

Д.В. Магілін¹, О.Г. Пономарьов¹, В.В. Косяк², А.С. Опанасюк², Н.М. Опанасюк²

Аналіз елементного складу плівок CdTe з високою локальністю

¹ Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, Суми, 40030, Україна,
e-mail: a_g_ponomarev@pochta.ru

² Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007, Україна,
e-mail: opanasjuk_sumdu@ukr.net

В роботі методами рентгенівського характеристичного випромінювання індукованого сфокусованим протонним пучком (μ -PIXE) та рентгеноспектрального мікроаналізу (EDAX) проведено дослідження плівок CdTe, нанесених термічним випаровуванням у квазізамкненому об'ємі. В результаті досліджень з високою локальністю отримані зображення поверхні плівок у вікнах випромінювання кадмію та телуру. Визначений склад матеріалу як у об'ємі кристалітів, так і на їх межах. З точністю метода зміни стехіометрії з'єднання на межах зерен та сторонніх домішок, крім Si, у плівках не виявлено. Дані, отримані методом μ -PIXE, порівнювалися з результатами EDAX. Досліджено вплив зміни температури конденсації на хімічний склад плівок.

Ключові слова: плівки телуриду кадмію, рентгенівське характеристичне випромінювання індуковане протонним пучком, рентгеноспектральний мікроаналіз.

Стаття постуила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Телурид кадмію є перспективним матеріалом для виготовлення детекторів рентгенівського та гама випромінювання, електронно-оптичних модуляторів, сонячних елементів тощо [1 - 2]. При цьому для практичних цілей все частіше використовуються полікристалічні плівки. Так полікристалічні конденсати телуриду кадмію в наш час широко застосовуються як поглинаючий шар дешевих тонкопліткових перетворювачів сонячної енергії [3-5]. Сьогодні максимальний ККД кращих пліткових сонячних елементів на основі гетеропереходів n-CdS/p-CdTe становить 16,5 % [6], але темпи його зростання суттєво уповільнилися. Як свідчить аналіз літературних даних, з 1993 до 2009 року ККД цих перетворювачів вдалося підвищити менш ніж на один відсоток. Подальше збільшення ефективності сонячних елементів потребує оптимізації структурних та електрофізичних властивостей як базових шарів CdTe, так і шарів суміжних з ними.

Найбільший вплив на ефективність сонячних елементів та інших приладів на основі полікристалічних плівок CdTe здійснюють межі зерен матеріалу, що можуть виступати у ролі центрів рекомбінації, потенціальних бар'єрів при струмоперенесенні у матеріалі, ефективних дифузійних каналів та стоків для неконтрольованих та легуючих домішок при створенні багатошарових структур [7-8]. Стан меж зерен визначається як

відхиленням складу конденсату від стехіометричного, так і присутністю біля них неконтрольованих домішок концентрація яких в шихті і, відповідно, плівках може перевищувати $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [9]. В результаті поблизу меж зерен виникають області збіднення або збагачення, що можуть як зменшувати швидкість рекомбінації носіїв заряду, так і збільшувати її. Процеси сегрегації домішок по межах зерен у телуриді кадмію практично не досліджені внаслідок відсутності відповідних методів аналізу.

Для дослідження характеристик тонких плівок в наш час широко використовуються неруйнівні методи контролю, серед яких найбільшу увагу привертають ядерно-фізичні методи мікроаналізу на іонних пучках [10 - 11]. Їх висока чутливість та локальність дозволяє отримати нову інформацію про вплив фізико-технологічних режимів нанесення на стан конденсатів та їх меж зерен.

I. Методика отримання та дослідження плівок

Тонкі плівки телуриду кадмію отримані нами методом конденсації у квазізамкненому об'ємі (КЗО) [12] на неорієнтованих скляних підкладках. Температура випарника становила $T_e = 893 \text{ K}$, температура підкладки змінювалась у діапазоні $T_s = 423 - 823 \text{ K}$. В якості вихідного матеріалу

використовувалися стехіометричний порошок сполуки. З метою запобігання заряджання напівізолюючих шарів CdTe при дослідженні пучками заряджених частинок, у ряді випадків, на їх поверхню методом термічного випаровування у вакуумі наносився тонкий шар срібла. Температура підкладки при цьому становила $T_s = 573$ К.

Дослідження зразків проводилося на мікроаналітичному прискорювальному комплексі на основі компактного електростатичного прискорювача «Сокіл» з енергією пучка протонів до 2 МеВ. Цей комплекс оснащений аналітичними каналами аналізу ядерних реакцій, іонної люмінесценції, резерфордівського зворотного розсіювання (RBS) з магнітним спектрометром та ядерного скануючого мікрозонда з детекторами вторинної електронної емісії, напівпровідниковим детектором характеристичного рентгенівського випромінювання і детектором заряджених частинок [13].

Для аналізу плівок використовувалося рентгенівське характеристичне випромінювання індукване протонним пучком (μ -PIXE) [11]. Розмір сфокусованого пучка протонів у каналі мікрозонду складав 2 мкм при струмі 100 пА. Камера взаємодії пучка з мішенню була обладнана двокоординатним гоніометром, що дозволяло переміщувати мішень з кроком 1 мкм по горизонталі та 5 мкм по вертикалі. Для спостереження за положенням та розміром пучка при юстуванні зондувальної системи і фокусуванні пучка використовувалася відеокамера з макрооб'єктивом. Це давало можливість направляти пучок протонів на вибрану область з високою точністю (~ 2 мкм). Особливості системи фокусування та сканування описані у [13].

Одночасно для визначення елементного складу плівок CdTe був застосований метод RBS [14]. Первинний пучок протонів або іонів гелію-4 при цьому падав на мішень по нормалі, кут між напрямом первинного пучка та напрямом розсіяння складав 135°. В якості детектуючої системи використовувався магнітний спектрометр та кремнієвий детектор заряджених частинок. Обробка спектрів RBS здійснювалася з використанням програм SIMNRA і DVBS.

Додатково дослідження елементного складу плівок CdTe проводилося з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-103-01 методом рентгеноспектрального мікроаналізу (EDAX). Визначення концентрації при цьому здійснювалося не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \text{ де}$$

A_i – атомна вага i -го елемента ($A_{Cd} = 112,4$; $A_{Te} = 127,6$), C_i – концентрації (атомні та масові) i -го елемента.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Особливості процесу росту плівок CdTe у КЗО та деякі їх структурні характеристики досліджені нами раніше в [15]. Було встановлено, що при низьких температурах підкладки ($T_s < 573 - 623$ К) плівки були дрібнокристалічними ($l = 0,1 - 2$ мкм), при цьому зростання розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося (рис. 1 а).

Одночасно на поверхні плівки спостерігалися зерна різних фракцій, як зовсім малі так і крупніші. Особливості структури у цьому температурному інтервалі визначалися пошаровим механізмом росту

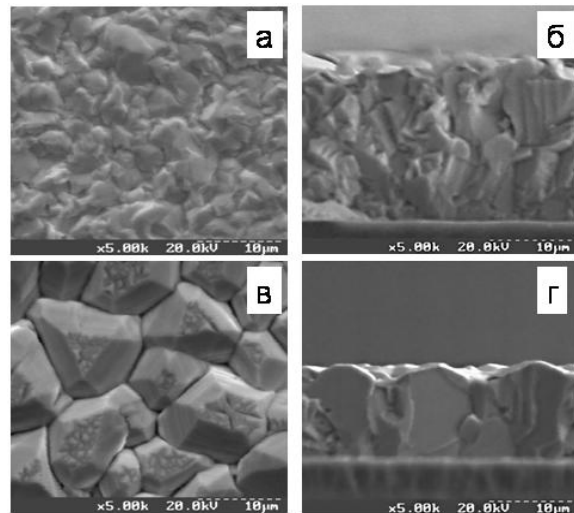


Рис. 1. Електронномікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe, отриманих на неорієнтуючих підкладках при різних режимах конденсації: $T_e = 893$ К; $T_s = 698$ К (а); $T_s = 798$ К (в) та їх фрактограми (б, г).

конденсатів (рис.1 б). При підвищенні T_s механізм росту змінювався на стовпчастий (рис 1 г). Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівки L . При зростанні T_s їх середній розмір в площині плівок збільшувався від 4 мкм до 13 мкм ($l \sim 10$ мкм) при підвищенні температури підкладки від 698 до 823 К. В умовах, близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s = 773 - 823$ К, $DT_{e,s} < 50$ К), плівки були моноблочними за товщиною шару з крупними, практично однакових розмірів, зернами (рис. 1 в, г).

Як показав рентгеноструктурний аналіз у плівках, одержаних при температурах підкладки, менших ніж 473 – 523 К, наряду з стабільною сфалеритною модифікацією фіксується присутність малої концентрації (2 – 3 %) метастабільної вюртцитної фази. Високотемпературні плівки CdTe ($T_s > 523$ К) були однофазними стійкої кубічної модифікації.

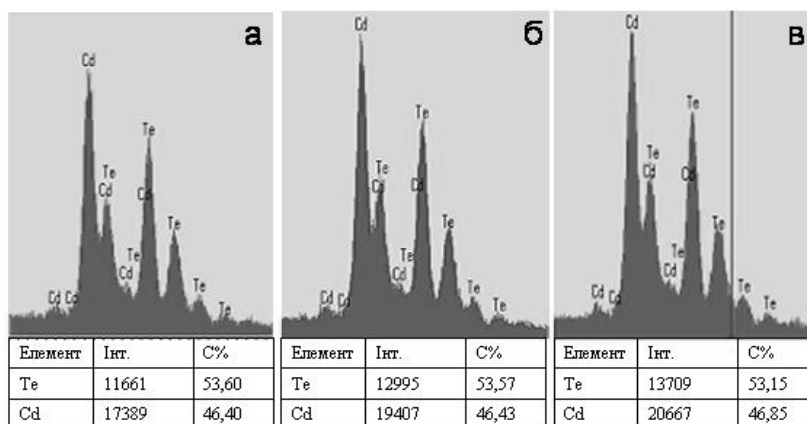


Рис. 2. Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок CdTe, отриманих при різних температурах підкладки: $T_e=893$ К; $T_s=698$ К (а), $T_s=748$ К (б), $T_s=823$ К (в).

Таблиця 1

Стехіометрія плівок CdTe

T_e , К	T_s , К	мас.% Te	мас.% Cd	ат.% Te	ат.% Cd	C_{Cd}/C_{Te}
893	823	53,15	46,85	49,98	50,02	1,00067
893	798	52,98	47,02	49,81	50,19	1,00752
893	773	53,57	46,43	50,41	49,59	0,98392
893	748	53,58	46,42	50,42	49,58	0,98353
893	723	53,56	47,44	50,40	49,60	0,98432
893	698	53,60	46,40	50,44	49,56	0,98274

Добре відомо, що випаровування сполук A_2B_6 відбувається неконгруентно, а газова фаза складається з двох компонентів А і B_2 , тиски пари яких у більшості випадків сильно відрізняються один від одного [16]. В результаті, хімічний склад матеріалу плівок часто відхиляється від стехіометричного, одночасно відбувається зміна складу матеріалу за товщиною шару. Цей ефект найбільше виражений у випадку нанесення шарів CdTe, тиски компонентів якого суттєво відрізняються один від одного. Одночасно, оскільки власні точкові дефекти є зарядженими, відхилення від стехіометрії визначає склад ансамблю точкових дефектів у матеріалі і відповідно його електрофізичні характеристики [1, 17]. Таким чином, зміна температури підкладки та випаровувача, парціальних тисків компонентів при випаровуванні шляхом введення додаткового випарника одного з компонентів сполуки є ефективним методом керування властивостями вакуумних конденсатів CdTe [12, 17].

З метою вивчення впливу режимів конденсації на стехіометрію плівок CdTe, отриманих у КЗО, їх елементний склад досліджувався методом рентгенівського мікроаналізу. Типові характеристичні спектри від плівкових зразків наведені на рис. 2.

Як бачимо з рисунку, на спектрах виявляються тільки лінії основних компонентів сполуки. Обробка спектрів дозволяє знайти масові концентрації кадмію і телуру. За цими результатами в подальшому знаходилася атомна концентрація компонентів та їх відношення, яке визначає стехіометрію з'єднання. Результати розрахунків наведені у таблиці 1.

Як видно з табл. 1, конденсати, отримані при температурах підкладки $T_s < 773$ К, мали невеликий надлишок телуру над кадмієм ($C_{Cd}/C_{Te} = 0,98274 - 0,98432$), у той час як більш високотемпературні конденсати є практично стехіометричними (до точності методу 1,5 - 2,5 %). Відомо, що надлишок телуру приводить до утворення у кристалічній ґратці матеріалу вакансій кадмію та міжвузлового телуру [1, 2, 17]. Оскільки ці власні точкові дефекти є акцепторами, це означає що низкотемпературні конденсати мають p -тип провідності. Одночасно плівки, отримані при $T_s \geq 798$ К, характеризуються електронним типом провідності, оскільки міжвузлові атоми кадмію та вакансії телуру є донорами [1 - 17].

Зміна концентрації кадмію та телуру у плівках отриманих при різних температурах підкладки, очевидно, обумовлена особливостями неконгруентного випаровування шихти та процесами десорбції компонентів CdTe з поверхні плівки.

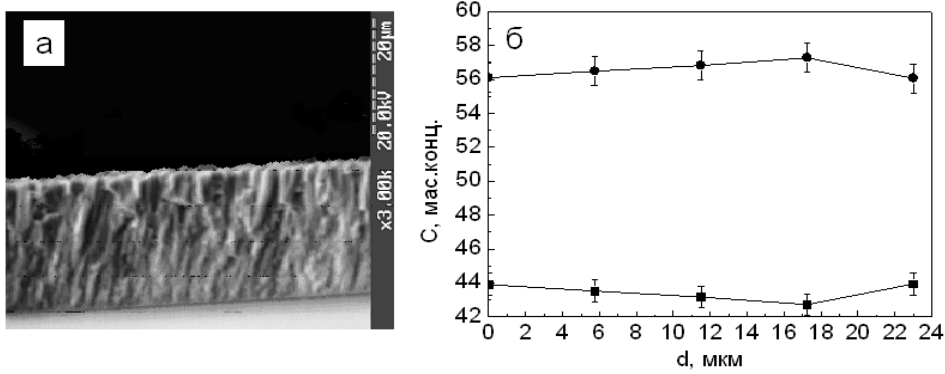


Рис. 3. Фрактограма плівки CdTe (а) та розподіл елементів за її товщиною: ! – концентрація телуру, – концентрація кадмію (б). Товщина плівки $l = 23$ мкм.

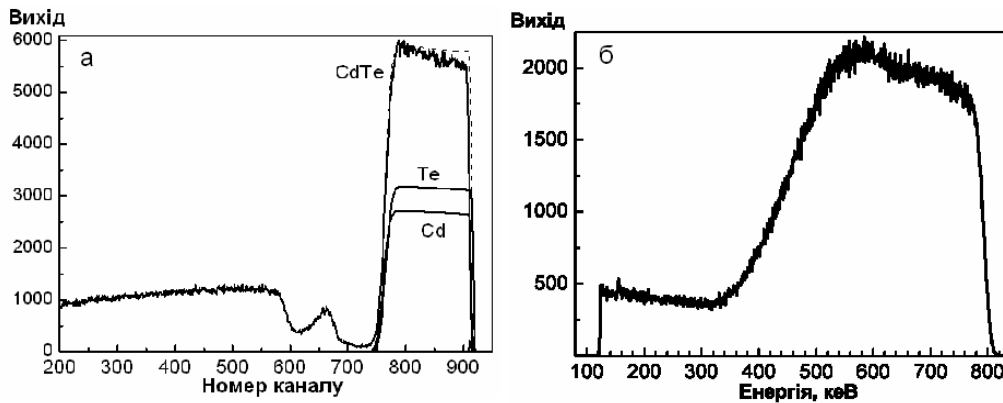


Рис. 4. Енергетичні спектри RBS іонів гелію – 4 (а) та протонів (б) від плівок CdTe товщиною $L = 0,3$ мкм та $L = 12$ мкм. Пунктирна лінія (а) – симуляція спектру.

Результати дослідження елементного складу сколу плівок CdTe (рис. 3) свідчать про слабку залежність концентрація компонентів сполуки від товщини шару. Таким чином, конденсати отримані методом КЗО є однорідними за товщиною.

Для підвищення достовірності отриманих результатів нами була зроблена спроба застосування методу RBS іонів гелію-4 та протонів для вивчення елементного складу та стехіометрії плівок CdTe. Типові спектри розсіювання від плівок CdTe наведені на рис. 4. Як бачимо з рисунку, навіть у випадку тонкої плівки CdTe ($L = 0,3$ мкм), піки від кадмію та телуру на спектрах RBS не розділяються (рис.4 а). Ще сильніше перекриття парціальних піків від Cd і Te спостерігалось у більш товстих конденсатах ($L \sim 10$ мкм), які були об'єктом наших досліджень (рис. 4 б). Це не дозволило визначити елементний склад конденсатів та побудувати розподіл елементів за товщиною шарів, як це було зроблено нами для плівок ZnS [18].

Методом μ -PIXE досліджувалися плівки CdTe з великим розміром кристалітів ($l > 10$ мкм) та стовпчастою структурою. Оскільки розмір зерна більше ніж у 5 разів перевищував діаметр протонного пучка, виникала можливість визначення хімічного складу плівок як у об'ємі кристалітів, так і на їх межах. На рис. 5 наведено типове зображення поверхні плівки CdTe у характеристичному рентгенівському випромінюванні Cd $L_{\alpha 1}$ (а) Te $L_{\alpha 1}$ (б). Розмір області представленої на рисунку складає

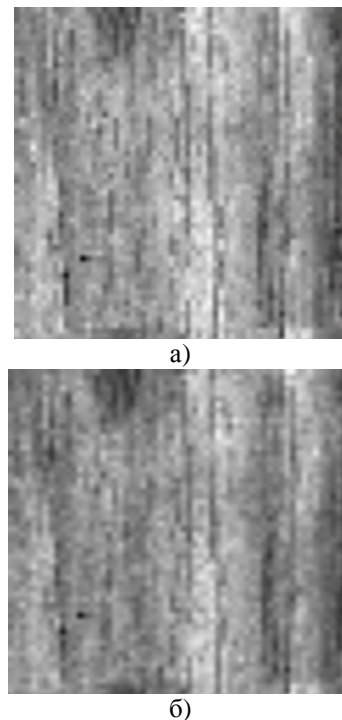


Рис. 5. Зображення поверхні плівки CdTe у характеристичному рентгенівському випромінюванні Cd $L_{\alpha 1}$ (а) Te $L_{\alpha 1}$ (б). Розмір растру 30 мкм.

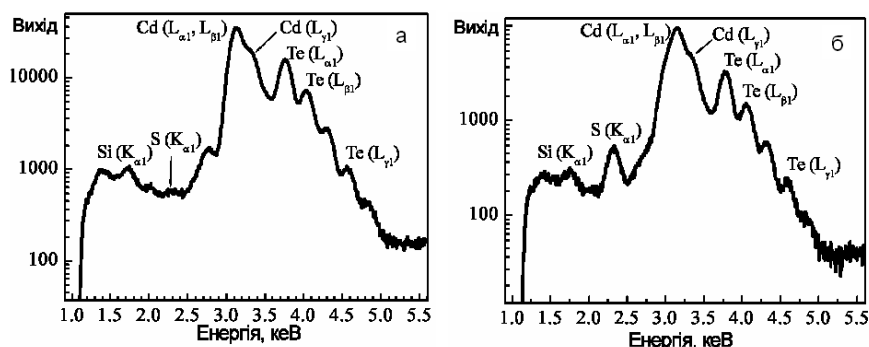


Рис. 6. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання від плівки CdTe: вільна поверхня (а), поверхня під плівкою Ag (б)

30 мкм. Як видно з рисунку, спостерігаються незначні ліквіації хімічного складу плівок по їх поверхні. Зображення поверхні отримане у рентгенівських променях (рис. 5) добре збігається з електронномікроскопічними знімками від зразків (рис. 1 в). Співставлення знімків свідчить, що ліквіації складу плівки перш за все відбуваються на межах кристалітів. Оскільки одночасно змінюється як концентрація кадмію, так і телуру, стехіометрія плівок по поверхні міняється незначно.

Типові спектри характеристичного рентгенівського випромінювання від вільної поверхні плівки CdTe та поверхні покритої шаром Ag наведені на рис. 6. Крім ліній компонентів сполуки (Cd, Te) на спектрах спостерігається $K_{\alpha 1}$ лінія кремнію і можливо сірки. Відомо, що такі домішки, як Si, Na, K є типовими у халькогенідах, оскільки потрапляють у матеріал з скляних ампул, де відбувається синтез матеріалу. З точністю метода ($10 \text{ ppm} - 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) інших сторонніх домішок у плівках CdTe не виявлено. Нажаль, метод не дозволяє виявляти легкі елементи типу кисню, який є домінуючою домішкою у з'єднаннях A_2B_6 [19]. Дані, отримані методом $\mu\text{-PIXE}$, використані для визначення стехіометрії матеріалу та порівнювалися з результатами EDAX. Виявлена хороша кореляція між даними отриманими двома різними методами.

Висновки

В роботі методами рентгенівського характеристичного випромінювання індукованого

сфокусованим протонним пучком ($\mu\text{-PIXE}$) та рентгеноспектрального мікроаналізу (EDAX) проведено дослідження плівок CdTe, нанесених термічним випаровуванням у квазізамкненому об'ємі. Показано, що стехіометрія плівок визначається їх температурою нанесення. Конденсати отримані при температурах підкладки $T_s < 773 \text{ K}$ мають невеликий надлишок телуру над кадмієм ($C_{\text{Cd}}/C_{\text{Te}} = 0,98274 - 0,98432$), у той час, як більш високотемпературні плівки є практично стехіометричними ($C_{\text{Cd}}/C_{\text{Te}} = 1,00067 - 1,00752$).

В результаті досліджень з високою локальністю отримані зображення поверхні плівок CdTe у характеристичному рентгенівському випромінюванні Cd $L_{\alpha 1}$ та Te $L_{\alpha 1}$. З точністю метода зміни стехіометрії з'єднання на межах зерен та сторонніх домішок, крім Si, у плівках не виявлено. Дані, отримані методом $\mu\text{-PIXE}$, порівнювалися з результатами EDAX. Виявлена хороша кореляція між даними отриманими двома різними методами.

Магілін Д.В. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Пономарьов О.Г. – кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник;
Косяк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри електроенергетики;
Опанасюк А.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної та теоретичної фізики;
Опанасюк Н.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри прикладної фізики.

- [1] Д.В. Корбутяк С.В. Мельничук. *Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. Іван Федоров, Київ. 198 с. (2000).
- [2] К. Zanio. Cadmium telluride // *Semiconductors and semimetals*. New York. **13**, pp.1-236 (1978).
- [3] J. Britt, C.C. Ferekides. Thin film CdS/CdTe solar cell with 15,8% efficiency // *Appl. Phys.Lett.*, **62** (22), pp. 2851-2852 (1993).
- [4] Л.А. Косяченко Проблемы эффективности фотоэлектрического преобразования в тонкопленочных солнечных элементах CdS/CdTe // *ФТП.*, **40** (6), сс. 730-746 (2006).
- [5] С.А. Музафарова, Ш.А. Мирсагатов Ж. Жанабергенев. Механизм переноса тока в гетеропереходах nCdS/pCdTe // *ФТТ.*, **49** (6), сс.1111-1116 (2007).

- [6] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere at all. // Proc.17-th European photovoltaic solar energy conference. – Munich (Germany).-V.II. - P.995-1000 (2001).
- [7] А. Фаренбрук, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент*. Энергоатомиздат, Москва. 280 с. (1987).
- [8] L. Zhang, J.L.F. Da Silva, J. Li at all. Effect of copassivation of Cl and Cu on CdTe grain boundaries // *Phys. Rev. Let.*, **101**, pp. 155501-1-155501-4 (2008).
- [9] K. Durose, M.A. Cousins, D.S. Boyle at all. Grain boundaries and impurities in CdTe/CdS solar cells // *Thin Solid Films*, **403-404**, pp. 396-404 (2002).
- [10] А.А. Ключников, Н.Н. Пучеров, Т.Д. Чеснокова, В.Н. Щербин. *Методы анализа на пучках заряженных частиц*. Наукова думка, Киев. 152 с. (1987).
- [11] M.B.N. Breese, D.N. Jamieson, P.J.C. King. *Materials analysis using a nuclear microprobe*. John Wiley&Sons. Inc, New York. 428 p. (1996).
- [12] A. Lopez-Otero. Hot wall epitaxy. Invited Review // *Thin Solid Films.*, **49**, pp.3-57 (1978).
- [13] V.E. Storizhko, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov at all. The Sumy scanning nuclear microprobe: design features and first tests // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.*, **260**, pp.49-54 (2007).
- [14] D. Kurbatov, V. Denisenko, A. Opanasyuk и др. Investigations of surface morphology and chemical composition Ag/ZnS/glassceramic thin films structure//*Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*. 11 (4), pp.252-256 (2008).
- [15] V.V. Kosyak, M.M. Kolesnik, A.S. Opanasyuk. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.*, **19** (1), pp. S375 - S381 (2008).
- [16] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. *Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6* . ЛГУ, Ленинград. 311 с. (1978).
- [17] V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I.Yu. Protsenko. Ensemble of point defects in single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching // *Functional Materials*, **4**, pp.797-806 (2005).
- [18] A.G. Balogh, S.M. Duvanov, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk. Rutherford backscattering and X-ray diffraction analysis of Ag/ZnS/glass multilayer system // *Photoelectronics*, **17**, pp.140 – 143 (2008).
- [19] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, Москва. 200 с. (1987).

D.V. Magilin¹, A.G. Ponomarev¹, V.V. Kosyak², A.S. Opanasyuk², N.N. Opanasyuk²

Elemental Composition Analysis of CdTe Films with High Locality

¹ Institute of Applied Physics NAS of Ukraine, 58, Petropavlivska str., Sumy, 40030, Ukraine

e-mail: a_g_ponomarev@pochta.ru

² Sumy State University, 2, Rymky-Korsakov str., Sumy, 40007, Ukraine

e-mail: opanasyuk_sumdu@ukr.net

In the article presented results of investigation of the CdTe films obtained by the closed space vacuum thermal evaporation technique. The researches carried out by the particle-induced X-ray emission (PIXE) and energy-dispersive X-ray spectroscopy method (EDAX). As a result of researches with high locality were received images of a films surface in spectrum of cadmium or tellurium radiation. The chemical composition of a compound was determined in crystallites volumes and in grain boundaries. Within method accuracy the change of compound stoichiometry in grain boundaries and impurity, except Si, in films it is not revealed. Data are received by PIXE method compared with the results investigation of thin films by the EDAX. Influence of condensation temperature on a films chemical composition was investigated.

Key words: cadmium telluride films, X-ray characteristics radiation induced by proton beam, X-ray spectral microanalysis.