ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪМЕ

А. Т. Акобирова¹, В. И. Головчук², М. Г. Лукашевич², А. В. Мудрый³, В. Д. Живулько³, Н. С. Султонов¹

¹⁾ Таджикский национальный университет, пр. Рудаки, 17, 734025, г. Душанбе, Таджикистан
²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030,
г. Минск, Беларусь, e-mail: Lukashevich@bsu.by
³⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Б, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

Методами оптической спектроскопии (отражение, пропускание и фотолюменисценция) проведена характеризация пленок теллурида кадмия, полученных на разных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме. Показано, что наилучшее структурное совершенство имеют пленки, выращенные на подложках из того же материала. Установлено, что экситонные полосы фотолюминесценции смещаются в длинноволновую область в зависимости от структурного совершенства подложки. Область прозрачности сколотых пленок вследствие рассеяния света из-за шероховатости поверхности и «хвостов» плотности состояний смещается в длинноволновую область.

Ключевые слова: пленка; подложка; теллурид кадмия; отражение; пропускание; фотолюминесценция.

OPTICAL CHARACTERISTICS OF CADMIUM TELLURIDE FILMS PRODUCED BY THERMAL EVAPORATION IN A QUASI-CLOSED VOLUME

A. T. Akobirova¹, V. I. Golovchuk², M. G. Lukashevich², A. V. Mudryy³, V. D. Zhivul'ko³, N. S. Sultonov¹

 ¹⁾ Tajik National University, Rudaki Ave., 17, 734025, Dushanbe, Tajikistan
²⁾ Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus
³⁾ Institute of Solid State Physics and Semiconductors of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072, Minsk, st. P. Brovki, 19 Corresponding author: M. G. Lukashevich (Lukashevich@bsu.by)

Optical spectroscopy (reflection, transmission, and photoluminescence) is used to characterize cadmium telluride films obtained on different substrates by thermal evaporation in a quasi-closed volume. It is shown that films grown on substrates of the same material have the best structural perfection. It has been established that the exciton photoluminescence bands are shifted to the long wavelength region, depending on the structural perfection of the substrate. The transparency region of cleaved films shifts to the long wavelength region due to light scattering because of surface roughness and "tails" of the density of states.

Key words: film; substrate; cadmium telluride; reflection; transmission; photoluminescence.

введение

Тонкие пленки теллурида кадмия в настоящее время рассматриваются как перспективные материалы для создания широкого класса электронных приборов, и особенно востребованы при производстве фотопреобразователей солнечной энергии и радиационных сенсоров [1–3]. Однако структурное совершенство получаемых разными методами пленок существенно зависит от технологических режимов получения, вида и качества поверхности используемой подложки, что не может не сказаться на работе изготовленных на их основе приборов [4–8]. Контроль качества пленок измерением электрических характеристик затруднен вследствие большого удельного сопротивления. В связи с этим, основной целью исследований явилось определение качества пленок теллурида кадмия, синтезированных на разных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме, бесконтактной оптической спектроскопией, а именно: изменением пропускания, отражения и фотолюминесценции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки синтезировались методом термического испарения монокристаллического CdTe с удельным сопротивлением $(1-5)\cdot10^9$ Ом·см в квазизамкнутом объеме. При синтезе в камере поддерживался вакуум не ниже 10^{-5} мм. рт. ст. В качестве подложек использовался монокристаллический CdTe, кремний и стекло. Температура подложки при синтезе не превышала 220 °C ± 10 °C. Толщина полученных пленок варьировалась в диапазоне от 150 до 200 мкм. Спектральные зависимости пропускания и отражения измерялись при комнатной температуре спектрометром PhotonRT в интервале длин волн $\lambda = 200-3000$ нм с разрешением не хуже 1 нм. Отражение регистрировались при угле падения 8°. Фотолюминесценции (ФЛ) при T = 300 К измерялась спектрометром NanofinderHighEnd в интервале длин волн 600-900 нм. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью 200 мВт. Спектры ФЛ при температуре T = 78 К регистрировались при погружении образцов в жидкий азот. Спектральное разрешение монохроматора МДР-23У было не хуже $\sim 1-2$ нм. Возбуждение также осуществлялось лазером, работающим в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и мощностью ~ 120 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные на стекле пленки имели низкую адгезию к стеклу, что позволяло получать достаточно большие по площади пленки без подложки. Сколотая поверхность имеет металлический блеск и значительно больший коэффициент отражения. На рис. 1, a, δ приведены спектральные зависимости отражения (a) и пропускания (δ) сколотой пленки при падении света на сторону зарождения (сколотая со стекла) (1) и сторону роста пленки (2). Можно видеть, что в интервале энергий 0,5–0,75 эВ коэффициент отражения сколотой стороны увеличивается и достигает максимальной величины, в то время как сторона роста имеет минимум, а вблизи края фундаментального поглощения обе стороны показывают незначительное увеличение.

Зафиксировать край фундаментального поглощения в области ширины запрещенной зоны CdTe (E_g (300 K) = 1,5 эВ) независимо от стороны падения света не удалось, что может быть связано сильным рассеянием света поверхностями пленки (рис. 1, δ). В сколотых пленках наблюдался плавный край пропускания при $\lambda > 1800$ нм [1.45 эВ]. Сдвиг в длинноволновую область в первую очередь может быть связан с превышением длины волны падающего света характерного размера шероховатости поверхности пленки, а также с наличием хвостов плотности электронных состояний в запрещенной зоне из-за структурного несовершенства синтезированных пленок.



Рисунок 1. Спектральная зависимость отражения (a) и пропускания (δ) сколотой со стекла пленки при падении света на сколотую сторону (I) и сторону роста (2)

Спектры ФЛ при T = 300 К и мощности возбуждения 200 мВт, выращенных на разных подложках пленок, показаны на рис. 2. Максимальная интенсивность ФЛ при T = 300 К (кривая 1) наблюдается в пленках, выращенных на теллуриде кадмия, вблизи фундаментальных зона-зонных электронных переходов теллурида кадмия а, следовательно, и наилучшее качество характерно для пленок, выращенных на подложке из того же материала. Проведенные ранее структурные исследования показали [9], что такие пленки имеют значительно меньшие размеры зерен и шероховатость поверхности. Выращенные на кремнии пленки имели почти в три раза меньшую интенсивность ФЛ и ее максимум наблюдался при несколько больших энергиях.

Кривые 3 и 4 относятся к спектрам ФЛ сколотой пленки при возбуждении ФЛ со

стороны роста (кривая 3) и зарождения пленки (кривая 4). Видно, что интенсивность ФЛ со стороны роста больше, однако существенно меньше, чем у пленок на кремнии. Качество приповерхностной сколотой стороны хуже по сравнению с лицевой стороной роста пленки. Отметим, что обнаружить ФЛ подложек теллурида кадмия на которых выращивались пленки при T = 300 К не удалось.

Спектры ФЛ пленок, показывающие зависимость интенсивности и спектрального положения линий от типа подложки, измеренные при T = 78 К, показаны на рис. 3a, δ . Линия с максимумом 1.58 ± 0.01 эВ, харак-



Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции пленок теллурида кадмия на разных подложках при *T* = 300 К. Подложка: *1* – CdTe (интенсивность разделена



терна для рекомбинации свободных экситонов в монокристаллах CdTe [10–13].

Как видно, спектральное положение этой линии изменяется в зависимости от типа подложки. В частности, для пленки, выращенной на подложке монокристаллического CdTe, максимум линии соответствовал энергии ~ 1.577 эВ и её интенсивность оказалась наиболее высокой по сравнению с интенсивностью экситонной люминесценции для образцов, выращенных на других подложках.



Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции пленок теллурида кадмия на разных подложках при *T* = 78 K: зависимость интенсивности (*a*) и положения линий (*б*) *1* – CdTe; *2* – кремний; *3* и *4* – стекло (сторона роста *3*) и сторона зарождения пленки *4*

Энергетическое положение линии свободных экситонов для пленок, выращенных на кремнии и стекле со стороны роста оказалось одинаковым и составило ~ 1.587 эВ, что на 10 мэВ больше, чем для пленки на CdTe. Увеличение энергии оптических переходов на 10 мэВ в этих пленках можно отнести к наличию внутренних напряжений в пленках из-за несоответствия параметров элементарных ячеек кремния и стекла. Эксперименты показали, что пленка на стекле (образец 4) при регистрации ФЛ со стороны её зарождения не содержит линии, обусловленной излучательной рекомбинацией свободных экситонов. Этот свидетельствует о худшем качестве электронных свойств пленки и сильном искажении зонной структуры при зарождения из-за ростовых дефектов, являющихся эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в этой области.

Интенсивность линий излучательной рекомбинации свободных экситонов с энергией ~ 1.58 ± 0.01 эВ в образцах, выращенных на разных подложках, коррелирует с интенсивностью зона-зонной ФЛ при T = 300 К. Это также подтверждает более высокое качество структуры и электронных характеристик пленок, выращенных на подложках из того же материала. В дополнение к этому в области энергий ~ 1.3-1.5 эВ наблюдается широкая полоса с максимумами 1.44, 1.42, 1.43 и 1.39 эВ (рис. 3) для пленок, сформированных на подложках CdTe, кремния и стекла со стороны роста и зарождения пленки. При этом характерна такая же закономерность уменьшения интенсивности этих полос, наблюдавшейся при комнатной температуре, см. рис. 2. Полуширина полос ФЛ исследованных пленок при T = 78 K составляла ~ 110 ± 5 мэВ и не зависела от типа подложки.

Близкие по энергетическому положению широкие полосы наблюдались ранее в спектрах ФЛ кристаллов CdTe при 78 K различного типа проводимости (*n*- и *p*-типа) и их интенсивность прямо зависела от концентрации избыточного кадмия [14].

Можно предположить, что в синтезированных пленках CdTe, также, как и в монокристаллах, эта полоса ФЛ обусловлена оптическими переходами электронов с мелкого донора кадмия с энергией ионизации $E_d \sim 15$ мэВ на акцепторы, имеющие большую глубину залегания энергетического уровня в запрещенной зоне. Использование различных подложек способствует образованию дополнительных дефектов акцепторного типа с разной концентрацией в зависимости от типа подложек, что приводит к изменению энергетического положения уровней акцепторов и соответствующему смещению полос в области энергий ~ 1.44–1.39 эВ.

В спектрах ФЛ при T = 78 К также отчетливо проявляются две широкие полосы с максимумами ~ 1.017 эВ, 1.107 эВ и 1.097 эВ для образцов, выращенных на подложках CdTe, Si и стекла (сторона роста 3), соответственно. Более того, для пленки, выращенной на стекле со стороны роста (кривая 3) наблюдалась дополнительная широкая полоса с максимумом ~ 0.88 эВ. Наибольшая интенсивность этих полос характерна для пленок, выращенных на кремниевых и стеклянных подложках (сторона роста 3). Широкие полосы подобного типа были обнаружены ранее в поликристаллическом CdTe, образующемся при быстрой кристаллизации [9]. Полоса в области энергий ~ 1.1 эВ для образцов на подложках CdTe, Si и стекло может быть отнесена к излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда на протяженных дефектах (дислокации, двойники, скопления междоузельных атомов, стержневые дефекты), полоса с 0.85 эВ – к дефектам акцепторного типа с глубокими уровнями из-за избытка теллура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом по данным исследования спектров $\Phi \Pi$ при T = 300 и 78 K, обусловленных зона-зонной рекомбинаций и рекомбинацией свободных экситонов, а также спектральных зависимостей пропускания и отражения пленок теллурида кадмия, синтезированных на разных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме можно заключить, что наилучшее структурное совершенство имеют пленки, выращенные на подложках из того же материала. Показано, что экситонные полосы $\Phi \Pi$ смещаются в длинноволновую область в зависимости от структурного совершенства используемой для роста подложки. Область прозрачности сколотых со стекла пленок вследствие рассеяния света из-за большой шероховатости поверхности и наличия «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне смещается в длинноволновую область.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- Green, M.A. Solar cell efficiency tables (version 56) / M.A. Green [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. –2020. –Vol. 28. – P. 627–638.
- 2. Romeo, A. CdTe based thin film solar cells: Past, Present and Future / A. Romeo, E. Artegiani. //Energies. 2021. Vol. 14. P. 24.
- Kartopu G., Effects G of windows layer composition in Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells. / G. Kartopu [et al.] //Prog. Photovolt. Res. Appl. –2014.–Vol.22. P. 18–23.
- 4. CdTe/CdS solar cells on flexible substrates. / X. Mathew[et al.] //Solar Energy. -2004. -Vol.77. P. 831-838.
- CdTe/CdS thin solar cells grown in substrate configuration./ C. Gretener[et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl.-2013. -Vol.21. - P. 1580-1586.
- Improved stability of CdTe solar cells by absorber etching./ L. Rimmando [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. –2017. –Vol. 162. –P.127–133.

- 7. The CdTe thin film solar cells An Overview/ D. Baunet [et al.] // Intern. J. Sol. Energy.-1992.-Vol. 12.-P. 11-14.
- Achievements and Challenges CdS/CdTe solar cells /Z. Fong[et al.] // Intern. J. of Photoenergy. 2011. – Article ID 297350.
- 9. Морфология поверхности пленок теллурида кадмия, полученных методом вакуумного напыления на подложках из кремния и теллурида кадмия / Акобирова А. Т.[и др.] // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. –2017. –№ 2. С. 69–75.
- Фотолюминесценция CdTe, выращенного при значительном отклонении от термодинамического равновесия. / В.С. Багаев[и др.] //Физика и техника полупроводников. – 2012.–№45 – С. 908–925.
- Photoluminescence studies of CdTe polycrystalline films/ V.V. Tetyorkin // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. –2012. – Vol.15.– P. 340–344.
- 12. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe / G.Fouthal [et al.] //J. Phys. Chem. Solids, 2000. №61.– C.579–583.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНИЯ

А. И. Альхименок, Г. С. Римский, О. В. Игнатенко, А. Л. Желудкевич

ГО "Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси", 220072, г.Минск, ул. П.Бровки 19, Беларусь e-mail: alkhimenak@gmail.com

Работа представляет из себя один из этапов изучения алюминия как в качестве связки кубического нитрида бора так и в качестве основного компонента катализатора реакции перехода $BN_r - BN_\kappa$, в композиционном материале на его основе при высоких давлениях (5,0 ГПа) и температурах (до 2500 °C). Была подготовлена смесь BN_κ и алюминия марки АСД-1, в соотношении 99 : 1 масс.%. Из которой синтезированы образцы при давлении 5,0 ГПа и при температуре 500, 1000, 1500, 2000, 2500 °C. Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в СиКа – излучении. Анализ показал, что образование фазы Al_2O_3 начинается при температурах от 2000 °C, а недостаточное количество алюминия в смеси приводит к невозможности образования нитрида алюминия.

Ключевые слова: кубический нитрид бора (BN_к); гексагональный нитрид бора (BN_r); алюминий.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SINTERING PROCESSES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON CUBIC BORON NITRIDE USING ALUMINUM

A. I. Alkhimenak, G. S. Rimskiy, O. V. Ignatenko, A. L. Zhaludkevich

SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", Minsk, Belarus Corresponding author: A. I. Alkhimenak (alkhimenak@gmail.com)