

13,03

Сравнительный анализ толщины и электрической проводимости тонких халькогенидных полупроводниковых пленок

© В.В. Даньшина, Л.Ф. Калистратова

Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

E-mail: danshina_v@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2016 г.)

Проведено рентгенографическое исследование структуры и толщины полупроводниковых пленок халькогенидов цинка и кадмия. Показано, что толщина пленок соизмерима с глубиной половинного слоя ослабления рентгеновских лучей. При нагревании в атмосфере водорода электрическая проводимость пленок увеличивается, а при нагревании в оксиде углерода уменьшается. Получена противоположная тенденция в соотношении величин электрической проводимости и ширины запрещенной зоны исходной и окисленной поверхностей пленок.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43970.174

1. Введение

Полупроводниковые пленки имеют широкое применение в области радиотехнической аппаратуры: в оптоэлектронных устройствах записи информации, для создания светодиодов с синим излучением, полупроводниковых лазеров, солнечных батарей и элементов систем лазерного телевидения. Параметры и характеристики приборов измерительной техники (например, термоэлектрических измерительных устройств) улучшаются после нанесения пленки на поверхности преобразователей. Поэтому при изготовлении пленочных преобразователей большое значение имеет технология получения как пленок с исходным составом, так и пленок определенной толщины. Пленки наносятся разными способами: термическим испарением в вакууме, катодным распылением, электронно-лучевым испарением, мгновенным (взрывным) испарением, химическим и электролитическим осаждением и др. Пленки халькогенидных полупроводников получают преимущественно первыми тремя способами [1].

Халькогениды цинка и особенно кадмия нашли широкомасштабное наземное применение в тонкопленочных солнечных элементах (СЭ) [2,3] благодаря максимальному среди полупроводниковых материалов теоретическому коэффициенту полезного действия (свыше 29% для CdTe и 17% для CdSe). Считается, что это обусловлено большими значениями ширины запрещенной зоны (свыше 1 eV), оптимальными для фотоэлектрического преобразования солнечного излучения в наземных условиях. При эксплуатации пленочных СЭ на основе халькогенидов кадмия в наземных условиях на их поверхности происходит адсорбция газов — компонентов воздуха. В результате этого могут измениться рабочие характеристики СЭ. Поэтому всегда актуальными являются исследования как электрофизических свойств тонких полупроводниковых пленок, так и влияния адсорбированных газов на эти свойства.

Цель настоящей работы заключается в анализе влияния теплового воздействия и воздействия газовой среды при различных давлениях на электрическую проводимость тонких халькогенидных пленок кадмия и цинка.

2. Объекты и методика эксперимента

Полупроводниковые пленки халькогенидов цинка (ZnSe, ZnTe) и кадмия (CdSe, CdTe) были получены в установке вакуумного поста ВУП-4К в режиме динамического вакуума при давлении 0.133 мПа с помощью термического испарения при температуре конденсации 298 К предварительно очищенных поликристаллических образцов ($T = 653$ К) на подложки двух типов (керамика и германий) без дополнительного подогрева подложек. При нагревании халькогениды цинка и кадмия могут разделяться на отдельные компоненты, которые испаряются с разными скоростями. Поэтому очень важно контролировать состав и толщину данных пленочных покрытий.

Аттестация пленочных образцов проводилась на основе расшифровки рентгенограмм, полученных от исследуемых образцов на рентгеновской установке ДРОН-3 в Си-фильтрованном излучении в области углов дифракции $2\theta = 10-90^\circ$. Расчет параметров кристаллической решетки фазовых составляющих производился по стандартным формулам анализа структуры рентгенографическим методом [4].

Толщина полупроводниковых пленок оценивалась по трем разным методикам: по глубине проникновения световых лучей в интерферометре марки ИЗК-452 (метод 1); исходя из условий напыления (метод 2) по формуле

$$d = \frac{m \sin \varphi}{4\pi R^2 \rho}, \quad (1)$$

где m — масса образца, φ — угол испарения, R — расстояние от испарителя до подложки, ρ — табличная

плотность соединения. Метод 3 заключался в расчете глубины половинного слоя ослабления рентгеновских лучей по формуле, представленной в [2]:

$$t = \frac{0.69 \sin \theta}{2\mu}, \quad (2)$$

где θ — угол дифракции, μ — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей веществом, вычисляемый на основе массовых коэффициентов поглощения компонентов соединения и его плотности,

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i. \quad (3)$$

При расчетах по формуле (3) использовались значения рентгеновской плотности вещества, вычисляемые на основе знаний о параметрах кристаллической ячейки:

$$\rho = \frac{nM}{kV_0N_A}, \quad (4)$$

где M — молярная масса соединения, n — число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, k — одинаковое число атомов в химической формуле соединения, V_0 — объем элементарной ячейки, N_A — число Авогадро.

Электрическая проводимость пленок измерялась двухзондовым методом на постоянном токе в вакууме и в атмосфере газовых сред: водорода (H_2) и оксида углерода (II) (CO). Перед измерениями образцы вакуумировались при давлении ~ 0.13 мПа и температуре 643 К. Длительность отжига и эксперимента при каждой температуре определялась по получению постоянных значений поверхностной проводимости. Относительные погрешности вычисления параметров кристаллической ячейки составляют 2%, температуры — 5%, электрической проводимости — 2%.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Анализ обработки рентгенограмм показал, что для всех соединений получено хорошее согласие экспериментальных и табличных межплоскостных расстояний d/n . В качестве примера для пленки CdSe представлена штрих-диаграмма с индексами отражающих

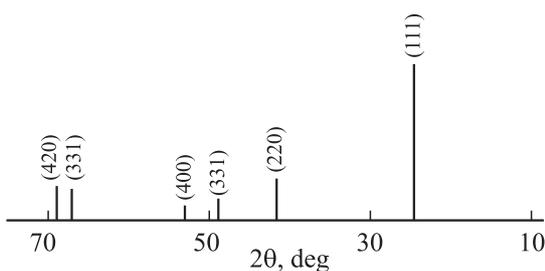


Рис. 1. Штрих-диаграмма пленки CdSe.

Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний d/n для пленки CdSe

| № п/п | 2θ | θ | $(d/n)_{\text{exp}}$, nm | Табличные значения | |
|----------|-----------|----------|------------------------------|--------------------|-------|
| | | | | d/n , nm | hkl |
| 1 | 25°35' | 12°47' | 0.348 | 0.349 | (111) |
| 2 | 42°10' | 21°05' | 0.214 | 0.214 | (220) |
| 3 | 49°50' | 24°55' | 0.183 | 0.182 | (311) |
| 4 | 52°40' | 26°20' | 0.174 | 0.175 | (400) |
| 5 | 67°50' | 33°55' | 0.138 | 0.139 | (331) |
| 6 | 69°20' | 34°40' | 0.135 | 0.135 | (420) |

Таблица 2. Плотность и толщина пленок

| Пленка | ρ_{tabl} , g/cm ³ | $\rho_{\text{x-ray}}$, g/cm ³ | $d_{\text{method 2}}$, μm | μ , cm ⁻¹ | t , μm |
|--------|---|--|--|-----------------------------|------------------------|
| CdSe | 5.81 | 5.77 | 2.8 | 920 | 1.9 |
| ZnSe | 5.27 | 5.28 | 2.6 | 373 | 4.6 |
| CdTe | 6.34 | 6.30 | 2.8 | 1103 | 1.6 |

плоскостей после вычета рефлексов подложки (рис. 1) и проведено сравнение значений табличных и экспериментальных межплоскостных расстояний d/n (табл. 1).

Рентгенографические исследования показали, что применяемый нами способ напыления пленок приводит к созданию однородной поликристаллической структуры, соответствующей халькогенидным химическим соединениям. Рассчитанные параметры кристаллической решетки для всех исследуемых соединений совпадают с табличными значениями кубической элементарной ячейки $K4$: $a = 0.605, 0.566$ и 0.608 nm для CdSe, ZnSe, ZnTe соответственно.

Толщина пленок d , оценка которой проводилась по методу 1, оказалась в пределах 1–5 μm , при оценке по методу 2 при табличной величине плотности материала ρ она составила не более 3 μm (табл. 2).

Значения рентгеновской плотности вещества $\rho_{\text{x-ray}}$, вычисленные на основе параметров кристаллической ячейки, практически совпадают с табличными (табл. 2). Глубина половинного слоя ослабления рентгеновских лучей (t), участвовавшего в образовании дифракционной картины, была вычислена для угла дифракции $\theta = 30^\circ$ (середина дифракционной картины). Для соединения ZnSe за счет малого коэффициента ослабления рентгеновских лучей μ глубина слоя ослабления рентгеновских лучей примерно в 2 раза больше таковой, чем для других изучаемых соединений (табл. 2). Кроме того, величины t находятся в хорошем согласии с величинами толщин пленок, измеренными с помощью первых двух методов (табл. 2). Таким образом, можно констатировать, что толщина полученных халькогенидных пленок составляет не более 3 μm . Следует отметить, что единой классификации пленок по толщине до сих пор не существует. Так, при толщине свыше 10 nm их считают просто „тонкими“, а в области толщин

Таблица 3. Значения электрической проводимости халькогенидов кадмия в вакууме при различных температурах

| T, K | $n\text{-CdSe}$ $\sigma \cdot 10^3, S$ | $p\text{-CdTe}$ $\sigma \cdot 10^5, S$ |
|--------|---|---|
| 313 | 0.55 | 0.8 |
| 333 | 0.90 | 1.6 |
| 353 | 1.30 | 2.6 |
| 373 | 1.65 | 4.2 |
| 393 | 2.00 | 5.9 |
| 413 | 2.35 | 7.8 |
| 433 | 4.75 | 9.4 |

Таблица 4. Значения электрической проводимости окисленного $n\text{-CdSe}$ при различных температурах

| T, K | $\sigma \cdot 10^5, S$ | | |
|--------|------------------------|--------|---------------------|
| | Водород | Вакуум | Оксид углерода (II) |
| 373 | 0 | 0.1 | 0.1 |
| 393 | 0.3 | 0.5 | 0.6 |
| 413 | 0.8 | 1.1 | 1.2 |
| 423 | 1.1 | 1.4 | 1.7 |
| 433 | 1.6 | 2.0 | 2.3 |
| 553 | 2.5 | 3.0 | 3.4 |

порядка нескольких микрометров — субмикронными [5]. На основании этого мы предполагаем, что исследуемые нами пленки халькогенидных соединений действительно можно отнести к „тонким“ (косвенно на это указывает наличие на рентгенограммах рефлексов материала подложки). В связи с этим замечанием результаты наших исследований, касающихся электрической проводимости, будем относить именно к поверхностной проводимости. Следует сразу отметить, что значения поверхностной проводимости пленок могут отличаться от объемной проводимости [5].

Электрическая проводимость σ для исходных халькогенидных пленок с примесной проводимостью определялась в температурном интервале 293–433 К в вакууме, а также в атмосфере водорода и оксида углерода (II) при различных давлениях газовой среды. Теоретически температурная зависимость проводимости примесных полупроводников сложная: имеет три неравнозначные области. В так называемой низкотемпературной области (I) проводимость создается примесными атомами, степень ионизации которых увеличивается при возрастании температуры. При достижении некоторой температуры все примесные атомы становятся ионизованными и не могут поставлять носители тока: наступает область истощения примесей (область II). Затем при дальнейшем нагревании проводимость полупроводника снова увеличивается (область III) за счет собственных носителей тока. В этой области температур примесный полупроводник ведет себя как собственный. Рассматриваемые халькогенидные соединения с примесной проводимостью относятся к

полупроводникам с большим значением ширины запрещенной зоны. Так, для соединения $n\text{-CdSe}$ табличное значение ширины запрещенной зоны $\Delta E = 1.74 \text{ eV}$, для $p\text{-CdTe}$ $\Delta E = 1.56 \text{ eV}$.

Отметим, что область температур 293–433 К для изучаемых примесных халькогенидных полупроводников является низкотемпературной областью I. Проводимость пленок здесь возрастает при увеличении температуры по экспоненциальному закону, что соответствует теоретическим представлениям. Для примера в табл. 3 приведены значения электрической проводимости халькогенидов кадмия в вакууме при различных температурах. Проводимость акцепторного полупроводника ($p\text{-CdTe}$) на два порядка ниже, чем для донорного ($n\text{-CdSe}$).

При воздействии на поверхность тонких пленок жидких и газовых сред могут происходить изменения различных свойств, в том числе и электрофизических. Так, при адсорбции молекул газов часто происходит изменение электрического заряда поверхности, от которого зависит концентрация заряда в приповерхностной области полупроводника, называемой областью пространственного заряда. Влияние вида и давления газовых сред на электрическую проводимость исследуемых пленок можно проследить на примере $n\text{-CdSe}$, температурные зависимости которого приведены на рис. 2. В атмосфере водорода электрическая проводимость всех пленок увеличивается (положительное заряджение поверхности), а в оксиде углерода (II) падает (отрицательное заряджение).

Для выяснения влияния оксидной пленки на заряджение поверхности при адсорбции газов на халькогенидных полупроводниках была измерена электрическая проводимость окисленных в атмосфере кислорода при температуре выше 673 К пленочных образцов (табл. 4). Оказалось, что проводимость окисленных соединений на

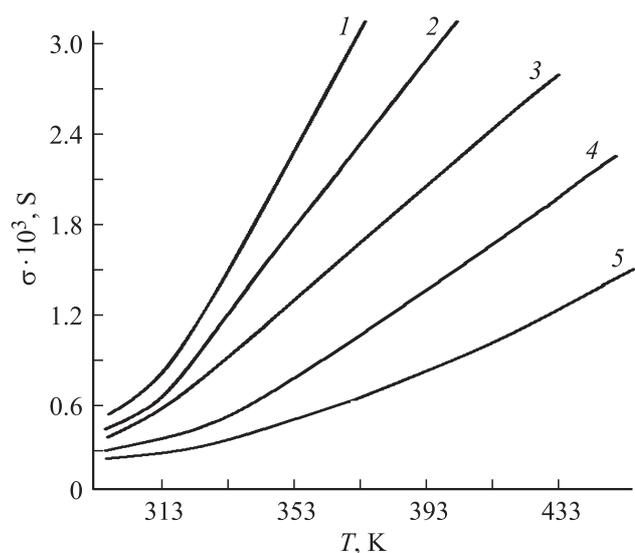
**Рис. 2.** Температурная зависимость электрической проводимости $n\text{-CdSe}$. 1 — водород (27.9 Па), 2 — водород (9.9 Па), 3 — вакуум, 4 — оксид углерода (9.7 Па), 5 — оксид углерода (27.9 Па).

Таблица 5. Ширина энергетических интервалов соединений в разных средах при различном давлении

| Среда | $\Delta E_0, \text{eV}$ | | |
|------------------------|-------------------------|----------------|-----------------------------|
| | <i>n</i> -CdSe | <i>p</i> -CdTe | <i>n</i> -CdSe (окисленный) |
| Вакуум | 0.33 | 0.46 | 0.61 |
| CO, 4 Pa | 0.31 | 0.48 | — |
| CO, 30 Pa | 0.36 | 0.53 | 0.56 |
| H ₂ , 4 Pa | 0.39 | 0.52 | — |
| H ₂ , 30 Pa | 0.43 | 0.54 | 0.66 |

2–3 порядка ниже, чем для исходных. При этом адсорбция водорода уменьшает, а оксида углерода увеличивает электрическую проводимость образца по сравнению с вакуумом.

На основе полулогарифмических прямых температурных зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$ были вычислены значения ширины энергетического интервала (ΔE_0) между донорными уровнями и зоной проводимости для *n*-полупроводников (соответственно между валентной зоной и акцепторными уровнями для *p*-полупроводников): $\Delta E_0 = 2k \operatorname{tg} \alpha$ (табл. 5).

Величина энергетического интервала ΔE_0 оказалась для *p*-халькогенидных соединений больше, чем для *n*-соединений. В работе [6] показано, что в результате воздействия на поверхность полупроводниковых пленок различными жидкими средами изменяется ширина запрещенной зоны ΔE в пленке CdTe, а без воздействия она практически равна табличной величине [7]. В нашем исследовании происходит изменение ширины энергетического интервала ΔE_0 при воздействии газовых сред (табл. 5): для *n*-CdSe при давлении газовых сред 30 Pa в атмосфере оксида углерода (II) она увеличивается на 18%, а в атмосфере водорода — на 30%. Для соединения *p*-CdTe аналогичные значения составляют 13 и 17% соответственно. В окисленных пленках проявляется другая тенденция в изменении величин ΔE_0 после адсорбции газов (табл. 5). Во-первых, значения величин ΔE_0 окисленной пленки больше в среднем в 2 раза, чем для исходной поверхности в вакууме, а во-вторых, адсорбция водорода на ней увеличивает ширину энергетического интервала на 8%, а оксида углерода уменьшает ее на 8%.

4. Заключение

Таким образом, наши исследования показали, что в условиях адсорбции газов на поверхности халькогенидов цинка и кадмия наблюдается несовпадение величин электропроводности, характера заряжения поверхности и значений ширины энергетической зоны между примесными уровнями и уровнями основных зон полупроводника. На исходной поверхности пленок имеет место соотношение $\sigma_{\text{CO}} < \sigma_{\text{vacuum}} < \sigma_{\text{hydrogen}}$, свидетельствующее

о том, что оксид углерода (II) заряжает поверхность отрицательно, а водород — положительно. Поскольку в атмосфере промышленного мегаполиса концентрация углерода (II) часто превышает предельно допустимую, для эффективной работы солнечных элементов в реальных условиях необходимо защищать от его вредного воздействия.

При длительной эксплуатации пленок в реальных условиях влажности воздуха происходит их окисление, а затем старение. Это изменяет характер исходного состояния заряжения на противоположный по сравнению с поведением в вакууме. Окисление приводит к изменению концентрации заряда в приповерхностной области полупроводника: на окисленной поверхности пленок наблюдается соотношение $\sigma_{\text{hydrogen}} < \sigma_{\text{vacuum}} < \sigma_{\text{CO}}$, указывающее на то, что водород заряжает поверхность отрицательно, а оксид углерода (II) — положительно. Это свидетельствует о неодинаковой природе активных центров, различных механизмах взаимодействия газов с поверхностью и соответственно о том, что присутствующая на реальной поверхности полупроводников оксидная фаза не является центром адсорбции.

Отметим еще один результат: впервые проведена оценка толщины пленок рентгенографическим способом.

Список литературы

- [1] А.В. Волков. Компьютерная оптика **24**, 74 (2002).
- [2] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, B.U. Haq, Y.Q. Fu. Renew. Sustain. Energy Rev. **59**, 726 (2016).
- [3] I. Lokteva, N. Radichev, F. Witt, H. Borchert, J. Parisi. J. Phys. Chem. **114**, 12 784 (2010).
- [4] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз. М. (1961). 863 с.
- [5] Е.А. Москатов. Основы электронной техники. Феникс, Ростов н/Д (2010). 378 с.
- [6] V. Maniscalco, A. Abbas, J.W. Bowers, P.M. Kaminski, K. Bass, G. West, J.M. Walls. Thin Solid Films **582**, 115 (2015).
- [7] В.В. Брус, М.Н. Солован, Э.В. Майструк, И.П. Козьярский, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, J. Rappich. ФТТ **56**, 1886 (2014).