

К. ф.-м. н. А. А. БАЛИЦКИЙ

Украина, Львовский национальный ун-т им. Ивана Франко
E-mail: balitskii@rd.wups.lviv.uaДата поступления в редакцию
20.12 2004 г.Оппонент д. ф.-м. н. И. Д. ЩЕРБА
(ЛНУ им. Ивана Франко, г. Львов)

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaTe/CdSe ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии селенида кадмия на слоистую подложку GaTe получена структура многокомпонентного состава с присутствием незначительной части металлического кадмия.

Как известно, в последние годы халькогениды кадмия (сульфиды, селениды, теллуриды) широко используются в конструировании солнечных элементов в качестве как абсорбирующих элементов (CdSe, CdTe), так и оптических окон (CdS) [1, 2]. Проблему отличий симметрий окна (гексагональная) и абсорбанта (кубическая) и параметров решеток (до 10%) решает взаимная диффузия компонентов, которая попутно увеличивает ширину гетероперехода. С другой стороны, высокая токсичность кадмия резко сокращает использование этих элементов в бытовых приборах. Поэтому идет активный поиск материалов, способных заменить хотя бы одно соединение халькогенидов кадмия в вышеуказанных структурах. Идеальными с этой точки зрения представляются халькогениды металлов третьей группы, которые, как правило, имеют слоистую структуру. Отсутствие свободных связей на поверхности таких полупроводников позволяет использовать ван-дер-вальсовскую эпитаксию для формирования гетероструктур из соединений с различными типами симметрии и большим расхождением параметров решеток (до 70%) [3].

Среди гетероструктур на основе слоистых полупроводников теллурид галлия является одним из наименее изученных, гетероструктурам на его основе посвящено лишь несколько работ [4, 5]. Поэтому целью данной работы явилось исследование возможности формирования структуры GaTe/CdSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Исследования проводились на слоистых подложках теллурида галлия, выращенных методом Бриджмена. Подложки помещались в сверхвысоковакуумную камеру, где они скалывались по плоскости естественного скола (перпендикулярно кристаллографической оси *b*). Подготовленная таким образом поверхность не содержала кислорода и углерода и не нуж-

далась в дополнительной обработке. Эпитаксия и рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия (РФЭС) проводились в сверхвысоковакуумной камере с остаточным давлением газов ниже 10^{-9} мбар.

Вследствие очень низких коэффициентов прилипания свободной поверхности GaTe эпитаксия проводилась при повышенной температуре (200°C). Для эпитаксии использовались некоммерческие эфузионные ячейки CdSe. Скорость эпитаксии, оцененная с помощью характерных глубин выхода электронов, составляла 0,02 нм/с, максимальная толщина пленки — около 200 нм.

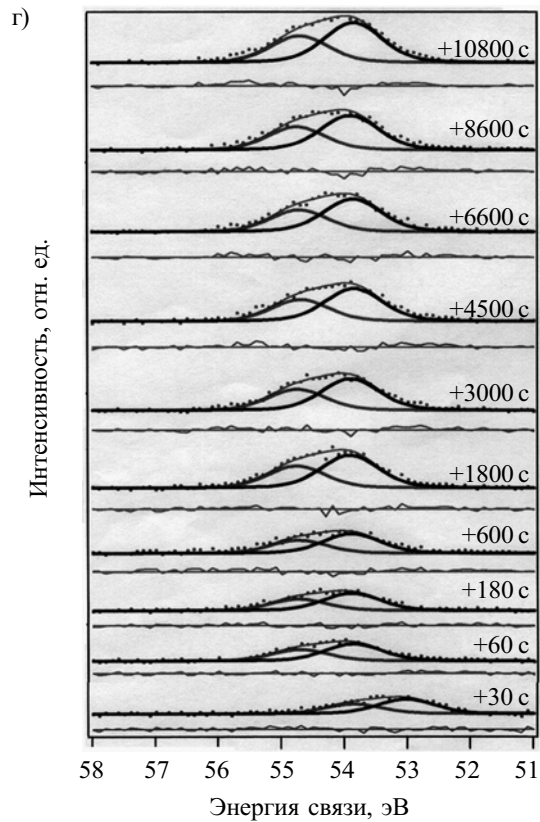
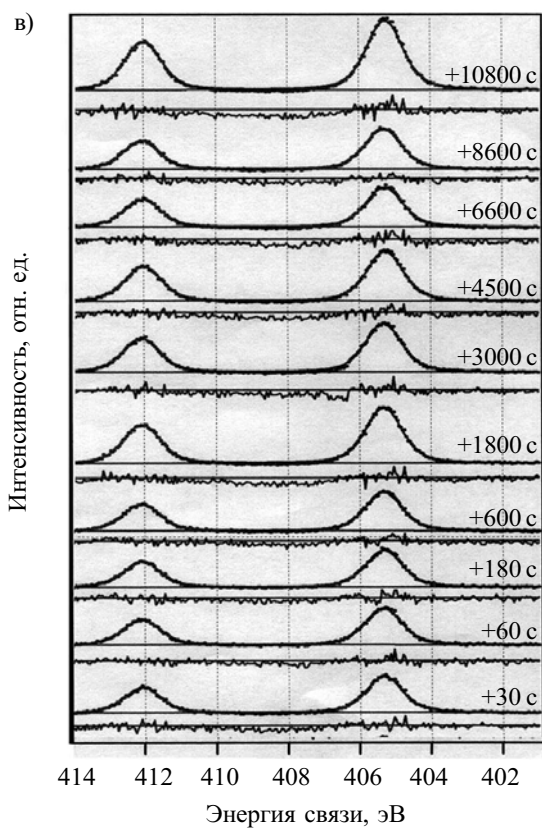
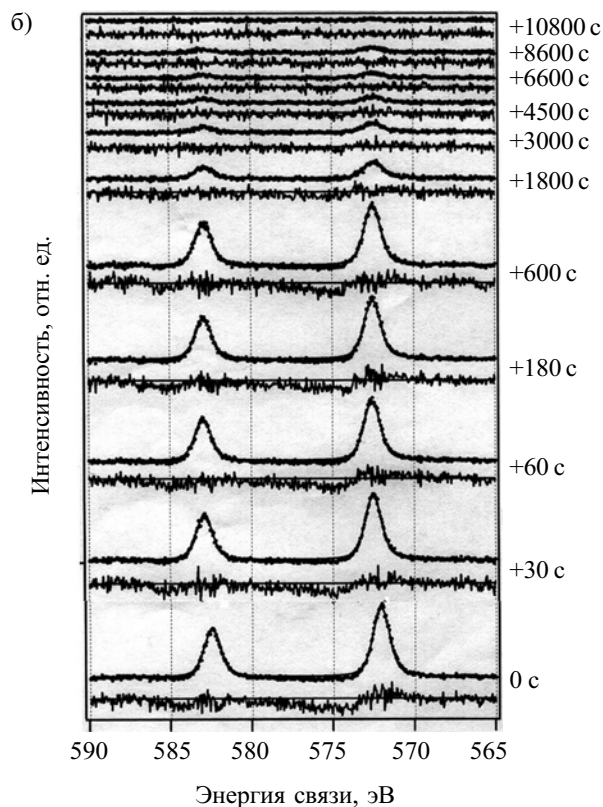
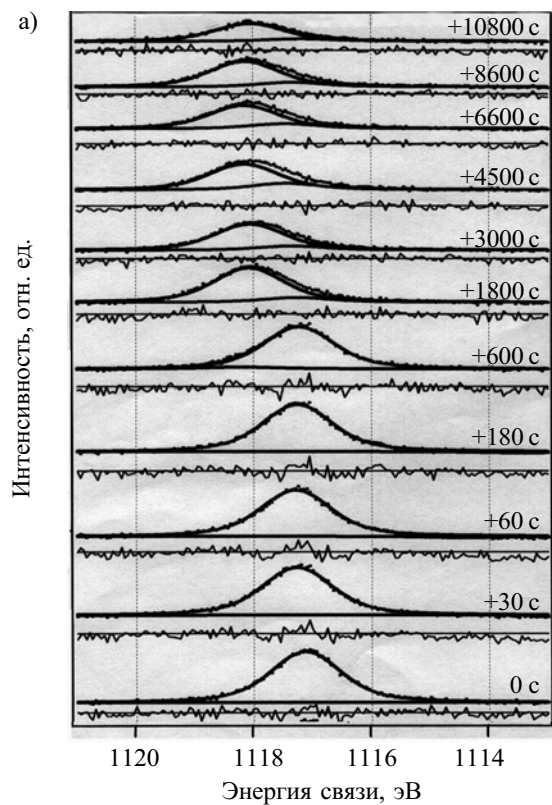
Исследования методом РФЭС проводились на установке РНИ 5700 MultiTechnique. Для возбуждения спектров использовался монохроматический Mg K_{α} -источник ($h\nu=1253,6$ эВ). Энергетическая шкала спектрометра калибровалась исходя из энергии связи уровня золота $E_b(\text{Au } 4f_{7/2})=84,00$ эВ.

Эволюция спектров структуры GaTe/CdSe, полученных методом РФЭС, в зависимости от продолжительности нанесения пленки (в секундах) показана на рисунке. Спектры исходной поверхности (после скалывания) содержат только пики Ga и Te. После эпитаксии CdSe в спектрах появляются пики кадмия и селена.

Спин-орбитальное расщепление уровня Ga $2p$ на $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ очень значительно (около 30 эВ), поэтому проанализировать на химический сдвиг можно только один подуровень. Из разложения атомного подуровня Ga $2p_{3/2}$ видно, что объемная составляющая, обусловленная химическими связями Ga–Te, доминирует в спектрах, полученных при толщине нанесенной пленки селенида кадмия (как следует из рис., *a*) до 12 нм. При дальнейшем росте пленки наблюдается резкий химический сдвиг линии в высокоэнергетическую область от 1117,2 до 1118,1 эВ, что, по данным работы [6], соответствует связям Ga–Se. Вообще говоря, присутствие линии Ga $2p_{3/2}$ при таких толщинах пленки может быть объяснено только диффузией галлия из границы раздела с поверхностью, т. е. вследствие большой энергии связи кинетическая энергия фотоэлектронов составляет около 100 эВ, что ограничивает глубину выхода электронов до нескольких нанометров.

Для спектров уровня Te $3d$ (рис., *б*) интенсивность линии уменьшается с толщиной пленки. При толщине пленки около 40 нм линия уже не наблюдается, что полностью коррелирует с глубиной выхода фо-

Работа частично профинансирована Немецкой службой академических обменов (DAAD) (грант No A/04/15854). Автор благодарит специалистов Технического университета г. Дармштадта В. Ягермана и Б. Яскеля за содействие выполнению исследований.



Эволюция фотоэлектронных спектров структуры GaTe/CdSe при эпитаксиальном росте со скоростью 0,02 нм/с: а — спектр уровня Ga $2p_{3/2}$ (гауссианами выделены высокоэнергетическая (соответствует связям Ga-Se) и низкоэнергетическая (соответствует связям Ga-Te) компоненты); б — спектр уровней Te $3d_{5/2}$ и Te $3d_{3/2}$; в — спектр уровней Cd $3d_{5/2}$ и Cd $3d_{3/2}$; г — спектр уровня Se $3d$ (гауссианами показано спин-орбитальное расщепление уровня на $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$)

тоэлектронов с кинетическими энергиями порядка 0,5 кэВ. Разделяемых химических сдвигов в спектре теллура не обнаружено.

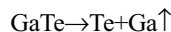
Подобная картина наблюдается и для уровня $3d$ кадмия (рис., в). Интенсивность линии возрастает с толщиной нанесенной пленки, но для толщин пленки больше 100 нм представление спектров однокомпонентными гауссианами уже не идеально со стороны меньших энергий связи. Согласно [7, 8], меньшим энергиям связи для $Cd\ 3d_{5/2}$ соответствует присутствие только металлического кадмия (403,5 эВ). Очень незначительная интенсивность такой эмиссии может быть объяснена постоянным наличием связей $Cd-Se$ селенида кадмия, получаемого из молекулярного пучка.

Для линий $3d$ селена (рис., г), как и для линии галлия, наблюдается существенный химический сдвиг. Характерно, что линии этих двух элементов сдвигаются практически одновременно при толщине пленки около 10 нм, что свидетельствует о формировании селенида галлия.

То есть анализируя результаты РФЭС, можно сделать вывод о присутствии интерфейсных реакций при эпитаксии, причем на первой стадии следует отметить разложение некоторой части подложки с выделением атомарного галлия. В то время, когда линии теллура уже не детектируются, интенсивность линий галлия достаточно велика даже для толщин, на три порядка превышающих глубину выхода соответствующих фотоэлектронов из подложки. Следовательно, галлий диффундирует к поверхности, попутно вступая в реакцию с селенидом кадмия, продуктами которой следует считать металлический кадмий и селенид галлия. Что касается формулы последнего, то мы можем остановиться на полутораселениде галлия, т. к. положение линий галлия и селена очень близко к линиям этой компоненты [6].

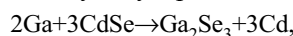
Следует отметить, что разделить компоненты $Ga-Se$ с разной валентностью довольно сложно. К примеру, в работе [9], посвященной исследованиям окисления моноселенида галлия методом РФЭС, полутораселенид галлия обнаружен не был, а в работах [10, 11] его присутствие было детектировано другими методами, такими как рентгеноструктурный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Таким образом, формирование гетероструктуры $GaTe/CdSe$ методом эпитаксии молекулярным пучком сопровождается двухстадийной интерфейсной реакцией. При толщинах пленки около 10 нм имеет место реакция диссоциации молекул подложки согласно схеме



(стрелка вверх указывает на диффузию атомов галлия к поверхности).

Диффундирующий галлий в свою очередь вызывает следующую реакцию:



т. е. полученная структура характеризуется многокомпонентным составом, причем с присутствием незначительной части металлического кадмия.

В работе методом эпитаксии молекулярным пучком получена перспективная для использования в солнечных элементах структура "теллурид галлия—селенид кадмия" и исследована интерфейсная граница.

Реакционная диффузия галлия к поверхности ухудшает резкость гетерограницы, поэтому в дальнейших работах следует уделить больше внимания технологическим аспектам эпитаксии для улучшения этого параметра.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Dobson K. D., Visoly-Fisher I., Hodes G., Cahen D. Stability of CdTe/CdS solar cells // Solar Energy Mater. Solar Cells.— 2000.— Vol. 62.— P. 295—325.
2. Durose K., Edwards P. R., Halliday D. P. Materials aspects of CdTe/CdS solar cells // J. Cryst. Growth.— 1999.— Vol. 197.— P. 733—742.
3. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of Van der Waals-epitaxy films and interfaces / In: Electron spectroscopies applied to low dimensional materials / H. P. Hughes, H. I. Starnberg (eds.).— Dordrecht: Kluwer.— 2000.— Vol. 24.— P. 317—402.
4. Катеринчук В. Н., Ковалюк М. З. Гетеропереходы на основе GaTe // Письма в ЖТФ.— 1999.— Т. 25, № 2.— С. 29—33.
5. Coskun C., Aydogan S., Efeoglu H. Temperature dependence of reverse bias capacitance-voltage characteristics of Sn/p-GaTe Schottky diodes // Semicond. Sci. Techn.— 2004.— Vol. 19.— P. 242—246.
6. Gillian E. G., Barron A. N. Chemical vapor deposition of hexagonal gallium selenide and telluride films from cubane precursors: understanding and envelope of molecular control // Chem. Mater.— 1997.— Vol. 9.— P. 3037—3048.
7. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.— М.: Химия, 1984.
8. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. Chastian, R. C. Jr. King (eds.).— Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995.
9. Iwakuro H., Tatsuyama C., Ishimura S. XPS and AES studies of the oxidation of layered semiconductor GaSe // Jpn. J. Appl. Phys.— 1982.— Vol. 21, N 1.— P. 94—99.
10. Balitskii O. A., Savchyn V. P., Yukhymchuk V. O. Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation // Semicond. Sci. Techn.— 2002.— Vol. 17, N 2.— P. L1—L4.
11. Berchenko N. N., Balitskii O. A., Lutsiv R. V. et al. Characteristics of phase formation during GaSe oxidation // Mater. Chem. Phys.— 1997.— Vol. 51.— P. 125—129.

ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ

На журнал "Технология и конструирование в электронной аппаратуре" можно (с любого номера) подписаться в редакции по адресу:

Украина, 65005, Одесса, ул. Прохоровская, 45, редакция "ТКЭА";
e-mail: tkea@odessa.net; тел. +38(048) 728-18-50, 728-11-89, тел./факс 728-49-46.