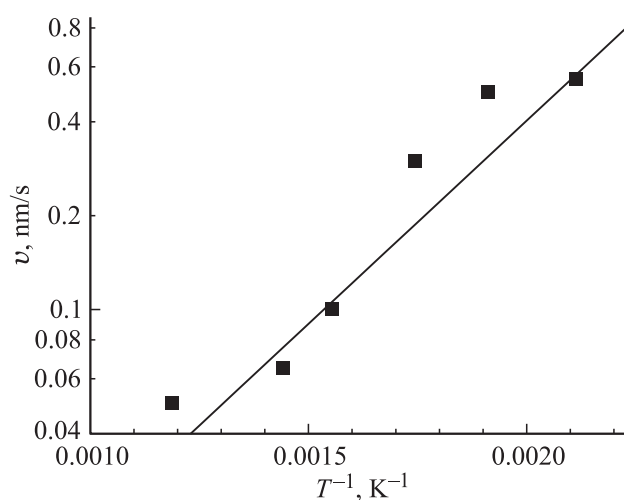


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения от температуры подложки при мощности магнетрона 250 W.

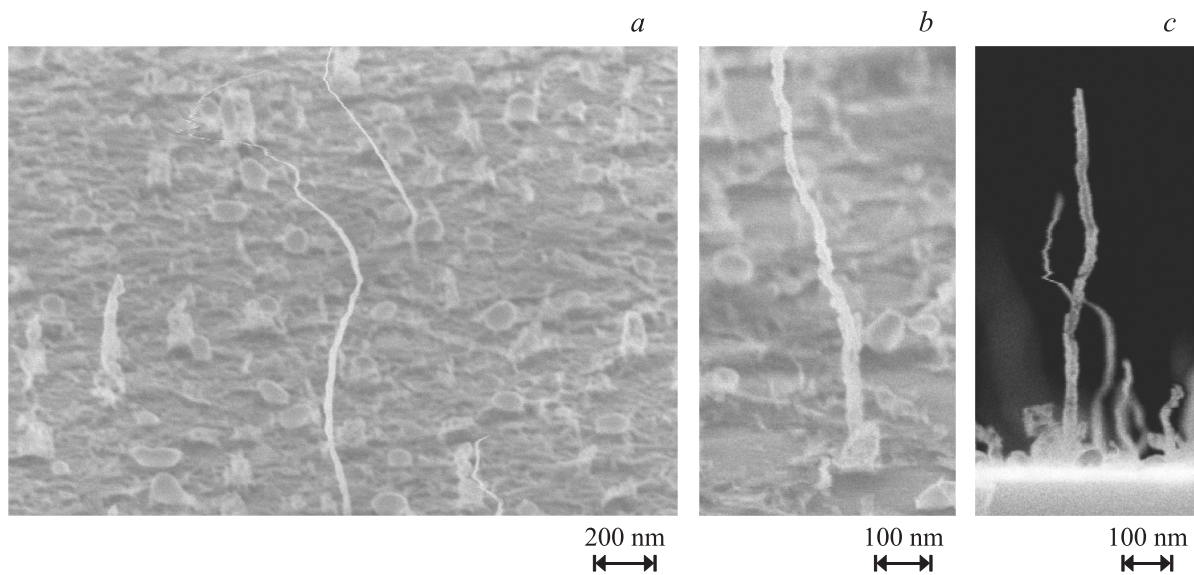


Рис. 5. Морфология одиночных ННК CdTe: *a* — ультратонкие и толстые, *b* — с модулированной толщиной, *c* — с модулированным контрастом.

при плотности порядка 10^8 cm^{-2} . При увеличении диаметра ННК более 50 nm наблюдается образование вершин сферической или полиэдрической формы (рис. 5).

II. Длинные ННК с характерными диаметром $\sim 50 \text{ nm}$ и высотой от 200 до 5000 nm при плотности порядка 10^7 cm^{-2} .

Длинные ННК в свою очередь также подразделяются на несколько морфологических подтипов.

1. Тонкие ННК диаметром менее 30 nm (рис. 5, *a*). При анализе в электронном микроскопе невозможно интерпретировать правильную форму объекта из-за колебаний ННК, связанных с зарядом электронным пучком.

2. ННК с биениями диаметра (рис. 5, *b*). Подобные биения диаметров наблюдались, например, при изучении ННК CdTe, выращенных некаталитическим методом из коллоидных растворов [18]. Образование мультислоистой структуры, по-видимому, объясняется нестабильностью процесса роста, когда могут возникать условия генерации новых центров (поверхностей) роста, что ведет к образованию кристаллических дефектов, и ННК начинают расти в одном из направлений типа $\langle 111 \rangle B$. При этом характерные размеры указанных кристаллитов должны определяться такими параметрами, как скорость осаждения, и процессами диффузии.

3. ННК диаметром 30–40 nm с различным контрастом вдоль структуры, определяемым несколькими кристаллическими блоками (рис. 5, *c*).

Результаты измерения размеров (длины L и диаметра D) ННК в пределах образца показаны на рис. 6. Полученные результаты коррелируют с обратной зависимостью $L \sim A/D$ (A — параметр), что свидетельствует о преимущественно диффузионном механизме роста ННК. Дисперсия размеров ННК вполне объясняется как

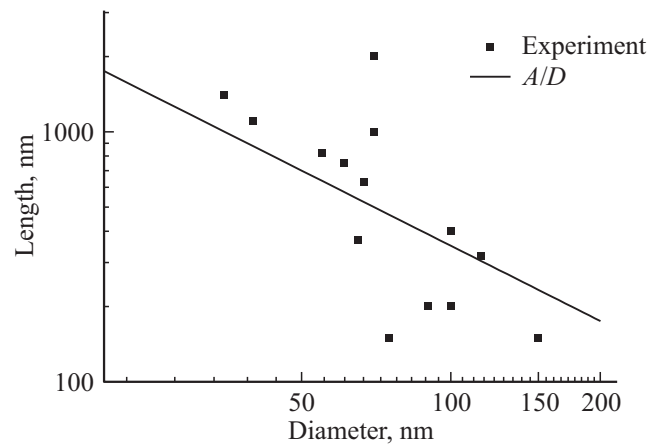


Рис. 6. Зависимость длины ННК от его диаметра.

результат статистического процесса генерации центров роста [27], а также и распределением во времени генерации таких центров.

Исследования состава методом элементного микроанализа показывают, что спектры всех образцов содержат полосы, соответствующие Cd и Te. Отклонения состава от стехиометрического не идентифицируются в пределах ошибки измерения.

Исследования оптических свойств групп образцов, синтезированных при температурах от 300 до 430°C, не позволили выявить в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) полосу излучения в области 1.4–1.7 eV, характерную для ННК CdTe [14,17,22,23]. В то же время спектры ФЛ образцов с текстурированной структурой и ННК содержат полосу излучения в области 1.4–1.7 eV (рис. 7). Наличие этой полосы мы связываем с излуча-

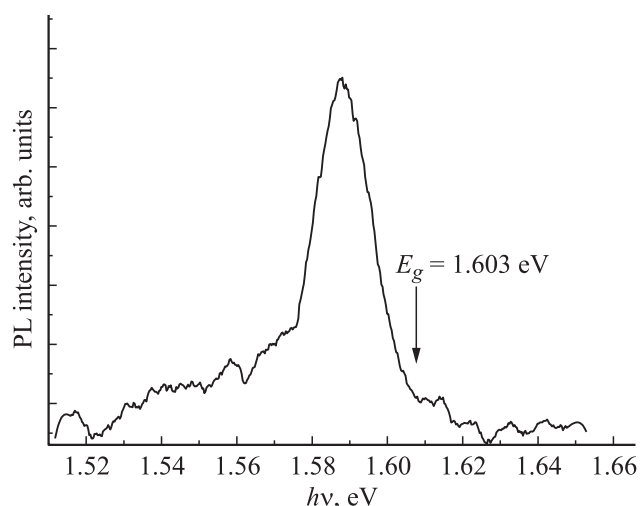


Рис. 7. Спектр ФЛ образца ННК CdTe, выращенного при температуре 570°C. Измерение спектра проводилось при температуре 10 К. Накачка осуществлялась с помощью Nd:YAG-лазера (532 nm) мощностью 10 W/cm².

тельной рекомбинацией экситонов в ННК CdTe. Максимум полосы ФЛ высокотемпературных (570°C) образцов наблюдается при 1.587 eV, а ее полуширина составляет около 19 meV. Небольшая (19 meV) полуширина и положение максимума полосы ФЛ высокотемпературных образцов свидетельствуют о присутствии одномерной структуры с хорошим кристаллическим совершенством, по-видимому, длинных ННК.

4. Заключение

В работе продемонстрирована возможность автокаталитического синтеза ННК CdTe при магнетронном осаждении. Структуры, синтезированные при температурах порядка 570°C, содержат короткие (мультиблочные) и длинные (малоблочные) ННК CdTe, что может свидетельствовать о различиях в механизмах формирования ННК. Длинные ННК CdTe демонстрируют соответствующую фотолюминесценцию в области 1.4–1.7 eV, указывающую на кристаллическое совершенство объекта. При температурах роста ниже 300 и 350–450°C формируются текстурированный поликристаллический и аморфный слои CdTe соответственно.

Список литературы

[1] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. ФТП **38**, 937 (2004).
 [2] CdTe and related compounds: physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications / Eds R. Triboulet, P. Siffert. Elsevier (2010). 550 p.
 [3] J.D. Major, Y.Y. Proskuryakov, K. Durose. Prog. Photovolt. Res. Appl. **21**, 436 (2013).

[4] L. Huang, S. Lu, P. Chang, K. Banerjee, R. Hellwarth, J.G. Lu. Nano Res. **7**, 228 (2014).
 [5] Semiconductor nanomaterials for flexible technologies: from photovoltaics and electronics to sensors and energy storage / Eds Y. Sun, J.A. Rogers. Elsevier (2010). 320 p.
 [6] G. Wilson, K. Emery. Conversion efficiencies of best research solar cells worldwide from 1976 through 2015 for various photovoltaic technologies. NREL (2015).
 [7] F. Zhiyong, D.J. Ruebusch, A.A. Rathore. Nano Res. **2**, 829 (2009).
 [8] P. Krogstrup, H.I. Jorgensen, M. Heiss, O. Demichel, J.V. Holm, M. Aagesen, J. Nygard, A.F. Morral. Nature Photon. **7**, 306 (2013).
 [9] P.J. Pauzauskis, P. Yang. Mater. Today **9**, 10, 36 (2006).
 [10] I. Mora-Sero, R. Tena-Zaera, J. Gonzalez, V. Munoz-Sanjose. J. Cryst. Growth **262**, 19 (2004).
 [11] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, D. Bellet. Appl. Phys. Lett. **98**, 111906 (2011).
 [12] P. Liu, V.-P. Singh, C.-A. Jarro, S. Rajaputra. Nanotechnology **22**, 14530 (2011).
 [13] N. Chevalier, P. Dusserre, J.-P. Garandet, T. Duffar. J. Cryst. Growth **261**, 590 (2004).
 [14] W. Wang, G. Zhang, X. Li. Chem. Lett. **37**, 848 (2008).
 [15] S. Mishra, M. Nath. Nano Energy **2**, 1207 (2013).
 [16] W.P. R. Liyanage, J.S. Wilson, E.C. Kinzel, B.K. Durant, M. Nath. Solar Energy Mater. Solar Cells **133**, 260 (2015).
 [17] M.C. Kum, B.Y. Yoo, Y.W. Rheem, K.N. Bozhilov, W. Chen, A. Mulchandani, N.V. Myung. Nanotechnology **19**, 325711 (2008).
 [18] D. Xu, Y. Guo, D. Yu, G. Guo, Y. Tang. J. Mater. Res. **17**, 1711 (2002).
 [19] C. Yang, S. Liu, X. Xu. J. Mater. Sci. **50**, 3103 (2015).
 [20] X. Jin, M. Kruszynska, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak. Nano Res. **4**, 824 (2011).
 [21] И.П. Сошников, В.А. Петров, Ю.Ю. Проскуряков, Д.А. Кудряшов, А.В. Нащекин, Г.Э. Цырлин, R. Treharne, K. Durose. ФТП **47**, 865 (2013).
 [22] S.M. Hosseini. Physica B **403**, 1907 (2008).
 [23] D.P. Halliday, M.D.G. Potter, J.T. Mullins, A.W. Brinkman. J. Cryst. Growth **220**, 30 (2000).
 [24] Б.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, СПб. (1997). 367 с.
 [25] Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. ВИНТИ, М. (1965–1981). В. I–X.
 [26] B. Predel. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. Landolt–Börnstein. New Ser. Springer-Verlag, Berlin (1993). 466 p.
 [27] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B **71**, 205325 (2005).