

06

Теллурид кадмия в пленках системы теллур–кадмий, сформированной ультрадисперсными частицами

© Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, А.А. Мигунова, В.Н. Лисицын

Институт ядерной физики,
050032 Алматы, Казахстан
e-mail: tuleushev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 25 августа 2014 г.)

Ионно-плазменным распылением и соосаждением на перемещающиеся относительно потока ультрадисперсных частиц Te и Cd подложки впервые получены твердые растворы теллура в кадмии, кадмия в теллуре и кадмия в синтезированном непосредственно в процессе напыления теллуриде кадмия, что является подтверждением термофлуктуационного плавления и коалесценции малых частиц. Теллурид кадмия, сосуществующий в покрытии с аморфизованным твердым раствором теллура в кадмии, имеет параметр решетки меньше табличной величины и достигает ее при повышении концентрации кадмия в покрытии до 70 at.%. Параметр гранцентрированной кубической решетки теллурида кадмия увеличивается с повышением концентрации кадмия в покрытии по линейной зависимости $a = 0.0002C_{Cd} + 0.6346$ nm (где C_{Cd} — концентрация кадмия в покрытии, at.%), что, возможно, свидетельствует о некотором расширении области гомогенности. Оценка размеров кристаллических частиц дала величину зерен теллурида кадмия 10–15 nm, что позволяет отнести покрытия к нанокристаллическим структурам. При исследовании спектров поглощения и пропускания пленок системы теллур–кадмий в области края фундаментального поглощения установлена значительно большая, чем у стехиометрического состава CdTe, ширина запрещенной зоны, что может быть объяснено условиями формирования кристаллической структуры.

Введение

Полупроводниковые детекторы на основе CdTe в настоящее время находят все более широкое применение при регистрации гамма-излучения. Благодаря совершенствованию технологии производства создаются кристаллы с необходимыми, а в некоторых случаях уникальными физическими свойствами, что позволяет получать на их основе блоки детектирования ионизирующего излучения с хорошими спектротметрическими и эксплуатационными характеристиками. Одним из методов повышения эффективности полупроводниковых приборов является использование легирующих примесей [1]. Такую возможность открывает метод формирования материалов соосаждением ультрадисперсных частиц, распыленных в плазме низкого давления [2–5], позволяющий расширять концентрационные интервалы растворимости одного вещества в другом в кристаллической форме и синтезировать новые соединения непосредственно в процессе напыления или инициированием реакции интерметаллизации.

Кадмий и теллур неограниченно растворимы в жидком состоянии, а при затвердевании образуют соединения CdTe, вступающее в эвтектические реакции с кадмием и теллуром, образуя в обоих случаях вырожденные эвтектики [6]. Область гомогенности CdTe очень узкая, растворимость в этом соединении кадмия и теллура составляет по $1 \cdot 10^{-3}$ at.%. По данным [7], при 727°C она простирается на $2 \cdot 10^{-4}$ at.% как в сторону избытка Cd, так и в сторону избытка Te.

Ионно-плазменное формирование материалов потоками ультрадисперсных частиц распыленных элемен-

тов, совмещенных с нанесением на изделия пленочных покрытий, позволяет получить сплавы из элементов, имеющих весьма большие отличия в физических свойствах. В основу процесса получения сплавов положено совместное осаждение распыленных ультрадисперсных частиц, находящихся в соответствии с представлениями о термофлуктуационном плавлении [2] наночастиц в квазизжидком состоянии, способных к коалесценции с образованием (при достижении капель критического размера и ее кристаллизации) твердого раствора, как правило, с увеличением концентрационных пределов его существования.

Целью настоящей работы является определение возможности формирования сплавов системы теллур–кадмий с учетом размерного фактора, концентрационных пределов существования ТР, синтеза интерметаллического соединения CdTe и установление структуры фаз в пленочных покрытиях и определение некоторых спектрофотометрических свойств пленок.

Материал и методика эксперимента

Материал для исследования — пленки системы теллур–кадмий, сформированные соосаждением ультрадисперсных частиц металлов, полученных ионно-плазменным распылением, на холодные подложки из поликристаллического кремния или стекла в зависимости от метода исследования.

В экспериментах использованы теллур с содержанием 99.99 wt.% основного элемента и кадмий (99.99 wt.%) в виде мишеней диаметром 40 и толщиной 4 mm. При

Таблица 1. Толщина единичных слоев, концентрационный и фазовый составы покрытий системы теллур–кадмий на кремнии

| № п/п | d_{Te} , nm | d_{Cd} , nm | Состав, at.% | | Фазовый состав |
|----------|-------------------------|-------------------------|--------------|------|--|
| | | | Cd | Te | |
| 1 | 0.68 | 0.04 | 7.7 | 92.3 | Твердый раствор Cd в Te + твердый раствор Te в Cd |
| 2 | 0.67 | 0.09 | 17.4 | 82.6 | Твердый раствор Cd в Te + твердый раствор Te в Cd |
| 3 | 0.44 | 0.12 | 28.1 | 71.9 | Сильно аморфизованный твердый раствор Cd в Te + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 4 | 0.54 | 0.23 | 41.1 | 58.9 | Сильно аморфизованный твердый раствор Cd в Te + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 5 | 0.43 | 0.30 | 50.2 | 49.8 | CdTe + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 6 | 0.52 | 0.36 | 51.8 | 48.2 | CdTe + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 7 | 0.46 | 0.39 | 57.0 | 43.0 | CdTe + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 8 | 0.47 | 0.50 | 60.1 | 39.9 | CdTe + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 9 | 0.47 | 0.76 | 69.5 | 30.5 | CdTe + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 10 | 0.46 | 0.78 | 71.2 | 28.8 | CdTe + аморфизованный твердый раствор Te в Cd |
| 11 | 0.21 | 0.82 | 85.0 | 15.0 | Твердый раствор Te в Cd + аморфизованный CdTe |
| 12 | 0.14 | 1.60 | 94.1 | 5.9 | Твердый раствор Te в Cd |

магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере — распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении мишеней из теллура и кадмия и совместном осаждении наночастиц на перемещающиеся относительно потоков плазмы подложки в виде короткопериодных (с малым числом периодов кристаллической решетки) субслоев до суммарной толщины пленки 0.7–1.2 μm . Скорость перемещения $5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Напыление осуществляли одновременно с двух оппозитно расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие теллур и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных элементов в пленочном покрытии контролировали весовым методом по количеству распыленного и осажденного Te и Cd во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных компонентов и их плотности.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154051 \text{ nm}$ с графитовым монохроматором. Значение параметров решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы.

Спектрофотометрия образцов пленок CdTe на стеклянных подложках с различным содержанием компонентов выполнена на установке UV3600 (Shimadzu, Япония).

Результаты и их обсуждение

Приготовлены образцы пленок системы теллур–кадмий десяти составов с концентрацией от 7.7 до 94.1 at.% Cd. Толщина единичных слоев при одном проходе подложкой потока распыленных частиц каждого из компонентов (d_{Te} , d_{Cd}) до некоторой суммарной толщины покрытия, концентрация их в покрытии, а также наблюдаемые в результате исследования рентгеновской дифрактометрией фазы приведены в табл. 1.

При проведении рентгено-структурных исследований было установлено, что система теллур–кадмий до концентрации 17.4 at.% Cd представлена смесью твердых растворов кадмия в теллуре и теллура в кадмии, при 28.8 — 41.1 at.% Cd в покрытии наблюдается смесь аморфизованных твердых растворов кадмия в теллуре и теллура в кадмии, причем аморфизация первого из них проявляется значительно. В интервале 50.2–71.2 at.% Cd в покрытии идентифицированы фазы теллурида кадмия и аморфизованного твердого раствора теллура в кадмии при разном их соотношении. При содержании в пленке более 85 at.% Cd система представлена преимущественно твердым раствором теллура в кадмии с примесью аморфизованной фазы теллурида кадмия, твердыми растворами кадмия в теллуриде кадмия. На рис. 1 представлены некоторые дифрактограммы покрытий системы теллур–кадмий с различной концентрацией составляющих систему элементов. При малой концентрации кадмия (рис. 1, спектр 1) покрытие представлено твердым раствором на основе теллура с параметрами решетки $a = 0.4456 \text{ nm}$, $c = 0.5902 \text{ nm}$. В покрытии присутствует небольшое количество фазы твердого раствора на основе кадмия с параметрами решетки $a = 0.3114 \text{ nm}$, $c = 0.5632 \text{ nm}$.

При увеличении концентрации кадмия до 41.1 at.% (рис. 1, спектр 2) покрытие аморфизуется, и в нем

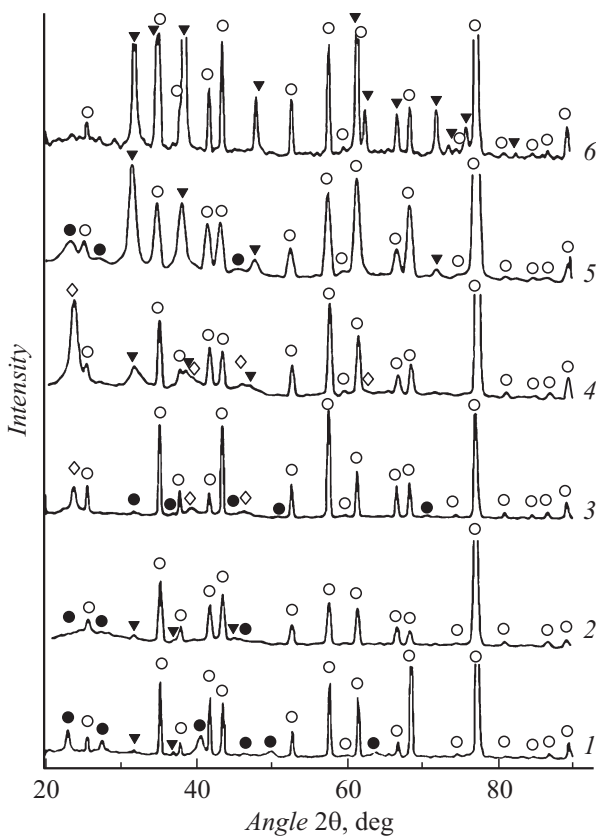


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий системы кадмий–теллур при концентрации кадмия, at.%: 1 — 7.7, 2 — 41.1, 3 — 50.2, 4 — 69.5, 5 — 85.0, 6 — 94.1; ● — твердый раствор на основе Te, ◆ — CdTe, ▼ — твердый раствор на основе Cd, ○ — α -Al₂O₃.

наблюдается небольшое количество рефлексов твердых растворов на основе теллура и кадмия. При достижении концентрации кадмия 50.2 at.% (рис. 1, спектр 3) в покрытии соответственно известной фазовой диаграммы [6] появляется фаза интерметаллида CdTe, концентрационный интервал существования которой в присутствии аморфизованного твердого раствора теллура в кадмии простирается до 69.4–70.2 at.% (рис. 1, спектр 4, табл. 1).

При концентрации кадмия 85.0 at.% система представлена твердым раствором теллура в кадмии (рис. 1, спектр 5) с примесью небольшого количества мелкодисперсной фазы твердого раствора кадмия в теллуре, что находит свое отражение в уширении дифракционных пиков, относящихся к фазе твердого раствора на основе теллура. При концентрации кадмия в покрытии 94.1 at.% на рентгенограмме (рис. 1, спектр 6) фиксируются рефлексы только одной фазы — твердого раствора теллура в кадмии с параметрами решетки $a = 0.29762$ nm, $c = 0.56145$ nm, что достаточно близко к его табличным значениям $a = 0.29793$ nm, $c = 0.56181$ nm. Параметры кристаллической решетки идентифицированных в покрытии фаз приведены в табл. 2.

Параметры решетки твердых растворов кадмия в теллуре и теллура в кадмии для составов 57.6 и 60.1 at.% не определены из-за наличия на рентгенограмме всего одного отражения.

Параметр гранцентрированной кубической решетки теллурида кадмия увеличивается с повышением концентрации кадмия в покрытии по линейной зависимости $a = 0.0002C_{Cd} + 0.6346$ nm (где C_{Cd} — концентрация кадмия в покрытии, at.%), что, возможно, свидетельствует о некотором расширении области гомогенности.

При концентрации кадмия 50 at.% параметр решетки CdTe, полученного нами ($a = 0.6446$ nm), меньше табличного ($a = 0.6481$ nm) на 0.0035 nm, т. е. на 0.5%. Данное отклонение, по-видимому, обусловлено нарушениями в упаковке атомов в элементарной ячейке теллурида кадмия, имеющего решетку типа NaCl. Если атомы теллура и кадмия не регулярно чередуются друг с другом, как это имеет место для идеального кристалла, а образуют чередующиеся гантели из двух атомов, то параметр решетки при этом будет отличаться от табличной величины. Подобное выстраивание цепочек из чередующихся гантелей атомов связано, по нашему мнению, с влиянием способа формирования покрытия ультрадисперсными частицами, используемого при получении покрытий системы кадмий–теллур. Результаты оценки размеров кристаллических частиц по измерению FWHM в соответствии с описанной в [8] методикой дает величину зерен теллурида кадмия 10–15 nm, что позволяет отнести эти покрытия к нанокристаллическим структурам.

Спектрофотометрические исследования выполнены с образцами пленок, содержащих в своем составе CdTe, сформированных на стеклянных подложках. Спектральная зависимость отражательной способности образцов измерена в диапазоне длин волн 240–2400 nm, спектры пропускания измерены в области 240–3300 nm (рис. 2).

Величина ширины запрещенной зоны (E_g) рассчитана в области края фундаментального поглощения $\alpha = 10^5$ cm⁻¹ на прямолинейном участке зависимости

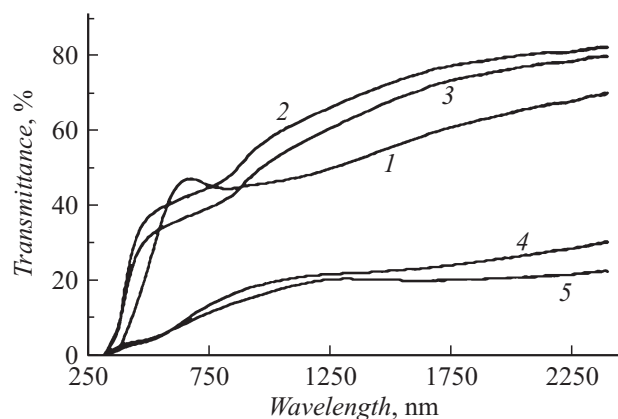


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок системы теллур–кадмий при концентрации кадмия, at.%: 1 — 49, 2 — 50, 3 — 51, 4 — 70, 5 — 76.

Таблица 2. Параметры решетки фаз в покрытиях системы теллур–кадмий на кремнии

| Концентрация Cd в покрытии, at. % | Параметры гексагональной решетки | | Параметры гранцентрированной решетки фазы CdTe, nm |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|
| | твёрдого раствора Cd в Te, nm | твёрдого раствора Te в Cd, nm | |
| 7.7 | $a = 0.4456$ $c = 0.5902$ | $a = 0.3114$ $c = 0.5632$ | – |
| 17.4 | $a = 0.4386$ $c = 0.5863$ | $a = 0.3131$ $c = 0.5653$ | – |
| 28.1 | $a = 0.4485$ $c = 0.6092$ | $a = 0.3107$ $c = 0.5625$ | – |
| 41.1 | $a = 0.4484$ $c = 0.5958$ | $a = 0.3166$ $c = 0.5774$ | – |
| 50.2 | $a = 0.4611$ $c = 0.5659$ | – | $a = 0.6447 \pm 0.0027$ |
| 51.8 | $a = 0.4435$ $c = 0.6047$ | $a = 0.3098$ $c = 0.5629$ | $a = 0.6450 \pm 0.0027$ |
| 57.0 | – | $a = 2948$ $c = 0.5640$ | $a = 0.6459 \pm 0.0017$ |
| 57.6 | Не определены | $a = 2946$ $c = 0.6022$ | $a = 0.6447 \pm 0.0019$ |
| 60.1 | Не определены | Не определены | $a = 0.6471 \pm 0.0010$ |
| 69.5 | – | $a = 0.2997$ $c = 0.5680$ | $a = 0.6489 \pm 0.0037$ |
| 71.2 | – | $a = 0.2971$ $c = 0.5634$ | $a = 0.6486 \pm 0.0026$ |
| 85.0 | $a = 0.4387$ $c = 0.5943$ | $a = 0.2974$ $c = 0.5603$ | – |
| 94.1 | – | $a = 0.2976$ $c = 0.5615$ | – |

$\alpha^2 = f(h\nu)$ для прямозонных полупроводников. E_g всех плёнок существенно превосходит значение для монокристаллического CdTe (1.54 eV) и находится в пределах 2.84–3.06 eV. Вместе с тем наблюдается выраженный максимум (рис. 3), соответствующий эквиаtomному со-

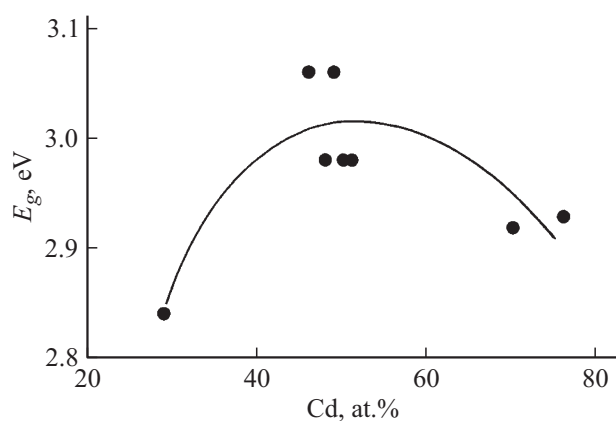


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава покрытия теллур–кадмий.

ставу покрытия. Отклонение состава покрытия от состава соединения CdTe в большую или меньшую сторону приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Значительное увеличение ширины запрещенной зоны покрытий системы теллур–кадмий для всех составов, использованных при исследовании, обусловлено, по нашему мнению, спецификой формирования образцов ультрадисперсными частицами, обладающих разными энергетическими характеристиками, влияющими в конечном итоге на структуру материала.

Заключение

Впервые при формировании покрытий ультрадисперсными частицами теллура и кадмия, распыленных в плазме низкого давления, и соосаждения на перемещающуюся подложку получены твердые растворы теллура в кадмии, кадмия в теллуре и кадмия в синтезированном непосредственно в процессе напыления теллуриде кадмия. Рентгеноструктурными исследованиями полученных плёнок системы теллур–кадмий установлено,

что теллурид кадмия, сосуществующий в покрытии с аморфизованным твердым раствором теллура в кадмии, имеет параметр решетки меньше табличной величины и достигает ее при повышении концентрации кадмия в покрытии до 70 at.%. При исследовании спектров поглощения и пропускания пленок системы теллур–кадмий в области края фундаментального поглощения установлена бóльшая, чем у стехиометрического состава CdTe, ширина запрещенной зоны, что может быть объяснено условиями формирования кристаллической структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 1457/ГФ4).

Список литературы

- [1] Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 8. С. 937–948.
- [2] Тулеушев А.Ж., Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н. // ФММ. 2004. Т. 97. № 4. С. 49.
- [3] Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2013. Т. 114. № 7. С. 625–632.
- [4] Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А., Здоровец М.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 22. С. 33–40.
- [5] Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Цай К.В., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2014. Т. 115. № 5. С. 532–538.
- [6] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 880.
- [7] Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
- [8] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 414 с.