

03,13

Особенности оптических и электрических свойств поликристаллических пленок CdTe, изготовленных методом термического испарения

© В.В. Брус¹, М.Н. Солован¹, Э.В. Майструк¹, И.П. Козьярский¹, П.Д. Марьянчук¹, К.С. Ульяницкий¹, J. Rappich²

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Черновцы, Украина

²Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germany

E-mail: m.solovan@chnu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 16 января 2014 г.
В окончательной редакции 16 апреля 2014 г.)

Представлены результаты исследований физических свойств тонких пленок CdTe, полученных методом термического испарения. Определены оптические константы и ширина запрещенной зоны исследуемых пленок ($E_g = 1.46$ eV). На основании исследования оптических свойств и спектра комбинационного рассеяния пленок установлено, что они обладают высоким структурным совершенством. Определена энергия активации проводимости пленок CdTe $E_a = 0.039$ eV. Измеренные спектральные зависимости импеданса тонких пленок CdTe характерны для неоднородной среды с двумя постоянными времени: $\tau_{gb} = R_{gb}C_{gb} = 1/\omega_{gb} = 1.62 \cdot 10^{-3}$ s и $\tau_g = R_gC_g = 1/\omega_g = 9.1 \cdot 10^{-7}$ s для границ зерен и кристаллитов соответственно.

1. Введение

Теллурид кадмия (CdTe) является одним из наиболее перспективных материалов для производства солнечных элементов ввиду его высокого коэффициента поглощения ($> 10^5$ cm⁻¹) и оптимальной ширины запрещенной зоны (1.5 eV). В настоящее время разработано около десятка методов изготовления тонких пленок CdTe [1–3].

Пленки CdTe уже давно успешно используются для создания солнечных элементов на основе гетероструктур. Повышение эффективности таких солнечных элементов напрямую связано с повышением качества исходных материалов для создания гетероструктур, а также с пониманием их физических свойств.

В литературе представлено много работ по исследованию оптических и электрических свойств пленок CdTe [2–11]. Однако результатов комплексных экспериментальных исследований спектральных зависимостей основных оптических констант представлено мало. Также существует мало данных об электрических свойствах при постоянном и переменном токе качественных пленок CdTe, полученных методом термического испарения — одним из наиболее дешевых. Поэтому наши исследования имеют большое значение для дальнейшей разработки высокоэффективных приборов на основе гетеропереходов для электроники и солнечной энергетики [12–14].

2. Эксперимент

Напыление пленок CdTe проводилось на предварительно очищенные подложки из стекла размером

24 × 24 × 0.15 mm в вакуумной установке УВН-70 с помощью термического испарения из вольфрамового тигля в квазизамкнутом объеме. В качестве материала для получения пленок использовались кристаллы CdTe *p*-типа проводимости, выращенные методом Бриджмена при малых давлениях паров кадмия ($P_{Cd} = 0.02$ atm). Значения удельной электропроводности и концентрации носителей заряда кристаллов при комнатной температуре (295 K) составили $\sigma = 8.9 \cdot 10^{-2}$ Ω⁻¹ · cm⁻¹ и $p = 7.2 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ соответственно.

Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Процесс напыления длился ~ 10 min при температуре подложек 570 K.

Образцы для измерения электрического сопротивления имели два токовых омических контакта, которые создавались с помощью маски напылением молибдена. Для создания омических контактов к пленке *p*-CdTe контактная площадка бомбардировалась ионами аргона [15] в вакуумной камере для формирования *p*⁺-области в результате образования вакансий кадмия. После обработки поверхности на нее наносился слой молибдена методом магнетронного распыления при температуре подложки ~ 400 K [15].

Измерения зависимости сопротивления от температуры проводились в интервале температур $T = 300$ –420 K. Поскольку в процессе измерения температурных зависимостей возможно изменение параметров пленки вследствие необратимых процессов, исследования проводились как при повышении температуры, так и при ее понижении.

Измерение спектральной зависимости импеданса исследуемых пленок проводилось с помощью анализатора

ра импеданса COMPACTSTAT.e: Portable Electrochemical Interface & Impedance Analyser (IVIUM Technologies).

Спектры пропускания тонких пленок получены с помощью спектрофотометра СФ-2000. Экспериментальные кривые измерялись в области длин волн 200–1100 nm с шагом 1 nm.

Спектры рамановского рассеяния измерялись на рамановском микроскопе LabRAM на длине волны лазерного излучения 632.82 nm.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства. На рис. 1 приведен типичный спектр рамановского рассеяния для образцов CdTe с включениями кластеров Te. В спектре отчетливо видны моды A_1 (115 cm^{-1}) и E (137 cm^{-1}) теллура, а также слабые моды LO первого порядка теллурида кадмия (159 cm^{-1}) и 2LO второго порядка CdTe (324 cm^{-1}). Положение пиков хорошо согласуется с результатами работ [16,17]. Пик 260 cm^{-1} обусловлен колебаниями избыточных атомов теллура [18]. Наличие избыточных атомов теллура обусловлено формированием вакансий кадмия за счет использования низкоомного базового материала p -типа проводимости для получения пленок. Наличие отчетливых пиков свидетельствует о высоком структурном совершенстве пленок. Такие пленки могут быть монокристаллическими или поликристаллическими с большими кристаллитами.

3.2. Оптические свойства. На рис. 2 представлен спектр пропускания пленок CdTe. Видны периодические пики и впадины, обусловленные интерференционными явлениями, что также свидетельствует о высоком структурном совершенстве тонких пленок.

Оптические свойства тонких пленок (показатель преломления $n(\lambda)$, коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$, коэффициент экстинкции $k(\lambda)$) и толщину d можно определить по спектру пропускания с интерференционными

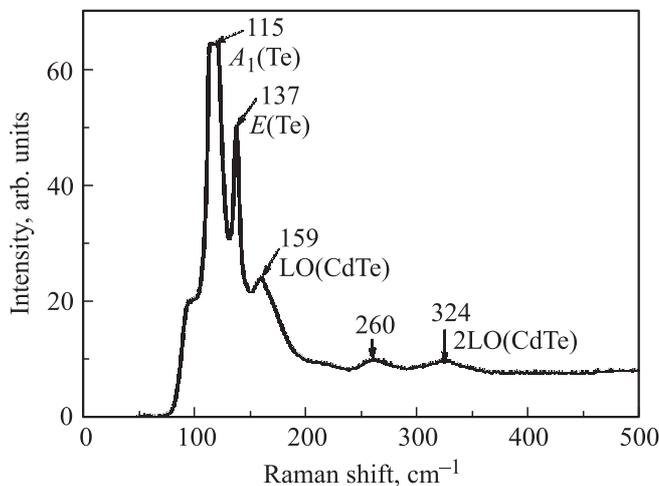


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния тонких пленок CdTe.

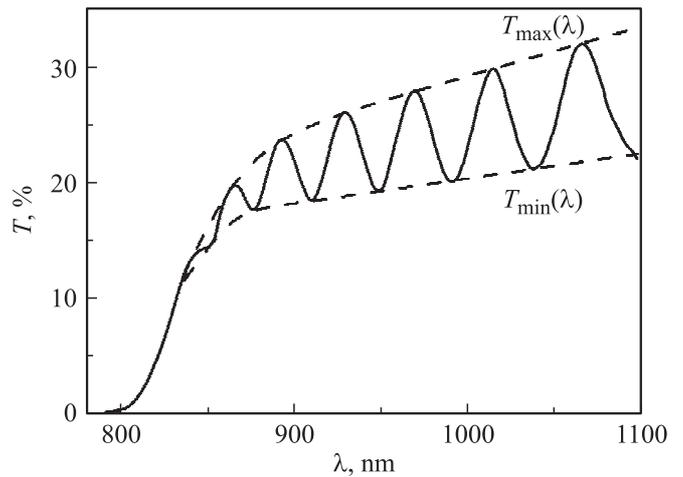


Рис. 2. Спектр пропускания тонкой пленки CdTe, напыленной на стеклянную подложку, с конвертными кривыми для интерференционных максимумов $T_{\max}(\lambda)$ и минимумов $T_{\min}(\lambda)$.

эффектами, используя конвертный метод [19–22]. Данный метод можно использовать при условии слабого поглощения тонкой пленкой и полной прозрачности подложки, толщина которой намного больше толщины пленки. Такие условия соблюдаются в настоящей работе.

Конвертные кривые $T_{\max}(\lambda)$ и $T_{\min}(\lambda)$ являются основой конвертного метода. Они получаются с помощью параболической экстраполяции экспериментально определенных точек, которые соответствуют положению интерференционных максимумов и минимумов на спектрах пропускания (рис. 2).

Получив конвертные кривые, можно определить зависимость показателя преломления от длины волны $n(\lambda)$ исследуемых тонких пленок с помощью уравнения

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2n_s(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max}T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{2n_s(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max}T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2 - n_s^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где T_{\max} и T_{\min} — функции длины волны λ , n_s — показатель преломления подложки, который определяется следующим выражением:

$$n_s = \frac{1}{T_s} - \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}, \quad (2)$$

где T_s — пропускание подложки, которое практически постоянно в области прозрачности.

Для использованных стеклянных подложек $T_s = 0.91$, поэтому из уравнения (2) получаем, что $n_s = 1.554$.

Следует отметить, что уравнение (1) можно использовать только в пределах зоны интерференции. За предела-

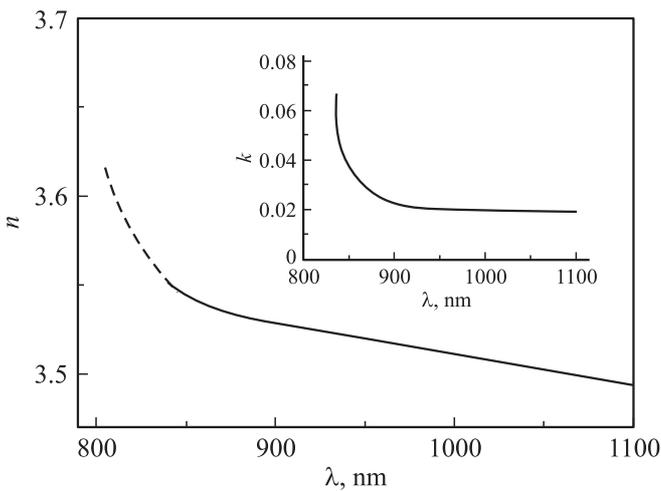


Рис. 3. Показатель преломления тонких пленок CdTe в зависимости от длины волны. На вставке — зависимость коэффициента экстинкции от длины волны для этих же пленок.

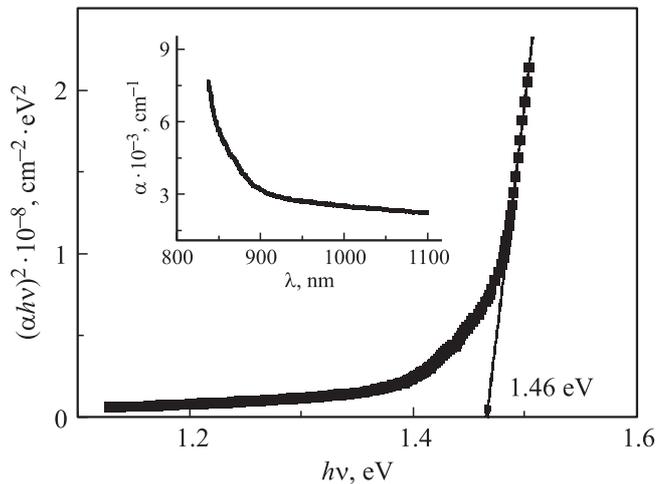


Рис. 4. Зависимость $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для тонких пленок CdTe. На вставке — спектр поглощения тонких пленок CdTe.

ми этой области показатель преломления можно определять путем экстраполяции рассчитанных данных [20].

Как видно из рис. 3, значения показателя преломления $n(\lambda)$ пленок CdTe, рассчитанные по уравнению (1), уменьшаются по мере увеличения длины волны. Резкий рост показателя преломления на длинах волн $\lambda < 850$ nm обусловлен уменьшением пропускания вблизи края собственного поглощения тонких пленок теллурида кадмия.

Для определения толщины исследуемых пленок можно использовать уравнение

$$d = \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}, \quad (3)$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн, которые соответствуют соседним экстремальным точкам на спектре пропускания, $A = 1$ для двух соседних экстремумов одного

типа (max–max, min–min) и $A = 0.5$ для двух соседних экстремумов противоположного типа (max–min, min–max). Среднее значение толщины пленки CdTe, рассчитанное по уравнению (3), для всех комбинаций экстремальных точек составляет $3.585 \mu\text{m}$.

Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ пленок CdTe может быть рассчитан с помощью уравнения

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n-1)(n-n_s)(\sqrt{T_{\max}/T_{\min}} + 1)}{(n+1)(n+n_s)(\sqrt{T_{\max}/T_{\min}} - 1)} \right], \quad (4)$$

где n, T_{\max}, T_{\min} — функции длины волны λ .

Показатель поглощения $\alpha(\lambda)$ изображен на вставке к рис. 4. Из рисунка видно резкое увеличение коэффициента поглощения вблизи области края собственного поглощения, а также плавное уменьшение значения показателя поглощения при увеличении длины волны.

Коэффициент экстинкции можно легко определить, используя уравнения $k(\lambda) = \lambda\alpha(\lambda)/4\pi$. Коэффициент экстинкции также резко возрастает вблизи области края собственного поглощения исследуемых пленок (вставка на рис. 3). Но в области прозрачности ($\lambda > 900$ nm) он практически не изменяется.

Конвертный метод можно использовать только в пределах области прозрачности тонкой пленки. В области длин волн возле края собственного поглощения пленок CdTe справедливы следующие условия: сильное поглощение в материале пленок, полностью прозрачная подложка и $n^2 \gg k^2$. Исходя из изложенного выше можно сделать вывод, что коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ (в области сильного поглощения материалом пленок CdTe) можно определить с помощью уравнения [23]

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_{12})}{T} \right], \quad (5)$$

где T, R_1, R_{12}, R_2 — функции длины волны λ, T — коэффициент пропускания, $R_1 = \left(\frac{n(\lambda)-1}{n(\lambda)+1} \right)^2, R_{12} = \left(\frac{n_s-n(\lambda)}{n_s+n(\lambda)} \right)^2$

и $R_2 = \left(\frac{1-n_s}{1+n_s} \right)^2$ — коэффициенты отражения от границ воздух–пленка, пленка — подложка и подложка–воздух соответственно.

Нами установлено, что коэффициент поглощения пленки CdTe в области собственного поглощения хорошо описывается следующей зависимостью:

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (6)$$

где A — некоторый коэффициент, значение которого зависит от эффективных масс носителей заряда. Такая зависимость $\alpha(hv)$ свидетельствует о том, что материал пленки CdTe, напыленной методом термического испарения, является прямозонным полупроводником. Определена ширина запрещенной зоны тонкой пленки CdTe ($E_g = 1.46$ eV) путем экстраполяции линейного участка зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ до пересечения с осью энергии hv (рис. 4).

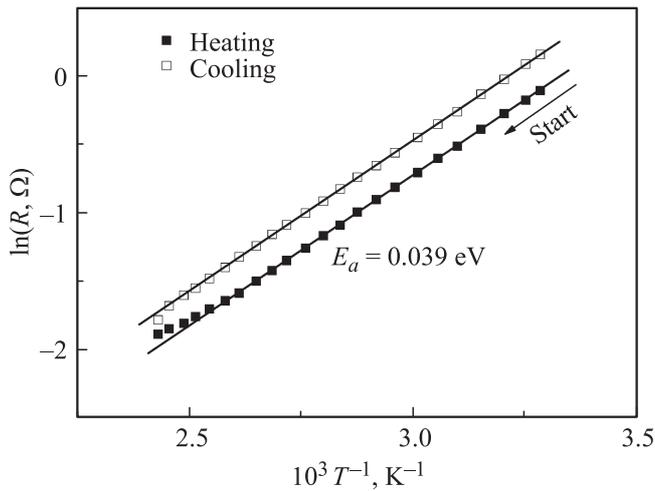


Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления пленок CdTe при их нагревании и охлаждении.

3.3. Электрические свойства. Температурная зависимость сопротивления свеженапыленной пленки CdTe при двух направлениях изменения температуры приведена на рис. 5. Видно, что в результате процесса нагревания в пленках происходят изменения, которые приводят к увеличению их сопротивления. Энергия активации, определенная по прямолинейным участкам полученных экспериментальных зависимостей $R = f(T)$ для пленки CdTe, составляет 0.039 eV, что хорошо согласуется с глубиной залегания акцепторных уровней, образованных вакансиями кадмия ($E_v + 0.05$ eV) [24,25]. Наличие последних подтверждается избытком теллура, который наблюдается в спектрах рамановского рассеяния (рис. 1).

Следует отметить, что энергия активации не изменилась вследствие нагрева, увеличилось только сопротивление пленки. Увеличение сопротивления обусловлено уменьшением количества вакансий кадмия в результате отжига пленки во время измерения.

3.4. Импеданс-спектроскопия. Спектральные зависимости действительной Z' и мнимой Z'' частей импеданса исследуемой пленки изображены на рис. 6 и 7 соответственно.

Измеренные спектральные зависимости импеданса (две ступени и два минимума на зависимостях для Z' и Z'' соответственно) тонкой пленки CdTe характерны для неоднородной среды с двумя постоянными времени, которое моделируется в рамках эквивалентной схемы, изображенной на вставке к рис. 6 [26,27]. Участки $R_g C_g$ и $R_{gb} C_{gb}$ количественно учитывают влияние последовательно соединенных кристаллитов и границ зерен на условия токопереноса через исследуемую тонкую пленку. Влияние границ зерен доминирует в низкочастотной области, а влияние кристаллитов — в высокочастотной [27]. Учитывая выбранную эквивалентную схему (вставка на рис. 6), спектральную зависимость измеренного импеданса Z можно количественно описать

с помощью следующего выражения [26,27]:

$$Z = \left[\frac{R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2 R_{gb}^2} + \frac{R_g}{1 + \omega^2 C_g^2 R_g^2} \right] - i \left[\frac{\omega C_{gb} R_{gb}^2}{1 + \omega^2 C_{gb}^2 R_{gb}^2} + \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + \omega^2 C_g^2 R_g^2} \right] = Z' + iZ'' \quad (7)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота переменного сигнала малой амплитуды (10 mV), R_{gb} и R_g — сопротивления границ зерен и кристаллитов соответственно, C_{gb} и C_g — емкости границ зерен и кристаллитов соответственно.

С помощью выражения (7) можно показать, что значения сопротивлений R_{gb} и R_g определяются путем экстраполяции соответствующих горизонтальных участков спектральной зависимости Z' либо находятся из соответствующих экстремальных значений спектральной зависимости Z'' , как показано на рис. 6

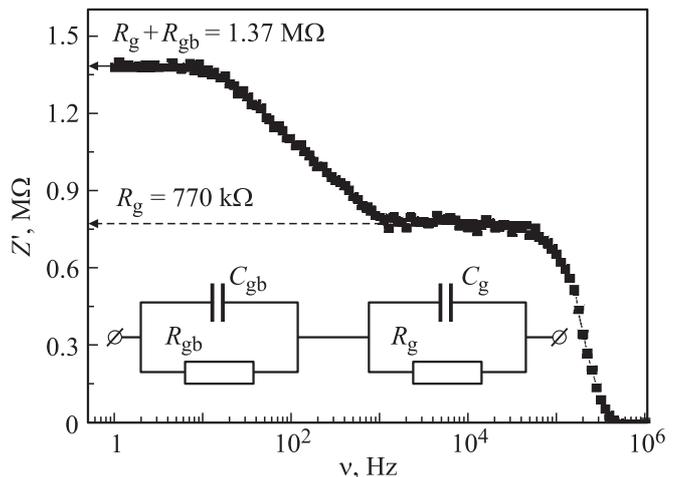


Рис. 6. Спектральная зависимость действительной части измеренного импеданса Z' тонкой пленки CdTe.

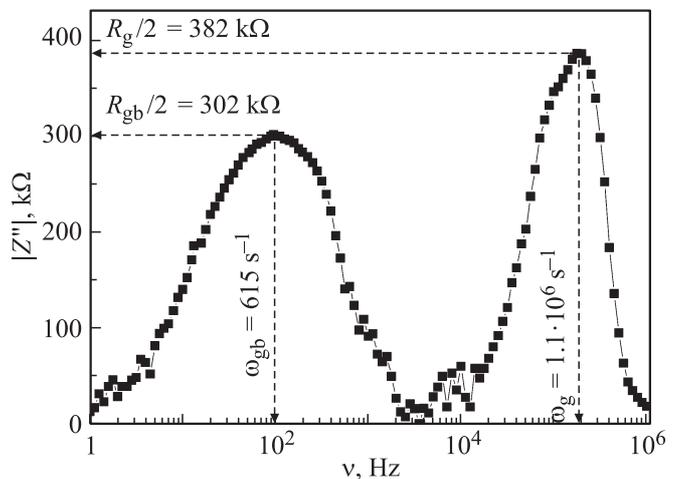


Рис. 7. Спектральная зависимость модуля мнимой части измеренного импеданса Z'' тонкой пленки CdTe.

и 7 соответственно [28–30]. Положения минимумов спектральной зависимости мнимой части импеданса Z'' (рис. 7) определяют постоянные времена для соответствующего звена эквивалентной схемы, а значит, и для электрической компоненты материала тонкой пленки CdTe [28]: постоянная времени границ зерен $\tau_{gb} = R_{gb}C_{gb} = 1/\omega_{gb} = 1.62 \cdot 10^{-3}$ s; постоянная времени кристаллитов $\tau_g = R_gC_g = 1/\omega_g = 9.1 \cdot 10^{-7}$ s. Отсюда можно легко определить значения емкостей $C_{gb} = 2.68 \cdot 10^{-9}$ F и $C_g = 1.18 \cdot 10^{-12}$ F.

4. Заключение

На стеклянных подложках методом термического испарения порошка кристаллов p -CdTe получены тонкие пленки CdTe.

Исследование рамановского спектра пленок показывает наличие четких пиков, которые свидетельствуют о высоком структурном совершенстве пленок, а также показывают наличие избыточных атомов теллура в пленках. Наличие избыточных атомов теллура, возможно, обусловлено формированием вакансий кадмия в низкоомном базовом материале p -типа проводимости, который использовался для получения пленок.

С помощью конвертного метода определены оптические константы тонких пленок CdTe (показатель преломления $n(\lambda)$, коэффициенты поглощения $\alpha(\lambda)$ и экстинкции $k(\lambda)$) в зависимости от длины волны, а также ширина запрещенной зоны исследуемых пленок: $E_g = 1.46$ eV.

Измерена зависимость сопротивления исследуемых пленок от температуры $R = f(T)$. Определена энергия активации 0.039 eV для пленок CdTe в интервале температур $300 < T < 420$ K, которая хорошо согласуется с глубиной залегания акцепторных уровней, образованных вакансиями кадмия ($E_v + 0.05$ eV).

Измеренные спектральные зависимости импеданса тонкой пленки CdTe характерны для неоднородной среды с двумя постоянными времени ($\tau_{gb} = R_{gb}C_{gb} = 1/\omega_{gb} = 1.62 \cdot 10^{-3}$ s и $\tau_g = R_gC_g = 1/\omega_g = 9.1 \cdot 10^{-7}$ s), которые количественно учитывают влияние последовательно соединенных границ зерен и кристаллитов соответственно на условия токопереноса через исследуемую тонкую пленку.

Список литературы

- [1] T.L. Chu, S.S. Chu. Solid State Electron. **38**, 533 (1995).
- [2] S. Chandra, S. Tripura Sundari, G. Raghavan, A.K. Tyagi. J. Phys. D **36**, 2121 (2003).
- [3] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh, L.L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2877 (1995).
- [4] G.K. Padam, G.L. Malhotra. Mater. Res. Bull. **24**, 595 (1989).
- [5] A. Gupta, V. Parikh, A.D. Compaan. Solar Energy Mater. Solar Cells **90**, 2263 (2006).
- [6] T.M. Razykov, G. Contreras-Puente, G.C. Chornokur, M. Dybje, Yu. Emirov, B. Ergashev, C.S. Ferekides, A. Hubbimov, B. Ikramov, K.M. Kouchkarov, X. Mathew, D. Morel, S. Ostapenko, E. Sanchez-Meza, E. Stefanakos, H.M. Upadhyaya, O. Vigil-Galan, Yu.V. Vorobiev. Solar Energy **83**, 90 (2009).
- [7] S. Sivananthan, X. Chu, J. Reno, J.P. Faurie. J. Appl. Phys. **60**, 1359 (1986).
- [8] M.C. Nuss, D.W. Kisker, P.R. Smith, T.E. Harvey. Appl. Phys. Lett. **54**, 57 (1989).
- [9] X. Mathew, P.J. Sebastian. Solar Energy Mater. Solar Cells **59**, 85 (1999).
- [10] D. Lincot, A. Kampmann, B. Mokili, J. Vedel, R. Cortes, M. Froment. Appl. Phys. Lett. **67**, 2355 (1995).
- [11] I. Spinulescu-Carnaru. Phys. Status Solidi B **15**, 761 (1966).
- [12] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. ФТП **47**, 1185 (2013).
- [13] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. ФТП **48**, 232 (2014).
- [14] V.V. Brus. Solar Energy **86**, 1600 (2012).
- [15] J.P. Punpon. Solid State Electron. **28**, 689 (1985).
- [16] S. Jimenez-Sandoval. Microelectron. J. **31**, 419 (2000).
- [17] M.M. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, M.I. Iashchuk, J. Rappich, N. Nickel, S.L. Abashin. Semicond. Sci. Technol. In press.
- [18] R. Ochoa-Landirn, O. Vigil-Galan, Y.V. Vorobiev, R. Ramirrez-Bon. Solar Energy **83**, 134 (2009).
- [19] R. Swanepoel. J. Phys. E **16**, 1214 (1983).
- [20] J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A.L. Ortiz, F. Guiberteau. Appl. Surf. Sci. **252**, 6013 (2006).
- [21] S. Ilcan, M. Gaglar, Y. Gaglar. Mater. Sci. Pol. **25**, 709 (2007).
- [22] В.В. Брус, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук. ЖТФ **82**, 8, 110 (2012).
- [23] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.
- [24] K. Zanio. Semiconductors and semimetals. Academic Press, NY (1978).
- [25] V.V. Brus, M.I. Iashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytsky. Semicond. Sci. Technol. **26**, 125 006 (2011).
- [26] M.B. Ortuno-Lopez, J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez. J. Phys. Chem. Solids **63**, 665 (2002).
- [27] A. Azan, A.S. Ahmed, M. Charman, A.H. Naqvi. J. Appl. Phys. **108**, 094 329 (2010).
- [28] В.В. Брус. ФТП **46**, 135 (2012).
- [29] V.V. Brus. Semicond. Sci. Technol. **27**, 035 024 (2012).
- [30] V.V. Brus. Semicond. Sci. Technol. **28**, 025 013 (2013).