

© 2001 р. М.В. Демич, О.С. Литвин*, В.П. Махній,
І.В. Прокопенко*, О.В. Стець

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, Чернівці
*Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ CdTe<O>

Досліджено структурні, електричні та оптичні властивості шарів, отриманих відпалом на повітрі низькоомних підкладок *n*-CdTe. Визначено енергетичне положення донорних рівнів, які обумовлюють електропровідність шарів та їх оптичне пропускання.

Structural, electrical and optical properties of layers produced by annealing on air of low resistance *n*-CdTe substrates have been investigated. Energy location of donor levels which stipulate layers conductivity and optical translucency has been determined.

Експлуатація фотоперетворювачів у жорстких умовах (відкритий космос, концентратори сонячного випромінювання тощо) вимагає заміни розповсюджених кремнієвих сонячних елементів (СЕ) діодами на основі інших матеріалів. Перспективними з цієї точки зору можуть виявитись бар'єрні структури різного типу, активною областю яких є телурид кадмію [1]. Він володіє не тільки оптимальною шириною забороненої зони E_g для перетворення сонячної енергії в електричну, але й більш високими температурною та радіаційною стійкостями порівняно з кремнієм. Останні параметри можна значно поліпшити шляхом легування матеріалу ізовалентною домішкою (ІВД) [2]. Для телуриду кадмію нею може бути, зокрема, домішка кисню. Інтерес до шарів CdTe<O> викликаний насамперед тим, що на поверхнево-бар'єрних структурах з таким шаром уже отримана досить висока ефективність фотоперетворення [3]. Подальше її збільшення потребує дослідження основних властивостей шарів CdTe<O>, чому, власне, й присвячена дана робота.

Проаналізуємо у першу чергу найбільш суттєві риси поведінки кисню у телуриді кадмію. Знаходячись в одному ізовалентному стовпчику з телуром, кисень заміщує його, а це приводить до зміни ефективного заряду зв'язку Q^* . Цю відмінність прийнято характеризувати параметром β^* , який визначається співвідношенням [4]

$$\beta^* = 1 - Q_{CdO}^* / Q_{CdTe}^* \quad (1)$$

Тут символами Q_{CdO}^* і Q_{CdTe}^* позначено ефек-

тивні заряди сполук CdO і CdTe, які легко визначити за відомими значеннями іонності. Використовуючи останні, отримаємо для $\beta^* \approx 0,01 > 0$. Додатна величина β^* свідчить про те, що ІВД кисню приводить до додаткової генерації власних дефектів акцепторного типу – міжвузольного телуру Te_i та вакансій кадмію V_{Cd} . Відзначимо, що концентрація цих дефектів може бути досить значною, оскільки сумірна з концентрацією ІВД, яка вводиться у базову підкладку [4]. З іншого боку, вакансії здійснюють дефокусуючу дію на вибитий іонізуючим випромінюванням атом у певному кристалографічному напрямку [4]. Отже, відбувається додаткове розсіяння динамічного краудіону на цих дефектах, у результаті чого суттєво зростає радіаційна стійкість матеріалу. Мала відміна ефективних зарядів Q_{CdO}^* і Q_{CdTe}^* не викликає помітної деформації ґратки телуриду кадмію і, внаслідок цього, не повинна приводити до порушення структурної досконалості підкладки.

Разом з тим, відпал приводить до суттєвої зміни морфології поверхні підкладок, що ілюструється даними рис. 1.

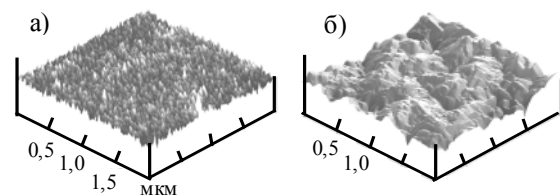


Рис.1. Мікроструктура поверхонь вихідних (а) та відпалених (б) кристалів *n*CdTe.

Зауважимо, що проведені у даній роботі дослідження стосуються зразків із модифікованим шаром, SE на базі яких забезпечували максимальну ефективність фотоперетворення (~13% при 300 К [5]). Хімічно оброблена поверхня вихідних зразків неозброєним оком сприймається як дзеркальна, тоді як відпалена поверхня – матова. Дослідження мікроструктури поверхні проводили за допомогою атомно-силового мікроскопу серії Nanoscope IIIa фірми Digital Instruments в режимі періодичного контакту ("тапінг" мода) з використанням кремнієвого зонда, який має радіус заокруглення голки ~10 нм (рис.1). Видно, що вихідні кристали характеризуються зернистою поверхнею із латеральними розмірами зерен 6-28 нм та шорсткістю 1,6 нм (рис.1a). Поверхня відпалених кристалів відрізняється більш розвинутим рельєфом (шорсткість 23,1 нм). Зокрема, на ній спостерігаються хаотично орієнтовані крупномасштабні блоки розміром 800 нм, які самі складаються із субзерен розмірами 60-300 нм (рис.1б). Для з'ясування причин структурних змін необхідно провести окремі дослідження, які виходять за рамки даної роботи. Це, насамперед, стосується вивчення впливу умов відпалу (температура і час) та параметрів вихідних підкладок (тип і величина провідності) на мікроструктуру поверхні.

Дослідження показують, що змін зазнає також оптичне пропускання зразків, причому особливо чітко це проявляється у диференціальних спектрах. Як видно з рис.2 на кривих T_{ω} є кілька максимумів, положення яких визначається параметрами об'єкта досліджень. Для вихідних кристалів характерні дві особливості, які можуть бути пов'язані з рівнями з енергіями $E_1 \approx 0,05$ і $E_2 \approx 0,08$ еВ. Відпал не змінює положення і амплітуди піка E_1 , тобто не впливає на концентрацію цих рівнів. У зв'язку з цим можна допустити, що рівні E_1 викликані власними або неконтрольованими домішковими дефектами акцепторного типу, оскільки пік E_1 – від'ємний. Для донорних центрів E_2 і $E_3 \approx 0,13$ еВ (буде показано у подальшому) піки у спектрах модульованого пропускання є додатними. У першу чергу відзначимо різке зменшення амплітуди піка E_2 у спектрах відпалених зразків, де він проявляється тільки у вигляді невеликої сходинки. Разом з тим, значно зростає амплітуда піка E_3 , який у вихідних зразках практично відсутній. Деякі з рівнів, які зумовлюють розглянуті особливості спектрів оп-

тичного пропускання були виявлені також при дослідженні температурних залежностей опору R між двома омичними контактами, рис.3.

Як і слід було очікувати, відпалений зразок має значно більший опір R_M ніж вихідний R_B (рис.3). Це насамперед пов'язано з тим, що ІВД кисню генерує власні точкові дефекти Te_i та V_{Cd} , які компенсують електронну провідність базового кристала. Знайдемо основні електрофізичні параметри базового кристала, враховуючи, що опір матеріалу пов'язаний з його питомою електропровідністю σ співвідношенням [6]

$$R \sim \sigma^{-1} = (en_0 \mu)^{-1} \sim T^{-\gamma} \exp(-E_d / kT), \quad (2)$$

де E_d – енергія іонізації донора, n_0 – рівноважна концентрація вільних електронів. Показник степеня γ визначається температурними залежностями рухливості μ та ефективної густини станів у зоні провідності N_c і знаходиться в межах 0-3. Як видно з рис.3 експериментальна залежність $R_M(T)$ відпаленого зразка добре описується виразом (2), а знайдені з її нахилу енергії активації дорівнюють $E_{d1} \approx 0,14$ еВ і $E_{d2} \approx 0,33$ еВ.

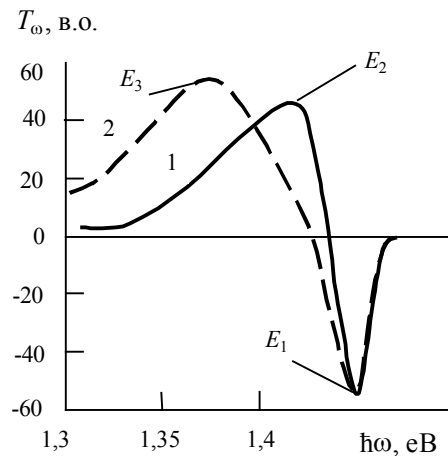


Рис.2. λ -модульовані спектри оптичного пропускання вихідних (1) та відпалених (2) кристалів n -CdTe при 300 К.

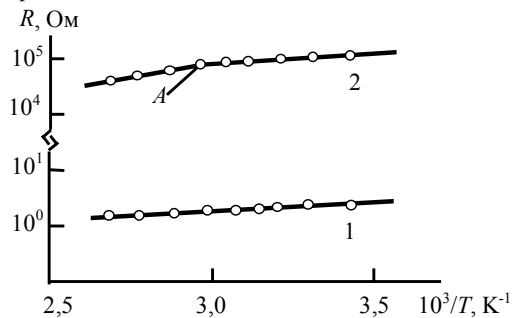


Рис.3. Температурні залежності опору між двома омичними контактами до вихідних (1) та відпалених (2) кристалів n -CdTe.

Величина E_{d1} непогано корелює з положенням піка E_3 у спектрі пропускання підкладки з модифікованим шаром. Зазначимо, що пік E_2 узгоджується з енергією активації, знайденої з нахилу залежності $R_B(T)$ вихідного зразка (крива 1 на рис.3).

Проведемо більш детальний аналіз залежності $R_M(T)$, на якій існує характерна точка зламу A . Вона відповідає температурі T_0 , при якій енергії рівнів Фермі F_n і E_{d1} збігаються, тобто останні повністю іонізовані. У цьому випадку концентрація вільних електронів визначається різницею концентрацій донорного N_{d1} та компенсуючого акцепторного N_a дефектів, тобто

$$n_0(T_0) = N_{d1} - N_a. \quad (3)$$

З іншого боку,

$$n_0(T_0) = N_0 \exp(-F_n/kT_0) = N_c \exp(-E_{d1}/kT_0). \quad (4)$$

Оскільки залежність $R(T)$ визначається головним чином експоненційним множником, то згідно з (2) концентрація електронів при кімнатній температурі T_K дорівнює

$$n_0(T_K) \approx n_0(T_0) \exp\left[-\frac{E_{d1}}{k} \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (5)$$

Враховуючи те, що модифікований шар компенсований

$$\begin{aligned} n_0(T_K) &= \frac{N_{d1} - N_a}{2N_a} N_c \exp\left(-\frac{E_{d1}}{kT_K}\right) = \\ &= \frac{n_0(T_0)}{2N_a} N_c \exp\left(-\frac{E_{d1}}{kT_K}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Положення рівня Фермі при будь-якій температурі легко знайти з виразу

$$F_n(T) = kT \ln \frac{N_c(T)}{n_0(T)}. \quad (7)$$

Основні параметри модифікованого шару CdTe при 300 К, розраховані за формулами (3)-(7) з використанням експериментальних значень $E_{d1} \approx 0,14$ еВ і $T_0 = 320$ К такі: $N_{d1} \approx 7 \cdot 10^{14}$ см⁻³; $N_a \approx 3 \cdot 10^{14}$ см⁻³; $n_0 \approx 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

Оцінімо деякі електрофізичні параметри вихідних кристалів та модифікованих шарів, виходячи з експериментальних значень R та геометричних розмірів об'єктів досліджень. Враховуючи, що для базових підкладок при 300 К $n_0 \approx 10^{17}$ см⁻³ і $\mu \approx 300-500$ см²/В·с, отримаємо для провідності $\sigma_B = en_0 \mu \approx 5-8$ Ом⁻¹·см⁻¹. З іншого боку,

$$\sigma = l/(R \cdot S), \quad (8)$$

де S – площа омичних контактів, а l – відстань між ними. Підставивши у (8) значення $S \approx 10^{-2}$ см², $l = 10^{-1}$ см і $R \approx 2$ Ом, отримаємо для $\sigma \approx 5$ Ом⁻¹·см⁻¹, що узгоджується з σ_B при $\mu \approx 300$ см²/В·с. Для модифікованого шару проведемо оцінку S , виходячи з відомих значень $l = 10^{-2}$ см [3], $n_0 \approx 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $R \approx 8 \cdot 10^4$ Ом, а рухливість вважається такою, що дорівнює 300 см²/В·с. Розрахунки за формулою (8) дають величину $S \approx 10^{-5}$ см², що на три порядки менше реальної площі омичних контактів. Ця суперечність усувається, якщо допустити неоднорідність вплавлення матеріалу омичного контакту по його площі. Це припущення цілком можливе з врахуванням зміни мікроструктури поверхні в результаті операції відпалу. Однак для остаточного вирішення цього питання потрібне проведення окремих досліджень процесів міжфазної взаємодії в контактах метал-телурид кадмію (у першу чергу вплавлених) із залученням відповідних теоретичних та експериментальних методів викладених, наприклад, у роботі [7].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / Под ред. М.М. Колтуна. - М.: Энергоатомиздат. 1987.
2. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений А²В⁶. Получение, свойства, применение. - М.: НИИТЭХИМ. - 1989.
3. Горлей П.М., Демич М.В., Махній В.П., Свянтэк З., Ульяницький К.С., Цях Р. Фотоелектричні властивості контактів метал-телурид кадмію з модифікованою поверхнею // Наук. вісн. ЧДУ: Фізика. Електроніка - ЧДУ, 1999. - **63**. - С. 82-84.
4. Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальчинецкий Л.П. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа А²В⁶. - Харьков, ВНИИ Монокристаллов. - 1990.
5. Демич М.В., Горлей П.М., Махній В.П., Ульяницький К.С. Вплив параметрів підкладки та умов виготовлення контактів Au-CdTe на їх фотоелектричні властивості // Науковий вісник ЧДУ: Фізика. - ЧДУ, 1998. - **30**. - С. 124-127.
6. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов / Под ред. Р.А. Сурица. - М.: Мир, 1984. - Т. 2.
7. Венгер Е.Ф., Конакова Р.В., Коротченко Г.С., Муленин В.В., Руссу Э.В., Прокопенко И.В. Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs. - Киев, 1999.