

# Транспортные явления в крупнозернистых поликристаллах CdTe

© С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 31 марта 2003 г. Принята к печати 15 июля 2003 г.)

Исследованы транспортные свойства крупнозернистых поликристаллов CdTe. Результаты интерпретируются на основе модели, предполагающей наличие на границах зерен достаточно большого количества ловушек, энергетические уровни которых однородно распределены внутри запрещенной зоны. Показано, что воздействие белым светом существенно изменяет подвижности основных носителей вследствие изменения высоты межзеренных энергетических барьеров.

## 1. Введение

Поликристаллические полупроводники в настоящее время привлекают к себе все больше внимания из-за их потенциальных возможностей применения в микроэлектронике и производстве дешевых тонкопленочных солнечных батарей [1,2]. Прогресс технологий получения поликристаллических пленок уже позволил предложить много новых устройств: резисторов, диодов, биполярных и MOS-транзисторов [3,4]. Сегодня уже понятно, что в недалеком будущем на основе поликристаллических пленок будут реализованы многослойные трехмерные интегрированные структуры.

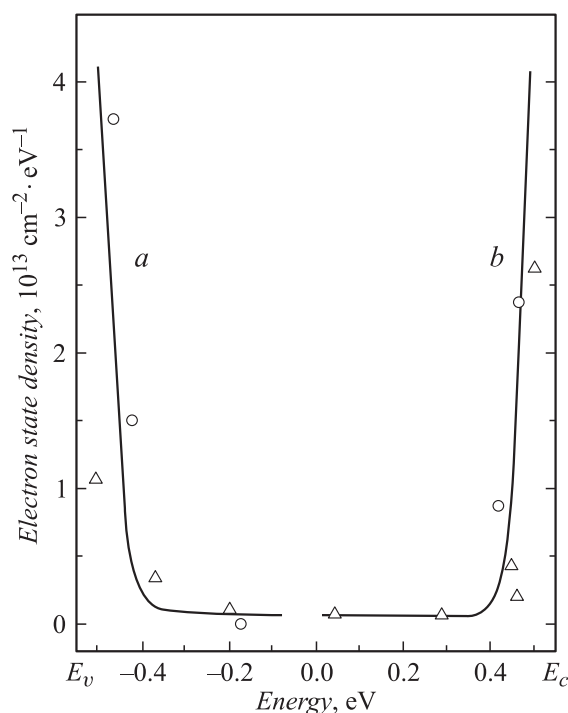
Потенциальная полезность поликристаллических полупроводников зависит от кристаллического совершенства зерен и электронных свойств их границ. Несмотря на то что технологические проблемы приготовления поликристаллических материалов уже решены, практическая значимость межзеренных границ как доминирующего фактора влияния на электрические свойства этих материалов только сейчас находит понимание. Межзеренные границы, в общем случае, двояким образом влияют на электронные свойства материала.

Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые межзеренными границами, существенно уменьшают подвижности основных носителей заряда, что приводит к увеличению эффективного удельного сопротивления полупроводника. Это нежелательно для многих практических применений не только из-за повышенных удельных сопротивлений, но и из-за трудностей получения образцов с воспроизводимым удельным сопротивлением.

Во-вторых, межзеренные границы — это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей, притягивать к себе примеси или собственные дефекты. Эти состояния губят подвижности и времена жизни неосновных носителей заряда.

В литературе предложено достаточно много моделей, которые более или менее успешно интерпретируют экспериментальные данные (см. [5,6]). Однако ни одна из этих моделей не объясняет несоответствие между результатами кристаллографических измерений и изме-

рений электронных характеристик поликристаллов. Исключением являются, пожалуй, только поликристаллы с крупными ( $> 100$  мкм) размерами кристаллитов. Однако и в этом случае экспериментальные методы, позволяющие определять распределения по энергии (т.е. плотность состояний) локализованных уровней (ловушек), связанных с межзеренными границами, базируются только на измерениях характеристик переноса заряда основными носителями [7]. Так, измеряя температурные зависимости проводимости поликристаллических пленок, авторы работы [8], применив метод легирования, установили, что плотность электронных состояний внутри запрещенной зоны резко увеличивается у краев зон проводимости ( $E_c$ ) и валентной ( $E_v$ ) (рис. 1).



**Рис. 1.** Энергетическое распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне на границах зерен в кремнии [8]: *a* — акцепторные ловушки, *b* — донорные ловушки.

## 2. Механизмы рассеяния и транспорт основных носителей заряда в поликристаллах с крупными зёрнами

В обычном понимании поликристалл представляет собой совокупность зёрен (кристаллитов), разделённых межзёренными границами. Проводимость зёрен определяется концентрациями легирующих примесей, их энергией активации, механизмом рассеяния носителей заряда, и зависимость тока от напряжения, как правило, описывается законом Ома. Температурные зависимости проводимости зёрен при умеренном их легировании позволяют определить энергии активации легирующих примесей. В поликристаллах, однако, суммарный ток через образец определяется не только проводимостью зёрен, но и механизмом перехода носителей из одного зёрна в другое — механизмом преодоления межзёренного барьера.

Работа [9] содержит попытку интерпретации электрических свойств поликристаллических полупроводников на основе так называемой сегрегационной модели, согласно которой примесные атомы собираются вблизи межзёренных границ, где они становятся электрически неактивными. Эта модель, однако, оказалась неспособной объяснить ни температурные зависимости проводимости поликристаллов, ни величины подвижностей свободных носителей зарядов.

Вторая модель, предложенная в работе [10] и впоследствии усовершенствованная авторами [11], предполагает наличие на границах раздела достаточно большого количества ловушек, которые лишают подвижности свободные носители заряда. Основываясь на этой модели и предполагая, что ток свободных носителей сквозь межзёренные барьеры подчиняется законам термоэлектронной эмиссии и что эти ловушки только частично заполнены в том случае, когда область обеднения не превышает размер кристаллита, удастся объяснить транспортные явления в поликристаллах, которые определяют их основные электрические свойства.

Схематически энергетическая зонная диаграмма межзёренной границы в поликристаллах  $p$ -типа проводимости показана на рис. 2. Впервые эту модель сформулировали Петриц [12] и Мюэллер [13]. Сейчас эта модель уже хорошо разработана. Предполагается, и это уже доказано, что дырки захватываются состояниями на поверхности раздела, лежащими выше уровня Ферми на межзёренной границе  $E_F$  (рис. 2). Соответствующий положительный заряд компенсируется отрицательно заряженными акцепторами в области пространственного заряда. Эта модель предсказывает существование суммарного тока дырок  $I_p$ , текущего слева направо,

$$I_p = A^* T^2 \exp\{-\beta(\xi + \varphi)[1 - \exp(-\beta U)]\}. \quad (1)$$

Здесь  $\beta = e/kT$ ,  $e$  — заряд электрона,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A^*$  — эффективная

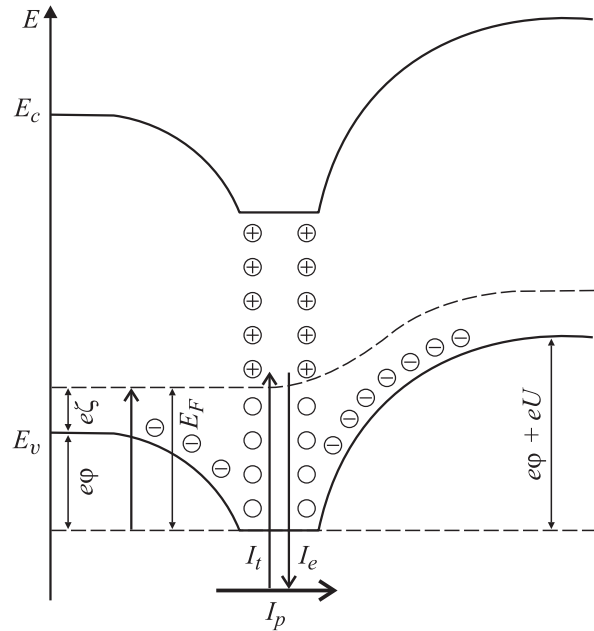


Рис. 2. Энергетическая диаграмма межзёренной границы в поликристаллах  $p$ -типа проводимости.  $I_p$  — дырочный ток через барьер,  $I_t$  и  $I_e$  — токи захвата дырок на ловушки и эмиссии с ловушек,  $E$  — энергия.

постоянная Ричардсона,  $U$  — приложенное напряжение. Смещённый в прямом направлении (левый) барьер обозначен через  $e\varphi$ ,  $e\xi$  — зависящая от концентрации легирования и степени компенсации энергия уровня Ферми в кристаллических зёрнах. (Все энергии отсчитываются от потолка валентной зоны.)

Согласно этой формуле, ток  $I_p$  в поликристалле длиной  $L$  со средними размерами зёрна  $a$  выражается формулой

$$I_p = A^* T^2 \exp[-\beta(\xi + \varphi)][1 - \exp(-\beta Ua/L)], \quad (2)$$

где  $Ua/L$  — падение напряжения, приходящееся на одну межзёренную границу. Обычно эта величина мала по сравнению с  $kT/e$ , что позволяет определить проводимость барьера  $\sigma$  с помощью разложения в ряд Тейлора зависящего от напряжения члена в формуле (2):

$$\sigma = I_p/U = \sigma_\infty \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $\sigma_\infty$  — постоянная величина, а

$$E_a = E_F(T) + kT \ln(eA^*Ta/k\sigma_\infty). \quad (4)$$

Отсюда следует, что, измеряя температурную зависимость проводимости барьера, можно определить энергию активации  $E_a$  и, следовательно, высоту барьера

$$e\varphi = E_a - e\xi. \quad (4a)$$

Поскольку, как отмечалось выше, поликристалл — это совокупность зёрен и межзёренных границ, температурная зависимость проводимости определяется как

проводимостью барьеров, так и проводимостью зерен. Обе эти составляющие подчиняются экспоненциальному закону, правда, с различными энергиями активации. В первом случае — это энергия активации проводимости барьера, во втором — энергия активации легирующей примеси. Поэтому для выяснения роли барьеров в общей проводимости поликристалла исследуют поликристаллы с различной степенью легирования зерен. Как правило, этот метод не позволяет получать однозначные результаты. Во-первых, потому что практически невозможно выращивать поликристаллы с одинаковыми размерами зерен и различным уровнем их легирования и, во-вторых, потому что из-за возможной сегрегации примесей определенное их количество остаются электрически нейтральными, что подтверждают опыты по ионному легированию фосфором поликристаллов кремния [11].

Учитывая все эти трудности, мы предлагаем несколько иной метод исследования поликристаллов, суть которого заключается в изучении температурных зависимостей проводимости при воздействии на образцы излучением определенного спектрального состава и различной интенсивности, что позволяет генерировать строго контролируемое количество дополнительных носителей.

Далее приводятся полученные нами результаты и их интерпретация.

### 3. Экспериментальная часть

Исследовались электрические свойства высокочистых поликристаллов  $p$ -CdTe с удельным сопротивлением (при комнатной температуре)  $\rho \sim 10^2$ – $10^5$  Ом·см, имеющих текстурированную структуру. Образцы вырезались из поликристаллических слитков, выращенных при температурах 600–620°C в процессе финишной очистки CdTe [14]. Контакты наносили после травления образцов в бром-метаноловом растворе методом осаждения золота из раствора хлорного золота. Как правило, такие контакты были близкими к омическим.

Температурные зависимости удельного сопротивления измерялись в области температур от  $T = 290$  до 65 К.

Подсвечивались образцы галогеновой лампой с температурой нити  $\sim 3000^\circ\text{C}$ , что позволяло воздействовать на образцы белым светом с плотностью потока фотонов  $\sim 10^{18}$  см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ .

### 4. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 (кривая  $a$ ) представлена температурная зависимость удельного сопротивления образца  $p$ -CdTe, вырезанного вдоль направления роста монокристалла. При температуре 270 К удельное сопротивление образца составляло  $\rho = 6 \cdot 10^2$  Ом·см, что соответствует концентрации подвижных дырок  $\sim 1.3 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$  и акцепторных центров  $N_A \approx 3 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ .

На температурной зависимости сопротивления этого образца четко обозначаются два наклона: первый — в

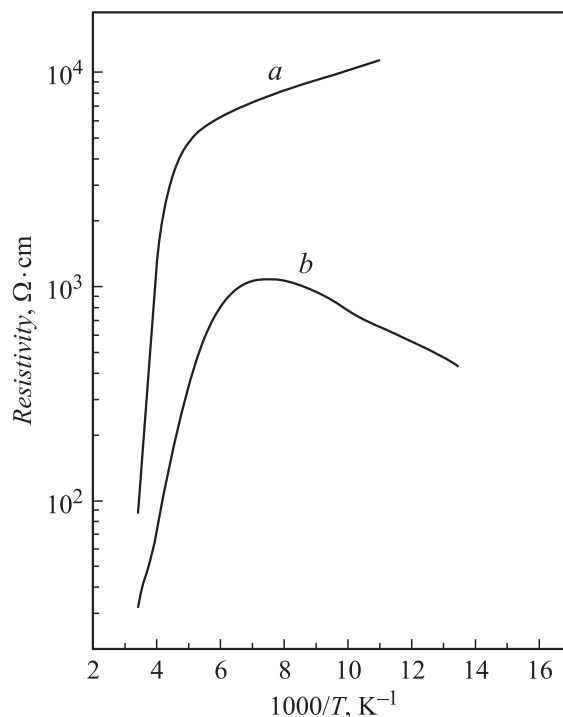


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления низкоомного  $p$ -CdTe:  $a$  — без подсветки,  $b$  — с подсветкой белым светом.

области температур 280–170 К и второй — в области 160 К и ниже. Первый наклон соответствует энергии активации  $(0.24 \pm 0.02)$  эВ и, по-видимому, обусловлен локальными центрами, которые мы наблюдали ранее [15,16].

Второй наклон интерпретировать сложнее. Его нельзя объяснить захватом дырок на более мелкие акцепторы с понижением температуры, так как энергетический уровень таких акцепторов, вычисленный из наклона, должен составлять 0.07 эВ. Однако известно, что количество ионизированных акцепторов при температуре  $T$  есть

$$N_{A-} = N_A / [(2p/N_V) \exp(\Delta E/kT) + 1], \quad (5)$$

где  $N_V$  — плотность состояний в валентной зоне, а  $p$  — концентрация свободных дырок, причем  $p \ll N_A$ . В рассматриваемом температурном интервале все акцепторы с энергией  $\Delta E = 0.07$  эВ ионизованы и, следовательно, не могут давать вклад в изменение концентрации свободных носителей.

Отсюда следует, что этот второй наклон обусловлен уменьшением подвижности дырок при уменьшении температуры из-за их рассеяния на заряженных межзеренных границах. Интенсивность этого рассеяния можно изменить, уменьшая или увеличивая степень заряженности межзеренной границы. Подтверждением этому является рис. 3, на котором представлена температурная зависимость проводимости того же самого образца, измеренная при воздействии белым светом (кривая  $b$ ).

Сравнивая кривые  $a$  и  $b$  на рис. 3, следует отметить три факта.

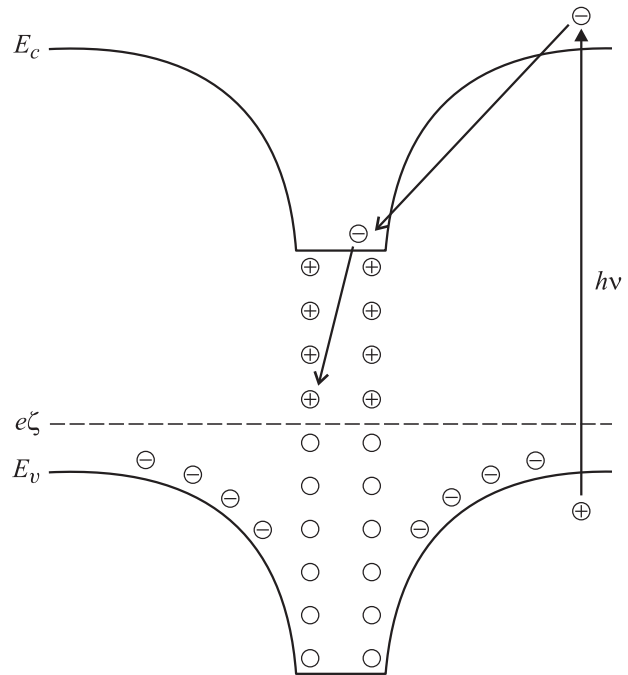
Во-первых, как и следовало ожидать, подсветка не изменяет энергетического положения уровня локального центра, захватывающего дырки при понижении температуры; его энергия активации по-прежнему равна  $(0.24 \pm 0.02)$  эВ. Во-вторых, генерируемое излучением достаточно большое количество неравновесных носителей почему-то не приводит к существенному увеличению проводимости в области температур 280–170 К. В-третьих, и самое значительное, в области температур ниже 170 К подвижность дырок увеличивается как  $\mu \propto T^{-3/2}$ , что характерно для рассеяния носителей на акустических фононах.

Интерпретация полученных результатов может вызывать сомнения, особенно если учесть тот факт, что они получены на поликристаллах CdTe, по-видимому, впервые. Однако результаты объяснимы на основе модели барьерной проводимости поликристаллов, и мы твердо убеждены в этом.

Из представленных на рис. 3 данных следует, что проводимость барьера (см. формулу (3)) определяется энергией активации  $E_a = (0.07 \pm 0.005)$  эВ. Отсюда по формуле (4а) можно вычислить высоту потенциального барьера на границе зерен. Уровень Ферми в зерне  $e\xi = E_v - kT \ln(p/N_v)$  при температуре  $\sim 200$  К лежит на  $(0.20 \pm 0.01)$  эВ выше потолка валентной зоны, соответственно высота барьера составит  $(0.13 \pm 0.01)$  эВ. Барьер этот обусловлен накоплением на межзеренной границе определенного заряда, величину которого, к сожалению, вычислить невозможно, поскольку зависимость плотности состояний на межзеренных границах от энергии в поликристаллах CdTe известна лишь качественно. Заряд этот, однако, можно изменять, повышая или понижая уровень Ферми (легированием) либо освещая образец излучением определенного спектрального состава.

Поглощение света вблизи барьера приводит к нейтрализации локализованных зарядов, уменьшая тем самым высоту барьера и увеличивая величину барьерной проводимости. Впервые метод модуляции высоты барьера световыми потоками применил Петриц [17] в 1956 г.

Модель, основываясь на которой мы объясняем полученные результаты, представлена на рис. 4. Поглощаемое образцом излучение генерирует в нем дополнительные количества дырок и электронов:  $\Delta p = G\tau_p$  и  $\Delta n = G\tau_n$  соответственно, где  $G$  — количество поглощаемых (в  $1 \text{ см}^3$  в 1 с) в образце фотонов, а  $\tau_p$  и  $\tau_n$  — времена жизни дырок и электронов. Заметим, что в поликристаллах CdTe  $\tau_p < \tau_n$  и поэтому неравновесная концентрация генерируемых электронов существенно больше неравновесной концентрации дырок. Однако это не приводит к изменению типа проводимости образца (первые наклоны кривых  $a$  и  $b$  на рис. 3 одинаковы), но существенно изменяет характер проводимости при  $T < 160$  К. Объясняется это тем, что неравновесные электроны быстро нейтрализуют захваченные межзерен-



**Рис. 4.** Модель нейтрализации заряда, захваченного ловушками межзеренной границы, при генерации носителей светом с энергией фотонов  $h\nu$ .

ными ловушками дырки, что и приводит к существенному уменьшению высоты барьера.

Неравенство  $\Delta n$  и  $\Delta p$  объясняет и незначительное изменение проводимости образца при высоких температурах: возбуждаемые светом дырки захватываются частично опустошенными межзеренными ловушками и поэтому не дают вклад в проводимость.

По-видимому, уместно сделать некоторые замечания, касающиеся области температур, в которой существенную роль начинает играть барьерная проводимость. Ток электронной эмиссии, определяемый формулой (1), учитывает только наличие у носителя энергии, достаточной для преодоления барьера. Однако, переходя из одного зерна в другое, носитель должен обладать еще и определенным квазиимпульсом, для того чтобы найти незанятую ячейку во втором зерне. Это квантово-механическое правило отбора приводит к уменьшению скорости межзеренных переходов, и ток термоэлектронной эмиссии поэтому должен быть уменьшен на некоторый фактор  $\eta$ , минимальная величина которого равна 0.8 при 300 К и 0.05 при 77 К [2]. Этот фактор определяется в основном разориентацией кристаллографических осей соседних зерен и поэтому при высоких температурах, когда рассеяние на большом количестве фононов эффективно „помогает“ носителю найти свое место в  $k$ -пространстве соответствующего зерна, этот фактор велик. При понижении температуры, когда фононов в поликристалле становится все меньше,  $\eta$  уменьшается.

На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления более высокоомного образца, но с примерно такими же размерами зерен, что



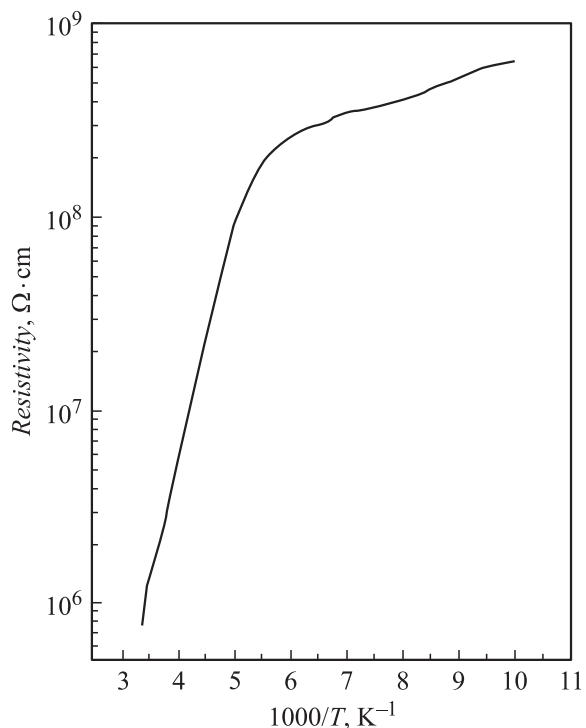


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления высокоомного  $p$ -CdTe.

и в образце, для которого результаты приведены на рис. 3. Общий вид зависимости идентичен. Все так же основной наклон обусловлен дефектами с энергией ионизации  $(0.24 \pm 0.02)$  эВ, а вычисленная из второго наклона высота межзеренного барьера оказалась равной  $\sim (0.07 \pm 0.01)$  эВ. Это и понятно — в данном образце уровень Ферми располагается существенно дальше от потолка валентной зоны и, следовательно, попадает в область значительно меньшей плотности состояний (рис. 1).

## 5. Заключение

В данной работе, основываясь на модели образования межзеренных барьеров из-за накопления на границах локализованных зарядов и предполагая, что ток свободных носителей сквозь межзеренные барьеры подчиняется законам термоэлектронной эмиссии, мы попытались объяснить транспортные явления в крупнозернистых поликристаллах CdTe.

Модель эта не бесспорна. В частности, недавно появилась работа [18], в которой рассматриваются транспортные явления в поликристаллических пленках кремния, и авторы считают, что ток через барьер — туннельный ток. Вычисленная на основе этого предположения высота барьера равна 0.55 эВ. С этим мы не можем согласиться, поскольку экспериментально измеренные высоты барьеров в аналогичных поликристаллах кремния не превышают 0.03 эВ.

В нашей работе показано, что удается определять барьеры, не прибегая к методу легирования. Более того, воздействие белым светом существенно увеличивает подвижность основных носителей зарядов, что может облегчить получение низкоомных подложек из поликристаллов CdTe.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. В.С. Багаеву за ценные советы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 02-02-17324 и № 00-02-16500).

## Список литературы

- [1] H.J. Leamy, G.E. Pike, C.H. Seager. *Crain Boundaries in Semiconductors* (North Holland, N.Y., 1982).
- [2] E.S. Yang. *Thin Sol. Films*, **93**, 287 (1982).
- [3] R.R. Shah, D.C. Hollingsworth, G.A. Dejong, D.L. Crosthwait. *Electron. Dev. Lett.*, **EDL-2**, 159 (1981).
- [4] T.I. Kamins. *Electron. Dev. Lett.*, **EDL-3**, 341 (1982).
- [5] I.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [6] N.C.C. Lu, L. Gertzberg, C.Y. Lu, J.D. Meindl. *IEEE Trans.*, **ED-28**, 818 (1981).
- [7] *Поликристаллические полупроводники* (М., Мир, 1989) ч. 2, с. 116.
- [8] H.C. de Graaff, M. Huybers, J.G. de Groot. *Sol. St. Electron.*, **25**, 67 (1982).
- [9] A.L. Frupp. *J. Appl. Phys.*, **46**, 1240 (1975).
- [10] I.Y.W. Seto. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 701 (1975).
- [11] G. Baccarani, B. Ricco. *J. Appl. Phys.*, **49**, 11 (1978).
- [12] R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **110**, 1265 (1958).
- [13] R.K. Mueller. *J. Appl. Phys.*, **32**, 635 (1961).
- [14] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков. Патент РФ № 243014 от 20.12.1999 г.
- [15] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **35**, 1192 (2001).
- [16] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **36**, 937 (2002).
- [17] R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **104**, 1508 (1956).
- [18] Fanying Meng, Rongqiang Cui. *Jap. J. Appl. Phys.*, **41**, 185 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

## Transport phenomena in coarse-grained polycrystals of CdTe

S.A. Kolosov, Y.V. Klevkov, A.F. Plotnikov

P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Electrical characteristics of grain boundaries in polycrystalline CdTe have been investigated. The transport properties of polycrystals are interpreted in terms of grain-boundary trapping model. The experiments, have been performed using a light beam and indicate that it is possible to change the heights of grain boundaries electronic barriers and consequently the mobility of free charges by the brightening technique.