

УДК 621.315.592

Формирование структур с бескаталитическими нитевидными нанокристаллами CdTe

© И.П. Сошников^{*+•¶}, В.А. Петров^{*}, Ю.Ю. Проскураков[‡], Д.А. Кудряшов^{*+}, А.В. Нащекин⁺,
Г.Э. Цырлин^{*+•}, R. Treharne[‡], K. Durose[‡]

^{*} Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[•] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190083 Санкт-Петербург, Россия

[‡] University of Liverpool,
L69 3BX Liverpool, United Kingdom

(Получена 20 ноября 2012 г. Принята к печати 30 ноября 2012 г.)

Проведено исследование процессов бескаталитического синтеза структур с CdTe нитевидными нанокристаллами с использованием метода магнетронного осаждения. Показано, что при осаждении магнетронным распылением CdTe на подложки с пористым слоем SiO₂ могут формироваться CdTe нитевидные нанокристаллы. Сделаны оценки пористости слоев SiO₂ с толщиной от 2 до 15 нм, полученных осаждением магнетронным распылением.

1. Введение

Теллурид кадмия (CdTe) является одним из основных материалов для производства солнечных элементов низкой стоимости [1–3], что обусловлено теоретически предсказываемым КПД однопереходных приборных структур на основе CdTe до 30% [1,4]. В настоящее время реализованы структуры со слоями CdTe, обеспечивающие КПД до 18% [1,5,6]. Одним из возможных способов повышения эффективности фотопреобразования является переход от планарной морфологии к трехмерной, в частности, с нитевидными нанокристаллами (ННК) [7–11]. Традиционные методы формирования ННК с использованием катализаторов роста (например, золота) [8,9,11–17] обладают существенным недостатком, заключающимся в неконтролируемом растворении материала катализатора в выращиваемых нанокристаллах, что может приводить к непредсказуемому изменению их оптоэлектронных свойств и, как следствие, к ухудшению электрофизических характеристик приборных структур.

В литературе широко представлены исследования процессов формирования и электрофизических характеристик планарных структур со слоями CdTe [18–29]. Традиционно для их роста используются методы жидкостной химии, сублимации и газовой фазной эпитаксии [29]. Исследования процессов формирования структур с CdTe ННК и их свойств представлены меньше [8,30–32]. В большинстве таких работ рассматривается получение CdTe ННК методами электрохимического осаждения или каталитического роста. Применительно к росту ННК методы жидкостной химии по сравнению с вакуумными методами обладают существенными ограниче-

ниями по контролю размеров, формы, легирования и кристаллической структуры ННК [31]. В то же время исследования процессов вакуумного бескаталитического роста CdTe ННК практически не представлены.

Указанные аспекты обуславливают важность и актуальность исследований процессов бескаталитического формирования структур с CdTe ННК для развития физики и технологии перспективных приборных структур фотовольтаики, таких как солнечные элементы и рентгеновские сенсоры.

2. Методика эксперимента

В работе предлагается дизайн структуры и соответствующая методика роста, исключающие Au катализ и основанные на возможности бескаталитического роста ННК CdTe через окна в ультратонких слоях диоксида кремния SiO₂.

В качестве подложек использовалось стандартное кальциево-натриевое стекло толщиной 8 мм (Pilkington TEC15).

На первом этапе методом магнетронного распыления при температуре подложки около 300°C наносился слой In₂O₃ : Sn (ITO) толщиной 100–500 нм. На втором этапе поверх слоя ITO осаждался слой CdTe толщиной около 100 нм. Температура роста составляла 350°C. На третьем этапе поверх слоя CdTe осаждался ультратонкий слой SiO₂ различной толщины: 2, 5, 10 и 15 нм. На заключительном этапе проводилось осаждение слоя CdTe с эффективной толщиной около 50 нм при различных температурах (390, 430, 470°C).

Все слои, входящие в предложенный дизайн, были получены методом магнетронного распыления на уста-

[¶] E-mail: ipsosh@beam.ioffe.ru

новке AJA Orion Phase II-J, оснащенной двумя рабочими камерами, что позволяет разделить процессы с кислородсодержащей и бескислородной средой. Система оснащена радиально-симметричными магнетронными распылительными системами с диаметрами 3 дюйма (около 76 мм). В качестве источников материала для слоев CdTe, ITO и SiO₂ использованы стандартные поликристаллические мишени с чистотой 7N. Осаждение слоев ITO и SiO₂ проводилось в разряде переменного тока плазмообразующей смеси газов Ar/O₂. Осаждение слоев CdTe реализовано в разряде постоянного тока плазмообразующего газа Ar. Эффективная скорость осаждения CdTe составляет около 17 нм/мин. Скорость осаждения ITO и SiO₂ составляет около 2 и 0.5 нм/мин соответственно. Чистота исходных плазмообразующих газов составляет не хуже 99.999%. Остаточное давление в камере поддерживалось на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ мбар.

Исследование поверхностной морфологии проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопах Jeol JSM-7001F и C.Zeiss Supra25. Рентгеновский микроанализ с целью определения химического состава проводился на микроскопе Jeol JSM-7001F.

3. Результаты и обсуждение

С целью изучения процессов роста и морфологии структур на каждом этапе вышеописанной методики были получены вспомогательные промежуточные образцы.

На рис. 1 показан пример РЭМ-изображения образца со слоем ITO на подложке Si(100) с окисленной поверхностью. Как можно видеть, такие слои имеют аморфную структуру с возможной текстурой в направлении, нормальном к поверхности, и закрывают поверхность подложки сплошным образом. Проводимость таких слоев составляет порядка $10^{-4} - 10^{-3}$ Ом · см.

Исследование морфологии слоев SiO₂ в сложной структуре SiO₂/CdTe/ITO/стекло (рис. 2) является проблематичным вследствие многофакторности и неоднозначности результатов. Поэтому специально была изучена морфология слоев SiO₂, осажденных магнетронным распылением на поверхности GaAs (100), что обеспечивает нормальный контраст при исследованиях методом РЭМ. На рис. 3 продемонстрирован пример морфологии слоя SiO₂ толщиной около 5 нм на поверхности подложки GaAs (100). Видно, что поверхность имеет покрытие

Зависимость среднего размера и плотности окон в слоях SiO₂, осажденных на поверхности GaAs (100), от толщины искомого слоя

Параметры	Толщина слоя, нм			
	2	5	10	15
Плотность окон, 10^9 см^{-2}	1.8	1.2	0.2	0.05
Средний размер окон, нм	~ 50	~ 30	~ 20	~ 20

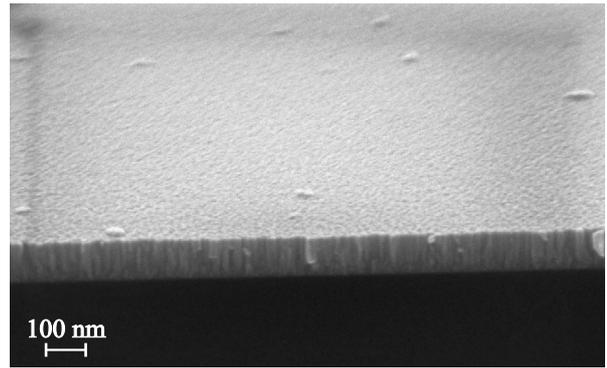


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения образца со структурой ITO/Si (100), полученной в результате осаждения магнетронным распылением в высокочастотном разряде (13.56 МГц) плазмообразующей смеси Ar/O₂ (10 : 1).

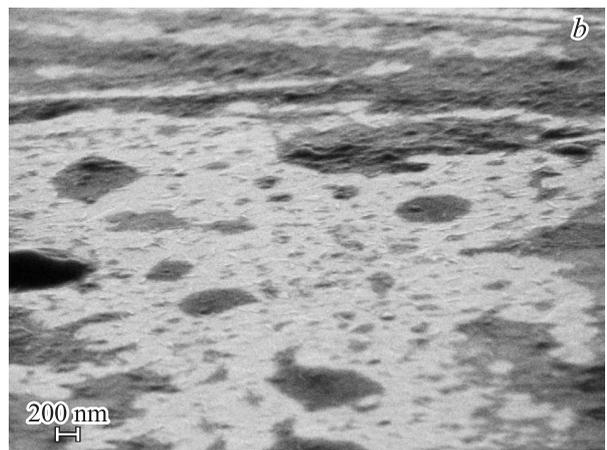
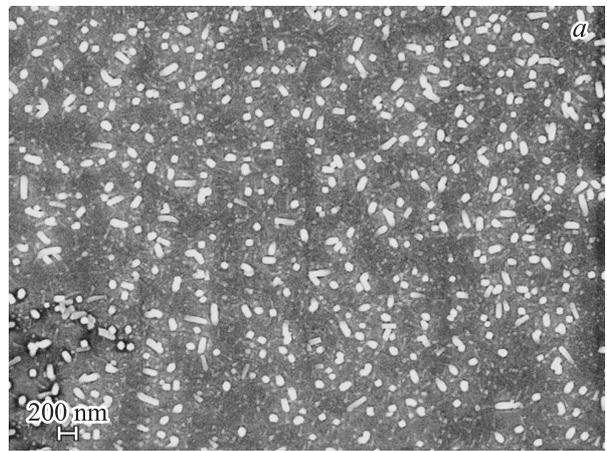


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов со структурой SiO₂/CdTe(50 нм)/ITO(100 нм)/стекло: *a* — вид сверху образца с толщиной слоя SiO₂ 2 нм; *b* — вид в изометрии образца с толщиной слоя SiO₂ 5 нм.

с разрывами (окнами) с характерными размерами от 10 до 50 нм. Плотность окон составляет порядка 10^9 см^{-2} . Анализ морфологии образцов в системе SiO₂/GaAs (см. таблицу) показывает, что для применений в экс-

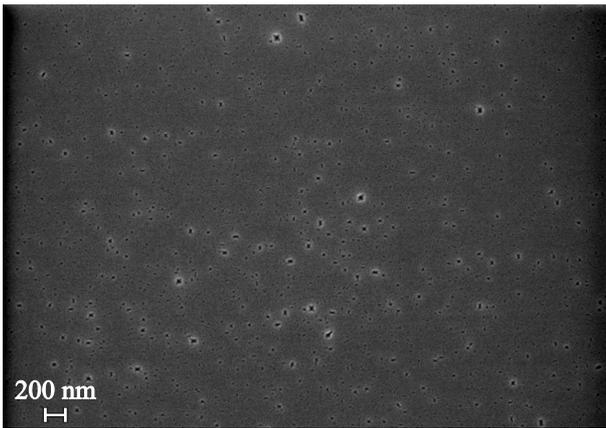


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение в геометрии вид сверху образца со слоем SiO₂ толщиной 5 нм, осажденным на поверхности GaAs(100) методом магнетронного распыления мишени SiO₂ в высокочастотном разряде (13.56 МГц) плазмообразующей смеси Ar/O₂(10 : 1).

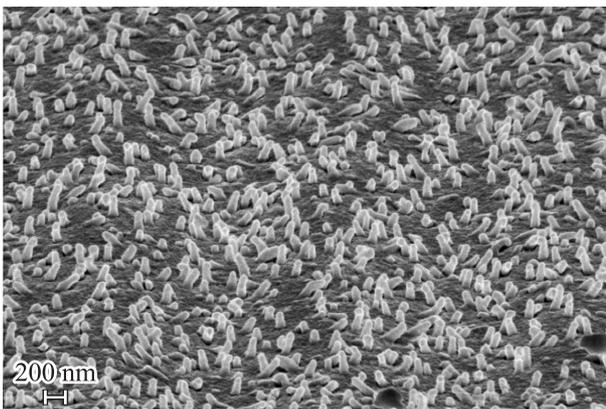


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение в изометрии образца CdTe(50 нм)/SiO₂(5 нм)/CdTe(50 нм)/ITO(100 нм)/стекло, полученного при температуре осаждения верхнего слоя CdTe 430°C.

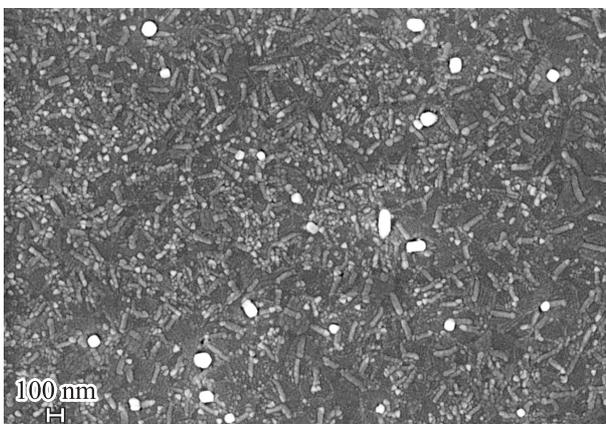


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение в геометрии вид сверху образца CdTe(50 нм)/SiO₂(5 нм)/CdTe(50 нм)/ITO(100 нм)/стекло, полученного при температуре осаждения верхнего слоя CdTe 470°C.

периментах по росту ННК CdTe наиболее эффективная толщина слоя SiO₂ составляет около 5 нм.

Сопоставление поверхностной морфологии итоговых образцов с осажденными при температурах 390, 430 и 470°C верхними слоями CdTe показывает, что при температуре 390°C формирование ННК CdTe практически не наблюдается. Наблюдаемые потенциальные центры роста ННК, по-видимому, закрываются сверху аморфным слоем CdTe. В то же время при температуре 430°C (рис. 4) наблюдается образование ННК CdTe с характерными размерами порядка 50 нм в диаметре и 200–400 нм в высоту при плотности 10⁹ см⁻². При температуре роста 470°C (рис. 5) наблюдается формирование ННК с последующим зарастиванием слоем CdTe. Плотность зарастивших ННК составляет порядка 10⁹ см⁻². Полученный результат свидетельствует о низких длинах поверхностной диффузии адатомов при формировании ННК CdTe.

4. Заключение

Таким образом, в работе предложен дизайн структуры с бескаталитическими нитевидными нанокристаллами. Продемонстрирована возможность реализации предложенной структуры методом осаждения магнетронным распылением. В частности, показано, что при осаждении магнетронным распылением CdTe на подложки с пористым слоем SiO₂ при температуре подложки в диапазоне от 400 до 470°C могут формироваться ННК CdTe. Сделаны оценки пористости слоев SiO₂ с толщиной от 2 до 15 нм, полученных осаждением магнетронным распылением на поверхности подложек GaAs(100).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 02.740.11.0383, 16.740.11.0019 и 14.740.11.0592, 13.G25.31.0054), научных программ президиума РАН, грантов РФФИ и программ FP7 SOBONA и FUNPROB.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. ФТП, **38** (8), 937 (2004).
- [2] *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications*, ed. by R. Triboulet, P. Siffert (Elsevier, 2010).
- [3] *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies: From Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage*, ed. by Y. Sun, J.A. Rogers (Elsevier, 2010).
- [4] С.Н. Henry. J. Appl. Phys., **51** (8), 4494 (1980).
- [5] L.L. Kazmerski. *Efficiencies determined by certified agencies/laboratories National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (Golden, CO 6 November 2012).
- [6] *17.3 Percent Efficiency Confirmed by NREL* (Business Wire, July 26, 2011).
- [7] P.J. Pauzauskie, P. Yang. *Materials Today*, **9** (10), 36 (2006).
- [8] J.A. Czaban, D.A. Thompson, R.R. LaPierre. *Nano Lett.*, **9** (1), 148 (2009).

- [9] G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, I.P. Soshnikov, Yu.B. Samsonenko, V.G. Dubrovskii, E.M. Arakcheeva, E.M. Tanklevskaya, P. Werner. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 360 (2009).
- [10] B.M. Kayes, H.A. Atwater, N.S. Lewis. *J. Appl. Phys.*, **97** (11), 114 302 (2005).
- [11] K.-Q. Peng, S.-T. Lee. *Adv. Mater.*, **23** (2), 198 (2011).
- [12] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4** (5), 89 (1964).
- [13] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. *Кристаллография*, **18** (1), 147 (1973).
- [14] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [15] 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** (20), 205 325 (2005).
- [16] И.П. Сошников. *Письма ЖТФ*, **31**, вып. 15, 29 (2005).
- [17] S. Neretina, R.A. Hughes, J.F. Britten, N.V. Sochinskii, J.S. Preston, P. Mascher. *Nanotechnology*, **18** (27), 275 301 (2007).
- [18] P. Liu, V. P Singh, C. A Jarro, S. Rajaputra. *Nanotechnology*, **22** (14), 145 304 (2011).
- [19] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, D. Bellet. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 111 906 (2011).
- [20] A.A. Al-Ghamdi, M.S. Abd El-sadek, A.T. Nagat, F. El-Tantawy. *Sol. St. Commun.*, **152**, 1644 (2012).
- [21] R.D. Gould, C.J. Bowler. *Thin Sol. Films*, **164**, 281 (1988).
- [22] W. Huber, A. Lopez-Otero. *Thin Sol. Films*, **58** (1), 21 (1979).
- [23] J.D. Major, K. Durose. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **95** (12), 3165 (2011).
- [24] T.L. Chu, S.S. Chu. *Sol.-St. Electron.*, **38** (3), 533 (1995).
- [25] I. Mora-Seró, R. Tena-Zaera, J. González, V. Muñoz-Sanjosé. *J. Cryst. Growth*, **262**, 19 (2004).
- [26] R.G. Dhere, M. Bonnet-Eymard, E. Charlet, E. Peter, J.N. Duenow, J.V. Li, D. Kuciauskas, T.A. Gessert. *Thin Sol. Films*, **519** (21), 7142 (2011).
- [27] J. Schaffner, M. Motzko, A. Tueschen, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, T. Modes, O. Zywitzki, W. Jaegermann. *J. Appl. Phys.*, **110**, 064 508 (2011).
- [28] W. Wang, G. Zhang, X. Li. *Chem. Lett.*, **37** (8), 848 (2008).
- [29] R.H. Bube. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, 2001) p. 873.
- [30] T. Ohgai, L. Gravier, X. Hoffer, J.-P. Ansermet. *J. Appl. Electrochem.*, **35** (5), 479 (2005).
- [31] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. *Adv. Mater.*, **15** (5), 353 (2003).
- [32] X. Jin, M. Kruszynska, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak. *Nano Research*, **4** (9), 824 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Fabrication of the structures with non-catalytic CdTe nanowires

I.P. Soshnikov^{*+•}, V.A. Petrov^{*}, Y.Y. Proskuryakov[‡], D.A. Kudryashov^{*+}, A.V. Nashchekin⁺, G.E. Cirlin^{*+•}, R. Treharne[‡], K. Durose[‡]

^{*} St. Petersburg Academic University — Nanotechnology Research and Education Centre, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

[•] Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, 190083 St. Petersburg, Russia

[‡] University of Liverpool, L69 3BX Liverpool, United Kingdom

Abstract In this work we investigate the non-catalytic synthesis of the structures with CdTe nanowires by means of magnetron sputtering deposition. We demonstrate that the structures with non-catalytic CdTe nanowires can be obtained on substrates with porous layer of SiO₂ using magnetron sputtering deposition. The porosity of SiO₂ layers with thicknesses from 2 to 15 nm fabricated by magnetron sputtering deposition is estimated.