

Морфология и оптические свойства тонких пленок CdTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения

П.В. ШЕВЧИК¹, А.В. СТАНЧИК¹, В.Ф. ГРЕМЕНОК¹, Б.Л. ОВСЕПЯН², А.М. ХАЧАТРЯН²,
С.Г. ПЕТРОСЯН²

Исследовано влияние температуры подложки и длины волны лазерного излучения на морфологию поверхности и оптические свойства пленок CdTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения, с помощью рентгеноспектрального микроанализа, атомно-силовой микроскопии и оптической спектроскопии. Показано, что существует тесная взаимосвязь между температурой подложки и морфологией поверхности, а также оптической шириной запрещенной зоны пленок CdTe. Более высокие температуры в сочетании с лазерным излучением 1064 нм позволяют получить пленки на стеклянных пластинах с оптимальными исследуемыми физическими характеристиками.

Ключевые слова: тонкие пленки, CdTe, параметры шероховатости, оптические характеристики.

The influence of substrate temperature and laser wavelength on the surface morphology and optical properties of CdTe films obtained by pulsed laser deposition was studied using X-ray microanalysis, atomic force microscopy, and optical spectroscopy. A close relationship was demonstrated between temperature and surface morphology, as well as the optical band gap of CdTe films. Higher substrate temperatures combined with 1064 nm laser wavelength made it possible to obtain films on glass wafers with the optimal physical characteristics.

Keywords: thin films, CdTe, roughness parameters, optical characteristics.

Введение. Теллурид кадмия (CdTe) является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 1,5$ эВ (при комнатной температуре), обладает высоким коэффициентом оптического поглощения ($> 10^5 \text{ см}^{-1}$) и может проявлять *p*- или *n*-тип проводимости [1], [2]. Сочетание данных свойств позволяет применять тонкие пленки CdTe для создания приборов опто- и микроэлектроники [3], [4]. Известно, что на физические свойства таких устройств может оказывать влияние морфология границ гетероструктур, которая, в свою очередь, зависит от технологических параметров синтеза тонкопленочных материалов [3]–[6].

Для синтеза тонких пленок CdTe используются различные методы: электрохимическое осаждение [6]–[8], вакуумное напыление [2], [7], атомное послойное осаждение [7], [9], импульсное лазерное осаждение (ИЛО) [10]–[15] и др. Однако для формирования поликристаллических пленок CdTe большинству методов требуются высокие температуры синтеза (450–600 °C), что может привести к нарушению их стехиометрии [1], [7], которая имеет особое значение для дальнейшего использования пленок. Поэтому нами был использован метод импульсного лазерного осаждения, который позволяет осуществлять контроль за свойствами напыляемого материала с высокой точностью и при этом использовать низкие температуры синтеза. В известных авторам работах по синтезу пленок CdTe методом ИЛО отсутствует комплексное исследование влияния технологических параметров осаждения на оптические свойства и морфологические особенности слоев CdTe [10]–[15].

Целью данной работы является исследование влияния температуры подложки и длины волны лазерного излучения на морфологию поверхности и оптические характеристики тонких пленок CdTe, полученных методом ИЛО на стеклянных подложках.

Методика эксперимента. Тонкие пленки CdTe были получены на стеклянных подложках с помощью ИЛО-метода при температурах подложки 100, 200 и 300 °C [16]–[18]. В качестве источника энергии использовался лазер YAG:Nd³⁺ с длиной волны излучения 1064 нм и Solid State Q-switched Laser АО-K-1202 (China) с длиной волны излучения 1200 нм и 600 нм вторая гармоника. Во всех случаях рабочее давление было постоянным – $5,3 \times 10^{-3}$ Па, а интенсивность излучения на мишень CdTe составляла $\sim 2 \times 10^8$ Вт/см². Длительность и энергия одного импульса во всех случаях были равными 30 нс и 0,35 Дж, соответственно. Частота повторения импульсов лазера составляла 0,16 Гц, а их общее число сохранялось постоянным за весь процесс напыления пленки – 200.

Данные элементного состава образцов получены с помощью рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе ZEISSEVO 10 с приставкой AZtecLive Advanced with Ultim Max 40. Исследование морфологии поверхности образцов проведено с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь). Толщина пленок определена по микрофотографиям сколов, полученных на растровом электронном микроскопе «S-4800» (Hitachi). Образцы исследованы с помощью оптической спектроскопии на спектрофотометре Photon RT SN:22719.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлены данные элементного состава и толщины пленок CdTe в зависимости от температуры подложки и длины волны лазерного излучения. Рост температуры подложки от 100 до 300 °С приводит к увеличению соотношения Cd/Te независимо от используемой длины волны лазерного излучения. При этом для пленок CdTe, осажденных при $\lambda = 1064$ нм, наблюдается более резкое увеличение соотношения Cd/Te по сравнению с пленками, осажденными при длинах волн 600 и 1200 нм. Уменьшение содержания Te в составе пленок с ростом температуры подложек, вероятно, вызвано реиспарением атомов Te с поверхности растущей пленки [10], [15], [16].

Таблица 1 – Элементный состав и толщина пленок CdTe, полученных методом ИЛО, в зависимости от длины волны лазерного излучения (λ) и температуры подложки (Т)

№ серии образца	λ , нм	Т, °С	Толщина, нм	Элементный состав, %		Атомное соотношение Cd/Te
				Cd	Te	
1	600	100	102	47.9	52.1	0.92
2		200	321	48.1	51.9	0.93
3		300	223	48.7	51.3	0.95
4	1064	100	324	48.1	51.9	0.93
5		200	341	50.7	49.3	1.03
6		300	401	58.4	41.6	1.40
7	1200	100	151	47.8	52.2	0.92
8		200	173	48.7	51.3	0.95
9		300	204	49.7	50.3	0.97

АСМ-изображения поверхности пленок CdTe характеризуются в основном мелкозернистой структурой независимо от технологических параметров их осаждения (рисунок 1). При этом рельеф поверхности и размер зерен зависит от температуры подложки и длины волны лазерного излучения [10], [11]. Увеличение температуры подложки при постоянной длине волны приводит к формированию более однородной структуры поверхности тонких пленок CdTe, состоящей из зерен примерно одинакового размера. Такая закономерность обусловлена ростом и агломерацией зерен и, как следствие, уменьшением глубины межзеренных границ и уплотнением слоя пленки при повышении температуры подложки.

Для пленок CdTe, полученных при лазерном излучении с длиной волны 600 нм, в отличие от пленок, осажденных при $\lambda = 1064$ нм, на поверхности присутствуют единичные крупные зерна, которые достигают 500 нм в длину. При использовании коротковолнового лазерного излучения испаряемые частицы с поверхности мишени имеют малую энергию, что приводит к затруднению миграции частиц и росту зерен на поверхности подложки, в особенности, при низкой температуре (100 °С). Это способствует образованию единичных крупных зерен на поверхности пленок. Тогда как при использовании длинноволнового лазерного излучения (1200 нм) происходит более интенсивное испарение с поверхности мишени материала и, в результате, осаждаются крупные кластеры, которые частично сливаются и при этом сохраняются крупные выступы на поверхности пленки в виде зерен. Кроме того, существование таких крупных зерен на поверхности пленок CdTe может быть обусловлено эффектом «разбрызгивания» из-за особенности метода ИЛО. Это связано с тем, что лазерный импульс вызывает интенсивное плавление и испарение мишени, что приводит к выбросу крупных капель и кластеров материала [19]. Эти макрочастицы, попадая на подложку, застывают в виде дефектов. Однако такого эффекта не наблюдается для образцов пленок CdTe, полученных при лазерном излучении 1064 нм. Принимая это во внимание и выше отмеченные результаты АСМ, можно отметить, что длина волны лазерного излучения 1064 нм является оптимальной для получения тонких пленок CdTe методом импульсного лазерного осаждения.

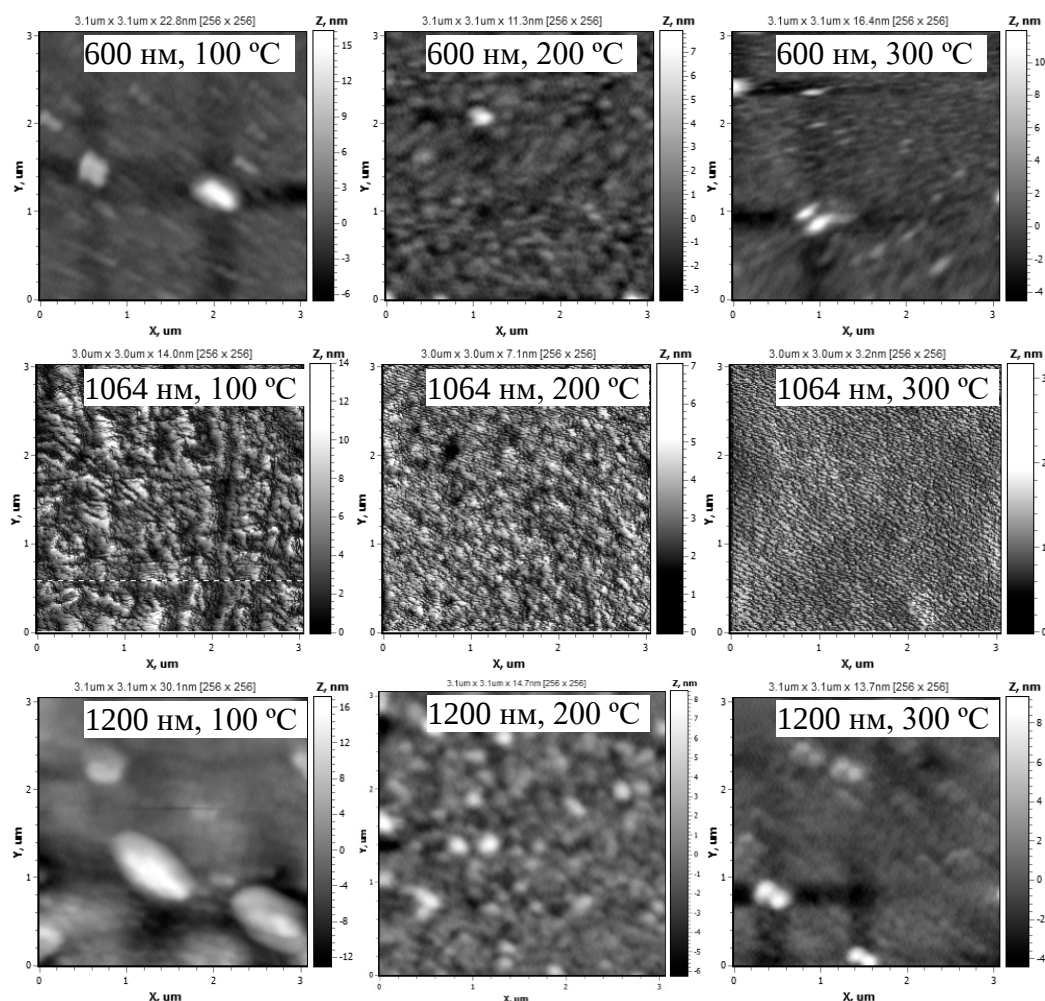


Рисунок 1 – АСМ-изображения поверхности пленок CdTe на стеклянных подложках, полученные при длинах волн лазера 600, 1064 и 1200 нм и температуре подложки 100, 200 и 300 °С

Из представленных данных в таблице 2 видно, что технологические параметры осаждения пленок CdTe фактически не влияют на параметры шероховатости их поверхности. Однако можно выделить тенденцию к снижению степени шероховатости с повышением температуры подложки при использовании лазеров с $\lambda = 1064$ и 1200 нм. При этом значение перепада высоты неровности рельефа (Z) уменьшается в 7 раз с ростом температуры от 100 до 300 °С в случае использования $\lambda = 1064$ нм, а в остальных случаях – сначала увеличивается, а затем уменьшается. Данная зависимость обусловлена ростом зерен и агломерацией мелких зерен в более крупные, что способствует уменьшению межзеренных границ и высоты неровности профиля [10], [11], [13]. Так же можно выделить тенденцию увеличения параметров шероховатости поверхности пленок с увеличением длины волны лазерного излучения в случае низкой температуры (100 °С). Это обусловлено, как описывалось выше, осаждением более крупных кластеров с увеличением длины волны лазерного излучения, что в особенности выражено для низкой температуры подложки. Поскольку при такой температуре в отличие от 200 и 300 °С агломерация или сливание осажденных частиц на подложку происходит не так быстро. При этом для пленок CdTe, полученных при постоянной температуре подложки 100 °С, увеличение длины волны лазерного излучения способствует сначала увеличению, а затем уменьшению значения высоты неровности рельефа, тогда как при остальных температурах (200 °С и 300 °С) наблюдается обратная закономерность. Наибольшие значения параметров шероховатости были характерны для образцов, полученных при 100 °С в сочетании с $\lambda = 1200$ нм, тогда как наименьшие значения имели образцы, полученные при 200 °С и 300 °С для лазерного излучения с $\lambda = 1064$ нм.

Таблица 2 – Усредненные значения средней арифметической (R_a) и квадратической (R_q) шероховатости, а также максимальной высоты рельефа (Z) поверхности тонких пленок CdTe, полученных при различной длине волны лазера (λ) и температуре подложки (T). Параметры шероховатости подложки: $R_a = 1.20$ нм, $R_q = 2.55$ нм, $Z = 49.00$ нм

№ обр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
λ , нм	600			1064			1200		
T , °C	100	200	300	100	200	300	100	200	300
R_a , нм	1.7	1.3	1.6	1.9	1.3	0.5	2.7	1.8	1.8
R_q , нм	3.1	2.5	3.0	2.4	1.6	0.6	4.8	3.4	3.1
Z , нм	42.2	65.8	55.2	55.2	20.3	7.7	49.8	82.4	38.6

На рисунках 2 и 3 представлены спектры пропускания и отражения пленок CdTe, полученных при различной длине волны лазера и температуре подложки. Максимальное значение пропускания соответствует значению 80–85 % для всех исследуемых образцов.

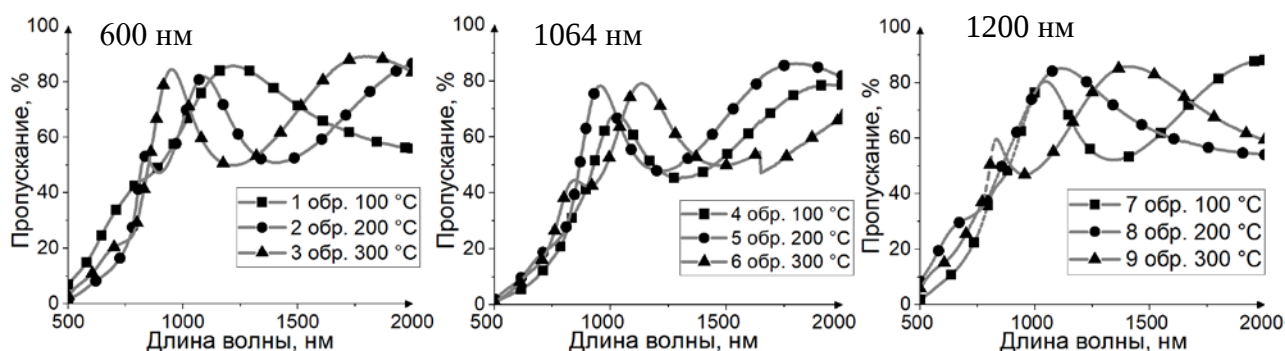


Рисунок 2 – Спектры пропускания тонких пленок CdTe, полученных при различной длины волны лазера и температуре подложки

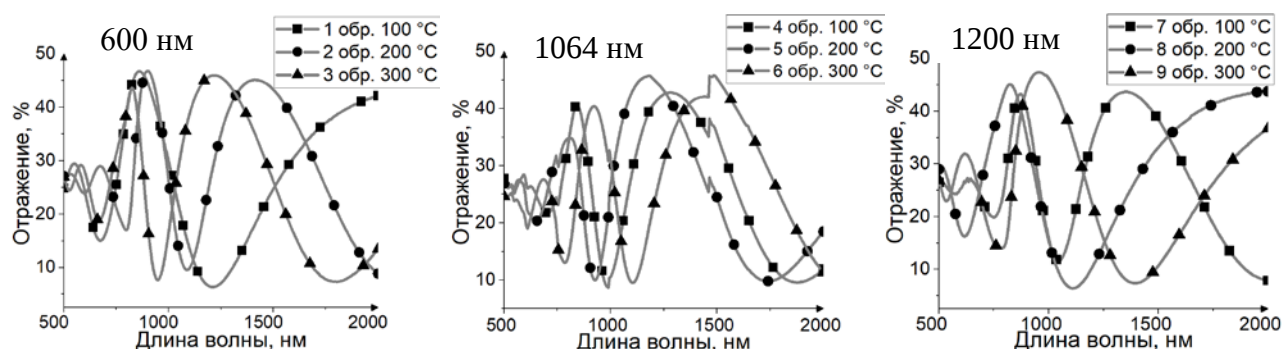


Рисунок 3 – Спектры отражения тонких пленок CdTe, полученных при различной длины волны лазера и температуре подложки

На всех спектрах пропускания и отражения в длинноволновой области (вне области собственного поглощения) наблюдаются интерференционные картины. Это является прямым свидетельством того, что полученные пленки имеют оптически гладкую поверхность, однородные по толщине, обладают резкой и четкой границей раздела с подложкой. Край поглощения, где происходит резкий спад пропускания и рост поглощения, четко выражен для всех образцов. Его положение сильно зависит от параметров осаждения [10]–[12], [14]. При низкой температуре подложки (до 200 °C) край поглощения сдвинут в сторону больших энергий (голубое смещение), величина пропускания в области прозрачности снижена, интерференционная картина менее выражена. Это результат формирования мелкозернистой или нанокристаллической структуры с большим количеством дефектов и границ зерен [12].

При использовании высокой температуры подложки (300 °C) край поглощения сдвигается в сторону больших длин волн (красное смещение), пропускание в прозрачной области возрастает, интерференционная картина становится более четкой и высококонтрастной с большим количеством осцилляций. Высокая температура обеспечивает достаточную по-

верхностную подвижность адсорбированных атомов, что приводит к увеличению размера зерен, улучшению кристаллического качества и релаксации напряжений [11]. Пленки становятся более плотными, гладкими и однородными, что и отражается в спектрах.

Использование лазеров с длиной волны $\lambda = 600$ и 1064 нм (рисунок 2, 3) позволяет наблюдать на спектрах хорошо выраженную интерференционную картину с высоким контрастом между максимумами и минимумами. Это указывает на формирование гладких, плотных и однородных пленок. Пленки, полученные с использованием этой длины волны, обладают наилучшими оптическими свойствами, что связано с более эффективной и контролируемой абляцией мишени, приводящей к образованию плазмы с мелкодисперсными, высокоэнергичными частицами [19]. При использовании длины волны лазера 1200 нм (рисунок 2, 3) интерференционная картина выражена слабее, особенно при низких температурах (образцы № 7, 8, контраст между пиками и впадинами низкий). Это является признаком повышенной шероховатости поверхности и/или неоднородности толщины пленки. Такая морфология типична для режима абляции при применении ИК-лазеров, когда может происходить выброс крупных микрокапель и кластеров материала мишени [19].

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) полученных пленок CdTe была оценена с помощью зависимости $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ для коэффициента собственного поглощения света от энергии фотонов, где A – константа, $h\nu$ – энергия фотона. Коэффициент оптического поглощения α рассчитывался с использованием формулы (1) на основе спектров пропускания и отражения [20]. Путем экстраполяции линейного участка графика зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ к оси энергии фотонов, согласно методу Тауца, и была определена ширина запрещенной зоны (рисунок 4) [10]. Ход зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для других образцов не отличался от представленного на рисунке 4.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1-R}{T}, \quad (1)$$

где α – коэффициент оптического поглощения, d – толщина пленки, R и T – коэффициенты отражения и пропускания, соответственно.

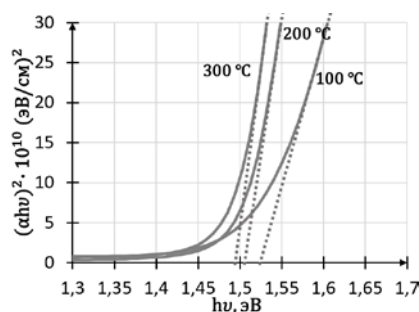


Рисунок 4 – Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для определения ширины запрещенной зоны ($\lambda = 1200$ нм)

Из представленных в таблице 3 результатов видно, что ширина запрещенной зоны с увеличением температуры подложки от 100 до 300 °C монотонно уменьшается для всех используемых значений длин волн, что согласуется с данными работ [11], [12]. При низких температурах, из-за малого размера зерен, может иметь место квантово-размерный эффект, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны [19]. С ростом температуры подложки размер зерен увеличивается, и этот эффект исчезает. Пленки, выращенные на более холодной подложке, имеют высокую плотность дефектов (вакансии, межузельные атомы) и внутренних механических напряжений из-за разницы термических коэффициентов расширения подложки и пленки. Дефекты создают дополнительные состояния в запрещенной зоне, а напряжения искажают кристаллическую решетку, повышая значение ширины запрещенной зоны [11], [12]. Высокая температура обеспечивает достаточную подвижность адсорбированных атомов для построения правильной кристаллической решетки. Пленка переходит из аморфного или нанокристаллического состояния в поликристаллическое с крупными зернами, что и приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны [12], [13].

Таблица 3 – Значения ширины запрещенной зоны тонких пленок CdTe, полученных ИЛО-методом, в зависимости от длины волны лазера и температуры подложки (в скобках указан номер образца)

Длина волны лазера, нм	Температура подложки, °C		
	100	200	300
600	1,52 эВ (№ 1)	1,50 эВ (№ 2)	1,49 эВ (№ 3)
1064	1,48 эВ (№ 4)	1,47 эВ (№ 5)	1,46 эВ (№ 6)
1200	1,53 эВ (№ 7)	1,51 эВ (№ 8)	1,49 эВ (№ 9)

Изменение длины волны лазерного излучения от 600 до 1200 нм приводит сначала к уменьшению значения E_g , а затем к его увеличению независимо от температуры подложки. Это, вероятно, связано с тем, что использование разных лазеров приводит к получению пленок с разной морфологией поверхности [19]. Особое значение следует уделять эффекту разбрызгивания, характерного для пленок, полученных методом ИЛО, и формированию капельных дефектов на поверхности пленок [10]. Как отмечалось выше, тонкие пленки CdTe, полученные при длине волны лазера 1064 нм, обладают лучшей морфологией поверхности по сравнению с другими образцами и характеризуются, как видно из таблицы 3, наименьшей величиной оптической ширины запрещенной зоны. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны для осажденных пленок CdTe в данной работе хорошо согласуются с данными других публикаций (1,4–1,5 эВ) [10]–[13].

Выводы. Методом импульсного лазерного осаждения на стеклянных подложках были получены тонкие пленки CdTe при различной температуре подложки и длине волны лазерного излучения. Анализ данных атомно-силовой микроскопии и оптической спектроскопии показал влияние технологических условий осаждения на морфологию поверхности, параметры шероховатости и оптические характеристики исследуемых образцов. Установлено, что высокие температуры и длина волны лазерного излучения 1064 нм способствуют формированию лучшей морфологии поверхности с наименьшей степенью шероховатости тонких пленок CdTe. Показано, что ширина запрещенной зоны, с ростом температуры подложки, монотонно уменьшается для всех исследуемых образцов. Тонкие пленки CdTe, полученные импульсным лазерным осаждением при температуре подложки 300 °C и длине волны лазерного излучения 1064 нм, обладают наиболее оптимальными физическими характеристиками для дальнейшего их использования в тонкопленочных солнечных элементах и фотоприемниках.

Благодарность. Исследования выполнены при поддержке БРФФИ (грант № T21APMG-005), ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» и Комитета науки МОНКС Республики Армения (грант № 21Sc-RBSCST-2B005).

Литература

1. Sinha, T. A review on the improvement in performance of CdTe/CdS thin-film solar cells through optimization of structural parameters / T. Sinha, D. Lilhare, A. Khare // J. Mater. Sci. – 2019. – Vol. 54. – P. 12189–12205.
2. Подлипов, В. В. Структурные и оптические характеристики тонких пленок CdTe в видимом и инфракрасном диапазонах / В. В. Подлипов, Д. А. Быков, Д. В. Нестеренко // Компьютерная оптика. – 2022. – Т. 46, № 3. – С. 415–421.
3. Bibin, J. Comprehensive Review on CdTe crystals: Growth, Properties, and Photovoltaic Application / J. Bibin, S. Varadharajaperumal // Turk. J. Elec. Eng. & Comp. Sci. – 2022. – № 2. – P. 180–196.
4. Рост, структура и морфология поверхности эпитаксиальных пленок CdTe / И. Р. Нуриев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, № 1. – С. 36–39.
5. Фотоэлектрические свойства гетероперехода (p)InSb-(n)CdTe / Л. А. Матевосян [и др.] // Успехи прикладной физики. – 2014. – Т. 2, № 4. – С. 403–406.
6. Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells / A. Salavei [et al.] // Thin Solid Films. – 2013. – № 535. – P. 257–260.
7. Romeo, A. CdTe-Based Thin Film Solar Cells: Past, Present and Future / A. Romeo, A. E. Artagiani // Energies. – 2021. – Vol. 14, is. 6. – P. 1684–1708.
8. Dipmala, P. S. Electrodeposition and Characterization of CdTe thin films for photovoltaic applications / P. S. Dipmala, B. C. Nandu // Materialstoday : Proceedings. – 2021. – № 42. – P. 1647–1650.

9. Potential Pulse ALD for Room Temperature Fabrication of Stoichiometric CdTe Nanofilms / X. Zhang [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166. – P. 1–9.
10. CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target: Effect of substrate temperature / F. de Moure-Flores [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol. 386. – P. 27–31.
11. Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdTe thin films at higher FTO substrate temperature and in Ar + O₂ atmosphere / C. Ding [et al.] // *Materials Science and Engineering B*. – 2013. – Vol. 178, № 11. – P. 801–806.
12. Studies on CdTe films deposited by pulsed laser deposition technique / B. Ghosh [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – № 407. – P. 4214–4220.
13. Effects of the substrate temperature on the properties of CdTe thin films deposited by pulsed laser deposition / P. Hu [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – № 213. – P. 84–89.
14. Effect of pulse bias voltages on performance of CdTe thin film solar cells prepared by pulsed laser deposition / D. Wang [et al.] // *Solar Energy*. – 2021. – № 213. – P. 118–125.
15. Keitoku, S. Preparation of CdS/CdTe solar cell by laser ablation / S. Keitoku, H. Ezumi // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1994. – № 35. – P. 299–303.
16. Элементный и фазовый состав пленок теллурида кадмия, полученных методом лазерно-импульсного осаждения / П. В. Шевчик [и др.] // *Молодёжь в науке 2024: XXI Международная научная конференция, Минск, 29–31 октября 2024 г. / НАН Беларуси*. – Минск, 2024. – С. 419–421.
17. Исследование тонких пленок CdTe с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии / П. В. Шевчик [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. XI Международной научной конференции, Минск, 19–23 мая 2025 г. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: В. М. Федосюк (пред.) [и др.]*. – Минск, 2025. – С. 274–277.
18. Влияние технологических условий на кристаллическую структура тонких пленок CdTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения / П. В. Шевчик [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. XI Международной научной конференции, Минск, 19–23 мая 2025 г. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: В. М. Федосюк (пред.) [и др.]*. – Минск, 2025. – С. 278–281.
19. Chrisey, D. B. Pulsed Laser Deposition of Thin Films / D. B. Chrisey, G. K. Hubler (eds.). – Wiley, New York, 1994. – 605 p.
20. Peter, Y. Yu. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties / Y. Yu Peter, M. Cardona. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. – IV, 793 p.

¹Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению

²Институт радиофизики и электроники
НАН Армении

Поступила в редакцию 17.09.2025