

УДК 621.315.592

PACS number(s): 51.10+y, 81.15.Aa

## ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ТА ОСАДЖЕННЯ У РАЗІ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК CdTe МЕТОДОМ КВАЗІЗАМКНЕНОГО ОБ'ЄМУ

**В. Косяк, А. Опанасюк**

*Сумський державний університет  
кафедра загальної та експериментальної фізики  
вул. Р-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна  
e-mail: v\_kosyak@yahoo.com*

З використанням теорії перенесення, враховуючи можливість існування конвективних і дифузійних складових, розраховано потоки компонентів халькогеніду під час його випаровування у квазізамкненому об'ємі залежно від температур підкладки та випаровувачів, для випадків випаровування стехіометричного CdTe і співвипаровування сполуки з компонентами. Використовуючи розраховані значення потоків безпосередньо біля підкладки, отримано залежності потоків адсорбції і десорбції компонентів CdTe, а надалі і швидкості росту плівки від технологічних параметрів одержання плівок. Показано, що процеси перенесення суттєво змінюють значення потоків компонентів у газовій фазі та впливають на швидкості росту плівки.

*Ключові слова:* тонкі плівки, телурид кадмію, квазізамкнений об'єм, явища перенесення, конденсація, технологічні параметри отримання.

Унікальні фізичні характеристики CdTe дають змогу використовувати цей матеріал для створення низки приладів мікроелектроніки. Як базові шари різноманітних пристроїв, дедалі частіше застосовують плівки халькогеніду кадмію [1].

Головною метою багатьох наукових досліджень телуриду кадмію можна вважати розробку технології одержання тонких плівок сполуки з визначеними електрофізичними параметрами. На сьогодні існує значна кількість методів одержання тонких шарів CdTe, серед яких визначне місце займає метод квазізамкненого об'єму (КЗО) [2, 3]. Цей метод, завдяки конструктивним особливостям випаровувача, дає змогу одержувати плівки високої чистоти під час добре контрольованого технологічного процесу. Водночас велика кількість невирішених фізико-технологічних проблем стають перешкодою на шляху до отримання якісних функціональних плівок CdTe з контрольованими властивостями. Ці проблеми пов'язані передусім зі складністю процесів

випаровування і перенесення речовини у газовій фазі, конденсації парів на підкладку та ін.

Досліджують процеси нанесення плівок  $CdTe$  у КЗО найчастіше за такими основними напрямками:

- розглянено процеси перенесення у газовій фазі без подальшого дослідження структурних та електрофізичних характеристик шарів [2].

- вивчено електрофізичні та структурні особливості плівок без урахування зміни тисків газів під час конденсації, їх пересичення та інших технологічних параметрів росту шарів [4].

До робіт, в яких здійснено спробу розробити модель перенесення газів під час випаровування з'єднання, важливо зачислити дослідження [5]. У ньому вивчено процеси росту плівок  $CdTe$ , при використанні технології "гарячої стінки". Авторами цієї праці, керуючись можливістю одночасного існування дифузійної і конвекційної складових потоків газів, розроблено модель перенесення речовини під час співвипаровування  $Cd$  і  $CdTe$ . В ході розрахунків одержані залежності швидкості росту плівки від технологічних параметрів вирощування та конструктивних особливостей пристрою. Водночас, використання великої кількості припущень ставить під сумнів точність отриманих результатів.

Більш повна модель газоперенесення  $CdTe$  розроблена у дослідженні [6]. Автор запропонував модель перенесення парів компонентів стехіометричної сполуки в умовах градієнту температур під час отримання монокристалів телуриду кадмію методом "запаяної ампули". На жаль, конкретних розрахунків у цій роботі не наведено, що унеможлиблює аналіз запропонованої моделі. Потрібно зазначити, що автори робіт [5, 6] не враховують процеси конденсації і десорбції частинок компонентів сполуки на підкладці, важливість яких під час оцінки швидкостей росту плівки підкреслюють у багатьох роботах [2, 3].

Складність вивчення процесів конденсації можна пояснити великою кількістю чинників, що впливають на процес росту плівки, а саме: дефектність поверхні підкладки, температура підкладки, матеріал підкладки, склад пари, що конденсується та ін. Зміна одного з перелічених чинників неминуче призводить до зміни параметрів росту плівки, а іноді й механізму утворення зародків сконденсованого матеріалу.

Розглядаючи конденсацію парів компонентів сполуки, необхідно зазначити, що основними процесами, які відбуваються під час вирощування плівки, є адсорбція, десорбція і поверхнева дифузія. Домінування одного з процесів над іншим визначається фізико-технологічними умовами одержання плівок. Це спричинює те, що, потік, що падає на підкладку, потрібно розглядати як суму потоків адсорбції і десорбції [2].

На цьому етапі свого розвитку теорія конденсації дає змогу описувати осадження плівки за допомогою наближених формул, які не враховують особливості конкретного технологічного процесу [3]. Крім того, велику складність становить визначення енергетичних параметрів процесу росту плівки, таких як енергія активації адсорбції, десорбції і поверхневої дифузії [4].

Проаналізувавши попередні праці, очевидно стає необхідність розробки моделі процесу росту плівок халькогеніду кадмію, яка б враховувала перенесення речовини у газовій фазі між випарником і підкладкою, а також процеси конденсації парів на підкладку.

Розглянемо процеси перенесення речовини у КЗО, конструкція якого схематично показана на рис. 1.

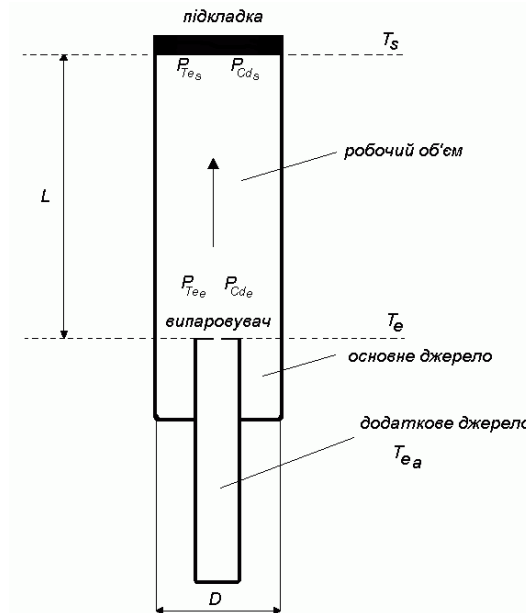
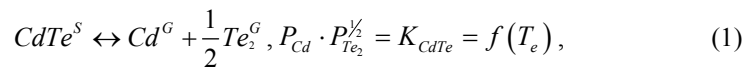


Рис. 1. Конструкція КЗО, що використовується для побудови моделі перенесення

КЗО є циліндром з одного боку якого герметично приєднаний випаровувач  $CdTe$ , а з іншого – підкладка, на яку конденсується плівка. З метою зміни стехіометрії плівки передбачено додатковий випарник для співвипаровування  $Cd$  або  $Te$  [5]. Пристрій розташовують у вакуумній установці і встановлюють температуру випаровувача  $T_e$  більшою від температури підкладки  $T_s$ . Так утворюється градієнт температури, що забезпечує перенесення компонентів сполуки між випаровувачами і підкладкою.

Розглянемо співвипаровування  $CdTe$  з  $Cd$  або  $Te$  у КЗО. Під час випаровування напівпровідника відбувається його повна дисоціація за реакцією



де індекси  $S$  та  $G$  відповідають твердій фазі та газу;  $K$  – стала рівноваги хімічної реакції.  $P_{Cd}$ ,  $P_{Te}$  – тиски компонентів з'єднання.

Співвипаровування будь-якого із компонентів сполуки має зумовлювати зміщення рівноваги реакції дисоціації ліворуч та зниження величини рівноважного тиску у зоні випаровування. Нові парціальні тиски компонентів у випадку співвипаровування  $CdTe$  і  $Cd$  становить

$$P_{Te}^{1/2} \cdot (P_{Cd} + P_{Cd(a)}) = K_{CdTe}, \quad (2)$$

де  $P_{Cd(a)}$  – тиск, що створюється додатковим джерелом.

Оскільки  $P'_{Cd} = 2 \cdot P'_{Te}$ , отримаємо:

$$P'_{Cd} \cdot (P'_{Cd} + P_{Cd(a)})^2 = 2K_{CdTe}^2, \quad (3)$$

де константу рівноваги визначають співвідношенням  $\lg K_{CdTe}(амм) = -A/T_e + B$ , водночас як тиск кадмію, що створений додатковим джерелом, може бути відшуканий зі співвідношення  $\lg P_{Cd(a)}(амм) = -A_1/T_a + B_1$ , тут  $T_e$ ,  $T_a$  – температури, відповідно, основного і додаткового випаровувачів;  $A$ ,  $A_1$ ,  $B$ ,  $B_1$  – відомі з довідників константи, наведені в табл. 1 [2, 5].

Таблиця 1

Константи, які були використані при розрахунках тисків парів

	$P_{Cd}$	$P_{Te}$	$K_{CdTe}$
$A$	5317	9175	15000
$B$	5,12	19,68	9,82

Зі співвідношення (3) може бути розраховано тиск  $P'_{Cd}$ , що створюється співвипаровувачем та повний тиск кадмію  $P_{Cd} = P'_{Cd} + P_{Cd(a)}$  і телуру в реакційному об'ємі поблизу випарника.

У випадку співвипаровування  $CdTe$  з  $Te$  повні тиски компонентів сполуки можуть бути знайдені зі співвідношення:

$$P'_{Te} \cdot (P'_{Te} + P_{Te(a)})^2 = \frac{1}{2} K_{CdTe}, \quad (4)$$

де тиск телуру визначається виразом  $\lg P_{Te(a)}(\text{мм. рт. ст.}) = -A_2/T_a + B_2$ . Константи  $A_2$  та  $B_2$  показано у табл. 1.

Моделювання процесів перенесення компонентів сполуки між випарником і підкладкою у газовій фазі будемо виконувати, враховуючи одночасне існування конвекційних і дифузійних перенесення речовини, тобто вважаючи режим течії газів перехідним [5]. Тоді можна записати:

$$J_{Cd} = J_{Cd \text{ dif}} + J_{Cd \text{ con}}, \quad J_{Te} = J_{Te \text{ dif}} + J_{Te \text{ con}}, \quad (5)$$

де  $J_{Cd \text{ dif}}$ ,  $J_{Cd \text{ con}}$ ,  $J_{Te \text{ dif}}$ ,  $J_{Te \text{ con}}$  – дифузійні та конвективні потоки парів компонентів.

Дифузійну складову розрахуємо за допомогою 1-го закону Фіка:

$$J_{Cd \text{ dif}} = -D_{Cd} \frac{dn_{Cd}}{dx}, \quad J_{Te \text{ dif}} = -D_{Te} \frac{dn_{Te}}{dx}, \quad (6)$$

де  $n_{Cd}$ ,  $n_{Te}$  – концентрації компонентів сполуки у газовій фазі;  $D = D_{Cd} = D_{Te} = \frac{4,59 \cdot 10^{-4} (T_e)^{3/2}}{(P_{Cd} + P_{Te})}$  – відповідні коефіцієнти дифузії, які ми розраховували в наближенні жорстких куль за стандартними співвідношеннями [7].

Конвективну складову обчислюємо за допомогою закону Хагена–Пуазейля, записаного для потоку речовини:

$$J_{Cd\ con} = \frac{r^2}{8\eta} n_{Cd} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right), \quad J_{Te\ con} = \frac{r^2}{8\eta} n_{Te} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right), \quad (7)$$

де  $r$  – радіус поперечного перерізу робочого об'єму;  $P_{tot} = P_{Cd} + P_{Te}$  – загальний тиск газу в робочому об'ємі;  $\eta = 0,028 \frac{P_{tot}}{T_e} D$  – коефіцієнт в'язкості.

Надалі у співвідношеннях (6)–(7) будемо враховувати зв'язок між концентрацією частинок і тиском газу  $n = P/kT$ , де  $k$  – стала Больцмана.

Потоки газів  $J_{Cd}$ ,  $J_{Te}$ , утворені випаровувачами, досягають підкладки, при цьому частина речовини конденсується, а частина ревіпарується. Тому розглянемо падаючий потік, як суму потоків адсорбції і десорбції:

$$J_{Cd\ s} = J_{Cd\ c} + J_{Cd\ d}, \quad J_{Te\ s} = J_{Te\ c} + J_{Te\ d}, \quad (8)$$

де  $J_{Cd\ d}$  – потік десорбції;  $J_{Cd\ c}$  – потік який конденсується на підкладку.

Ці потоки будемо розраховувати, керуючись середньою кількістю ударів частинок на поверхні підкладки. З метою знаходження потоків десорбції припустимо, що унаслідок ревіпарування утворюється пара, рівноважна з підкладкою.

$$J_{Cd\ d} = \frac{P_{Cd\ s}^0}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_s}}, \quad J_{Te\ d} = \frac{P_{Te\ s}^0}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_s}}, \quad (9)$$

де  $\lg P_{Cd\ s}^0 = -A_1/T_s + B_1$ ,  $\lg P_{Te\ s}^0 = -A_2/T_s + B_2$ ;  $\mu_{Cd}$ ,  $\mu_{Te}$  – молярна маса кадмію та телуру;  $T_s$  – температура підкладки;  $R$  – газова стала.

У разі розрахунків потоків, які конденсуються, важливо знати величини поверхневих густин сконденсованих атомів кадмію  $N_{Cd}$  і телуру  $N_{Te}$ , які можна розрахувати керуючись класичною теорією конденсації як [2]:

$$N_{Cd} = \frac{J_{Cd}}{v_0} \exp\left(\frac{E_{aCd}}{kT_s}\right), \quad N_{Te} = \frac{J_{Te}}{v_0} \exp\left(\frac{E_{aTe}}{kT_s}\right), \quad (10)$$

де  $v_0$  – власна частота коливань атома на поверхні ( $v_0 = 10^{12}-10^{13} \text{ c}^{-1}$ );  $E_{aCd} = 0,61 \text{ eV}$ ,  $E_{aTe} = 0,51 \text{ eV}$  відповідні енергії активації адсорбції [2].

Знаючи поверхневі концентрації компонентів сполуки і врахувавши поверхневу дифузію, відшукаємо поверхневу концентрацію  $CdTe$  на підкладці.

$$N_{CdTe} = \bar{D} N_{Cd} \cdot N_{Te}, \quad (11)$$

де  $\bar{D} = D_{0Cd} \exp\left(-\frac{E_{dCd}}{kT_s}\right) + D_{0Te} \exp\left(-\frac{E_{dTe}}{kT_s}\right) = D_{0Cd} D_{0Te} \exp\left(-\frac{E_{dCdTe}}{kT_s}\right)$  – середній коефіцієнт поверхневої дифузії;  $E_{dCdTe} = 0,8 \text{ eV}$  – середня енергія активації поверхневої дифузії.

Врахувавши ці співвідношення, можна записати таку систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Cd}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta} \frac{P_{Cd}}{kT_e} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Cd\ s}, \quad (12)$$

$$\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Te}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta} \frac{P_{Te}}{kT_e} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Te s} \quad (13)$$

Розв'язавши систему рівнянь (12) – (13) і врахувавши процеси конденсації можна розрахувати тиски компонентів біля випарувача і підкладки, та потік сконденсованих частинок. Відповідні розрахунки наведено на рис. 1 та рис. 2.

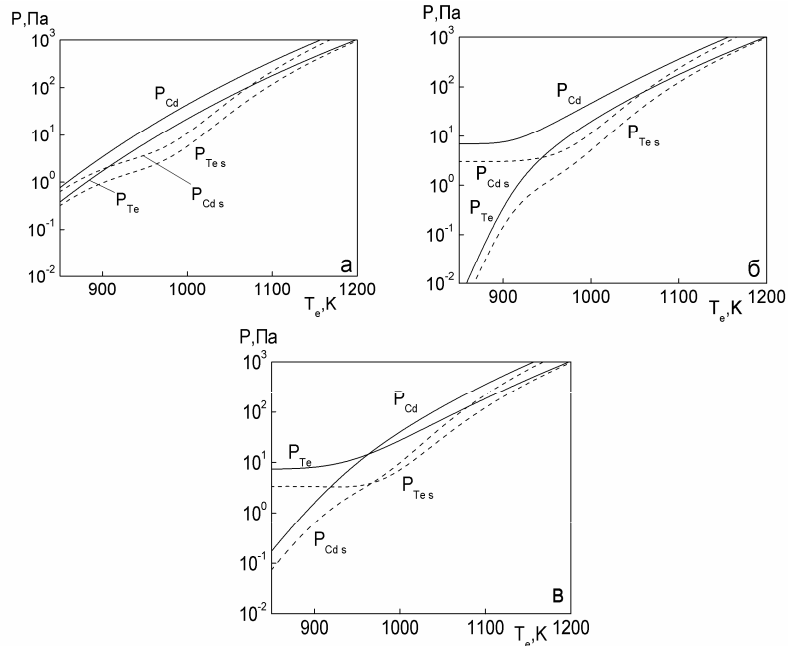


Рис. 1. Залежність тисків парів компонентів сполуки від температури випарувача при  $T_s=773$  K,  $r = 0,005$  м,  $L = 0,02$  м: а – випаровування стехіометричного CdTe; б – співвипаровування Cd і CdTe  $T_e=573$  K; в – співвипаровування Te і CdTe  $T_e=673$  K

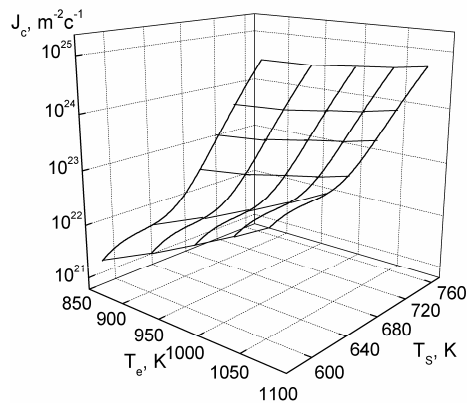


Рис. 2. Залежність потоку сконденсованих частинок у випадку випаровування стехіометричної сполуки від технологічних умов нанесення плівок CdTe

Як бачимо з рис. 1, зміна тиску компонентів сполуки унаслідок в'язкого перенесення становить  $\Delta P = (10-100)$  Па і не може бути знехтуваною за моделювання процесу росту плівки.

Результати розрахунків дали змогу відшукати швидкості росту шарів халькогеніду залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. Відповідні залежності показано на рис. 3.

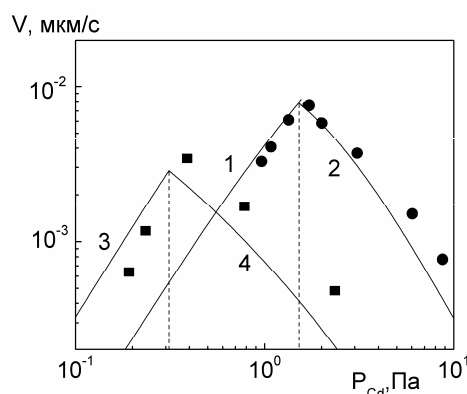


Рис. 3. Залежність швидкості росту плівки від тиску парів кадмію  $r = 0,005$  м,  $L = 0,02$  м: 1, 2 – співвипаровування  $Te$  і  $CdTe$ , співвипаровування  $Cd$  і  $CdTe$ , відповідно, при  $T_s = 803$  К,  $T_e = 873$  К; 3, 4 – співвипаровування  $Te$  і  $CdTe$ , співвипаровування  $Cd$  і  $CdTe$ , відповідно, при  $T_s = 773$  К,  $T_e = 823$  К. ■, ● – експериментальні дані [2]

Зазначимо, що на рис. 3 максимальні значення швидкостей росту плівок простежені при складі пари, близької до стехіометрії і значно зменшуються у випадках співвипаровування  $CdTe$  з  $Cd$  або  $Te$ , що відповідає реальній ситуації у разі одержання шарів в КЗО. Отримані дані добре корелюють з експериментальними результатами [2] з осадження плівок у КЗО, що свідчить про коректність розробленої моделі перенесення та конденсації напівпровідникового матеріалу. Запропонована модель з відповідними змінами може бути використана для опису процесів конденсації у КЗО інших багатокомпонентних напівпровідників.

Отож, унаслідок досліджень побудована модель випаровування  $CdTe$  з  $Cd$  або  $Te$  та перенесення його компонентів у газовій фазі з врахуванням конструктивних особливостей випаровувача. Якщо взяти до уваги ці процеси, досліджені явища конденсації компонентів сполуки на підкладці. Доведено суттєвий вплив процесів перенесення і конденсації на величини потоків сконденсованих частинок компонентів телуриду кадмію. Отримані результати надалі будуть використані для розрахунку ансамблю точкових дефектів та електрофізичних характеристик плівок  $CdTe$ .

1. *Корбутяк Д.В., Мельничук С.В.* Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. К.: Іван Федоров, 2000. 198 с.
2. *Калинкін І.П., Алесковський В.Б.* Эпитаксиальные пленки соединений  $A_2B_6$ . - Ленинград.: Издательство Ленинград. ун-та, 1978. 311 с.
3. *Lopez-Otero A.* Hot wall epitaxy. Invited Review// *Thin Solid Films*. 1978. Vol. 49. P. 3–57.
4. *Neureiter H., Schinzer S.* Simultaneous layer-by-layer and step-flow sublimation on the CdTe (001) surface derived from a diffraction analysis// *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. P. 5408–5415.
5. *Griesche J., Schikora D.* Thermodynamic Model of the Gas Transport in a HWE System// *Phys. Status Solidi*. 1988. Vol. 105. P. 189–195.
6. *П'чук Г.* A model of quasi-equilibrium mass transfer of cadmium telluride sublimated in closed volume // *Semicond. Sci. and Technol.* 2000. Vol. 15. P. 1141–1143.
7. *Берд Р., Стьюарт В.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.

#### TRANSPORT PHENOMENON AND DEPOSITION DURING CdTe THIN FILMS GROWING IN QUASI-CLOSED VOLUME

V. Kosyak, A. Opanasyuk

*Sumy State University, Experimental Physics Department  
Rimsky-Korsakov Str., 2, UA-40007 Sumy, Ukraine  
e-mail: v\_kosyak@yahoo.com*

On the basis of transport phenomenon and considering possibility of existence of convection and diffusion components, we calculated chalcogenide components flux during evaporation in quasi-closed volume depending on physical-technological conditions to obtain the film. Calculations were performed for the cases of stoichiometric CdTe evaporation and co-evaporation of compound with Cd or Te from additional sources. With the help of the flux values right next to the substrate one defined the way adsorption and desorption flux of CdTe components and later the rate of film growing depend on the temperature of the evaporator and substrate. It proves that the transfer processes change considerably the components flux values in gas phase and influence grow rate of the films.

*Key words:* thin films, cadmium telluride, quasi-closed volume, transport phenomenon, condensation, physical-technological conditions.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006  
Прийнята до друку 09.06.2008