

Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe

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

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

(Получена 7 июля 2003 г. Принята к печати 14 июля 2003 г.)

Исследованы температурные зависимости проводимости, фотопроводимости и подвижности дырок в мелкозернистых поликристаллах CdTe. Результаты хорошо согласуются с представлениями о заряженных межзеренных границах. Определены величины межзеренных потенциальных барьеров и характер их влияния на подвижности свободных носителей зарядов.

1. Введение

Многообещающее развитие солнечной полупроводниковой энергетики требует создания дешевого материала для фотопреобразователей. Одним из наиболее перспективных материалов, пригодных для этих целей, является поликристаллический CdTe. Этот полупроводник, являясь прямозонным и обладая шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.5$ эВ при комнатной температуре, оптимален для детектирования солнечного излучения. Теоретический предел эффективности преобразования в поликристаллах CdTe составляет 29%, однако в практических устройствах эта величина не превышает 12%, что связано с первой очередь с трудностями управления транспортными характеристиками в поликристаллах [1].

Второе перспективное направление практического использования поликристаллов CdTe — создание на их основе детекторов жесткого рентгеновского и γ -излучения. Большие атомные номера компонент материала $Z = 48$ (Cd) и $Z = 52$ (Te) обеспечивают более высокую квантовую эффективность по сравнению с детекторами на основе кремния. Широкая запрещенная зона позволяет CdTe-детекторам работать при комнатных температурах. Однако значительные потери генерируемого излучением заряда при его транспорте между электродами приводят к существенному уменьшению энергетического разрешения. Например, в детекторе толщиной 2 мм при приложении к нему напряжения 300 В только 16% генерируемых излучением носителей детектируются прибором при величине произведения подвижности и времени жизни дырок $\mu\tau = \mu_p\tau_p = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/В по сравнению с почти полным сборанием носителей при $\mu_p\tau_p \sim 10^{-3}$ см²/В. Факт этот обусловлен низкой подвижностью и малыми временами жизни дырок [2].

Эти проблемы нашли уже широкое понимание, и поэтому неудивительно, что в большинстве работ, посвященных изучению электрофизических свойств поликристаллов, изучаются именно транспортные явления [3–5].

Физика поликристаллических полупроводников — это в основном физика межзеренных границ. Поликристаллический материал представляет собой совокупность сравнительно небольших кристаллитов, разделенных межзеренными границами. Внутри каждого кристаллита атомы распределены строго периодически. Межзеренные границы — комплексные структуры, состоящие обычно

из нескольких слоев пространственно разупорядоченных атомов, и они являются переходными областями между различно ориентированными кристаллитами.

В зависимости от размеров кристаллитов, степени заряженности межзеренных границ, характера их взаимодействия с фоновыми и легирующими примесями свойства поликристаллических полупроводников могут различаться необычно резко.

В предыдущей нашей работе [6] исследовались транспортные явления в крупнозернистых поликристаллах *p*-CdTe (размеры зерен ~ 100 мкм). В [6] мы установили, что в таких поликристаллах подвижность дырок при близких к комнатным температурам определяется рассеянием на акустических фонах, а в области более низких температур — рассеянием на заряженных межзеренных границах. Кроме того, оказалось, что подвижностью дырок можно управлять, подсвечивая образец белым светом.

В настоящей работе представляются результаты исследований транспортных явлений в мелкозернистых поликристаллах CdTe.

2. Транспорт носителей заряда в поликристаллах с мелкими зернами

Модель, основываясь на которой мы будем объяснять представляемые далее экспериментальные результаты, впервые была представлена Дж. Сето [4] и впоследствии усовершенствована Г. Ваккарани и Б. Рикко [5]. В ее основе лежит предположение о том, что электрические свойства поликристаллов определяются захватом носителей на оборванные связи атомов, локализованных на межзеренных границах, что приводит, во-первых, к уменьшению участвующих в проводимости свободных носителей заряда и, во-вторых, к существенному уменьшению их подвижности из-за рассеяния на возникающих на границах потенциальных барьерах.

В реальных поликристаллах кристаллиты имеют разные размеры и разные площади поверхности. Учесть это в теоретических выкладках практически невозможно. Поэтому в модели предполагается, что все кристаллиты одинаковы, имеют размер L [см] и в них присутствует примесь только одного типа в концентрации N [см⁻³].

Предполагается далее, что ширина границы раздела гораздо меньше L и содержит она Q_t [см⁻²] ловушек, которые частично или полностью заряжаются, захватывая свободные носители тока. Иллюстрирует эту модель рис. 1. Предполагается, что все свободные носители заряда из области $L/2-l$ вблизи границы захватываются межзеренными ловушками, в результате чего образуется обедненная область, вклад подвижных носителей в которой далее не учитывается. Реальный поликристалл — трехмерная структура, однако для выяснения всех характерных особенностей его транспортных свойств достаточно рассмотреть одномерную модель.

В рамках этих предположений решение уравнения Пуассона

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{qN}{\epsilon}, \quad l < |x| < L/2 \quad (1)$$

(ϵ — диэлектрическая проницаемость поликристалла) позволяет определить распределение потенциала:

$$V(x) = \frac{qN}{2\epsilon}(x-l)^2 + V_{v0}, \quad l < |x| < L/2, \quad (2)$$

где V_{v0} — потенциал края валентной зоны в центре кристаллита, q — заряд электрона. В этих вычислениях уровень Ферми в собственном материале принят за нулевой уровень отсчета энергии и энергия положительна в направлении к валентной зоне.

При заданных размерах кристаллитов в зависимости от степени их легирования возможны два случая: а) $LN < Q_t$ и б) $LN > Q_t$.

Первый случай, $LN < Q_t$, соответствует условиям, когда кристаллит полностью обеднен, а ловушки лишь частично заполнены. В этих условиях высота потенциального барьера V_b есть

$$V_b = \frac{qL^2N}{8\epsilon}. \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что высота барьера линейно возрастает с увеличением концентрации N . Уровень Ферми в этом случае определяется как

$$E_F = E_t - kT \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Q_t}{LN} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

T — температура, k — постоянная Больцмана.

Во втором случае, $LN > Q_t$, только часть кристаллита обеднена, высота потенциального барьера равна

$$V_b = \frac{qQ_t^2}{8\epsilon N}. \quad (5)$$

Суммарный ток через поликристалл определяется как проводимостью зерен, так и механизмом перехода носителей из одного зерна в другое, т.е. проводимостью межзеренных границ. Как правило, проводимость кристаллов существенно превышает проводимость границ,

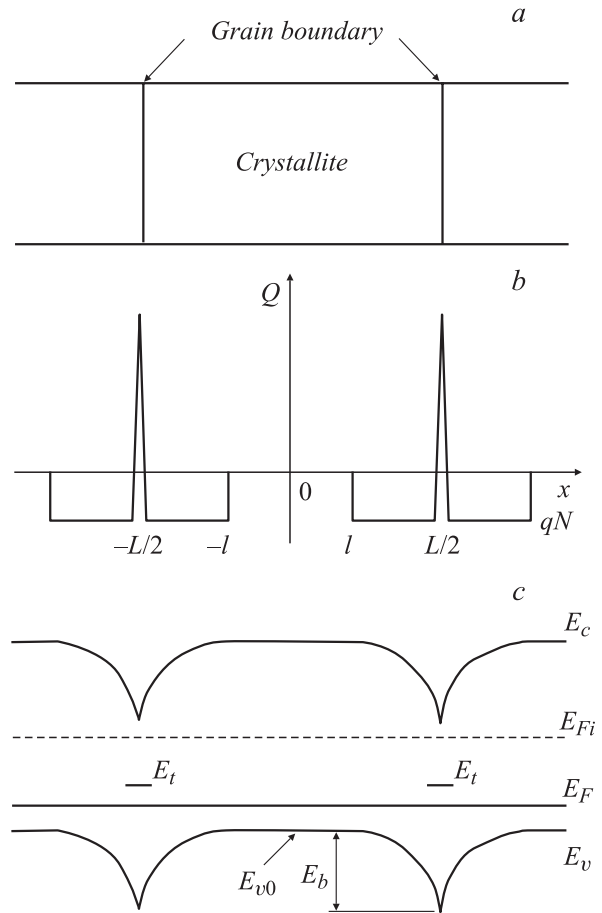


Рис. 1. Модель межзеренной границы в поликристаллах p -типа проводимости: а — структура поликристалла; б — распределение заряда Q в зерне и на границе; в — зонная диаграмма. E_c — край зоны проводимости, E_v — край валентной зоны, E_t — уровень ловушек, E_{Fi} — уровень Ферми в собственном полупроводнике, E_b — высота энергетического барьера, $E_{v0} = qV_{v0}$.

поэтому, изучая транспортные свойства поликристаллов, в первую очередь следует рассматривать проводимости межзеренных областей.

В литературе рассматриваются два наиболее важных процесса, определяющих ток через границы: туннельные процессы (полевая эмиссия) и термоэлектронная эмиссия. Туннельные токи существенны в случае очень узких барьеров, например, в сильно легированных поликристаллах кремния с размерами зерен ~ 1 мкм. В умеренно легированных поликристаллах ($N \sim 10^{16} - 10^{17}$ см⁻³) туннельные токи пренебрежимо малы по сравнению с токами термоэлектронной эмиссии [4].

Плотность тока термоэлектронной эмиссии при приложении к барьеру напряжения $U_a < kT/q$ равна

$$j = \frac{q^2 p_a}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right) U_a, \quad (6)$$

где p_a — усредненная концентрация дырок в частично обедненном кристаллите, m^* — их эффективная масса.

Из формулы (6) следует, что проводимость поликристалла с размерами кристаллита L есть

$$\sigma = \frac{Lq^2 p_a}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right). \quad (7)$$

Полагаем $qV_b = E_b$, и, следовательно,

$$\sigma \propto \exp[-(E_g/2 - E_F)/kT] \quad \text{при } NL < Q_t, \quad (8a)$$

$$\sigma \propto T^{-1/2} \exp(-E_b/kT) \quad \text{при } NL > Q_t. \quad (8b)$$

Эффективное значение подвижности при этом есть

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right). \quad (9)$$

3. Экспериментальная часть

Исследовались температурные зависимости проводимости, подвижности носителей заряда и фотопроводимость в высокочистых поликристаллах p -CdTe с удельным сопротивлением (при комнатной температуре) $\rho \sim 10^2 - 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, имеющих текстурированную структуру. Образцы вырезались из поликристаллических слитков, синтезированных из глубоко очищенных компонентов при температурах $600 - 620^\circ\text{C}$ [7]. Контакты наносили после травления образцов в бром-метаноловом растворе методом осаждения золота из раствора хлорного золота. Как правило, такие контакты близки к омическим.

Температурные зависимости проводимости и спектры фотопроводимости измерялись в области температур от 290 до 65 К.

Подвижности свободных дырок определялись из результатов измерений нестационарной фотопроводимости по методу [8].

В процессе измерений для увеличения концентрации подвижных носителей заряда образцы подсвечивались галогеновой лампой с температурой нити $\sim 3000^\circ\text{C}$ (поток фотонов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Температурные зависимости проводимости

На рис. 2 представлена температурная зависимость удельного сопротивления образца p -CdTe с размерами зерен от 5 до 10 мкм и удельным сопротивлением $6 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 250 К (кривая a). Вычисленная по наклону прямолинейного участка энергия активации проводимости оказалась равной 0.09 эВ. Эту энергию активации невозможно объяснить захватом дырок при понижении температуры на акцепторный уровень $E_v + 0.09 \text{ эВ}$, так как в рассматриваемом интервале температур все такие акцепторы полностью ионизованы [9]

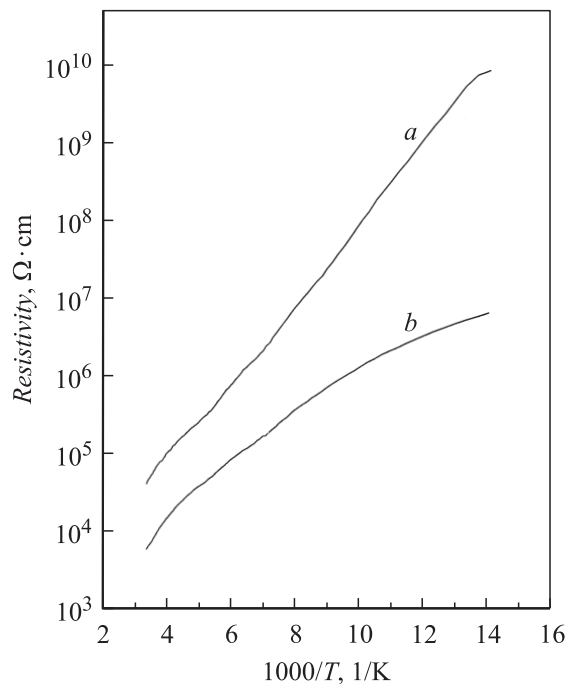


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления мелкозернистого p -CdTe: a — без подсветки, b — с подсветкой белым светом.

и, следовательно, не могут давать вклад в изменение концентрации.

Отсюда следует, что наблюдаемый наклон можно объяснить только уменьшением подвижности дырок при уменьшении температуры из-за их рассеяния на потенциальных барьерах межзеренных границ, средняя высота которых как раз и определяет энергию активации — уравнение (9). Заметим, что подобное явление мы наблюдали и ранее в крупнозернистых поликристаллах [6].

Зная высоту потенциального барьера, по формулам (5) и (9) можно оценить (оценить, но не точно вычислить, поскольку используется, за отсутствием лучшей, слишком упрощенная модель) плотность заряженных ловушек на границе раздела и величину эффективной подвижности дырок, которые в данном случае оказываются равными: $Q_t \approx 7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $\mu_{\text{eff}} \approx 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Оценив эти величины и предполагая, что дырки в валентную зону возбуждаются из тех же самых центров с энергетическим уровнем $E_v + 0.24 \text{ эВ}$, которые мы неоднократно обнаруживали ранее в подобных поликристаллах [6,10,11], можно утверждать, что в данном образце концентрация легирующей акцепторной примеси $N_a \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и произведение $LN_a > (1-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} > Q_t$, что подтверждает справедливость использования формулы (8b) для интерпретации наблюдаемых результатов.

Интенсивность рассеяния носителей на межзеренных потенциалах можно изменить, уменьшая или увеличивая степень заряженности межзеренной границы. Подтверждением этому является кривая b на рис. 2,

представляющая температурную зависимость удельного сопротивления того же самого образца, измеренную при освещении.

В поликристаллах CdTe всегда произведение $\mu\tau$ для электронов существенно больше, чем для дырок, $\mu_e\tau_e \gg \mu_p\tau_p$, поэтому белый свет генерирует в основном подвижные электроны, которые, быстро сваливаясь в потенциальную яму вблизи границы раздела и рекомбинируя с захваченными в этой же области дырками, уменьшают „заряженность“ межзеренной границы, понижая тем самым высоту потенциального барьера.

Вычисленная из среднего наклона температурной зависимости удельного сопротивления (рис. 2, кривая *b*) высота потенциального барьера составляет 0.06 эВ. Уменьшение высоты барьера на 0.03 эВ приводит к увеличению на несколько порядков подвижности дырок при температурах ~ 80 К.

4.2. Подвижности дырок в мелкозернистых поликристаллах *p*-CdTe

В данной работе подвижность свободных носителей мы определяли по результатам измерения нестационарной фотопроводимости.

Образец, вырезанный в форме параллелепипеда с площадью поперечного сечения S и длиной L , помещался в пучок монохроматического света, падающего перпендикулярно приложенному к образцу электрическому полю. Облучались образцы импульсами света с фронтами в форме „ступеньки“ и энергией квантов меньше ширины запрещенной зоны.

Мощность поглощенного в образце излучения, которая идет на возбуждение носителей, можно определить из выражения

$$I = \frac{h\nu SL}{\beta} \frac{dp}{dt}, \quad (10)$$

где $h\nu$ — энергия поглощенного кванта, β — квантовый выход (предполагается равным 1), dp/dt — темп генерации носителей на линейном участке зависимости фототока от времени. В нашем случае при освещении образца происходит генерация дырок, поскольку используется излучение с энергией кванта меньше ширины запрещенной зоны.

Скорость изменения тока в образце можно записать как

$$\frac{di}{dt} = \frac{e\mu U S}{L} \frac{dp}{dt}, \quad (11)$$

где U — приложенное к образцу напряжение. Исключая из выражений (10) и (11) темп генерации dp/dt , можно получить выражение для подвижности

$$\mu = \frac{h\nu L^2 (di/dp)}{IeU}. \quad (12)$$

Измерения проводились при температуре 300 К для различных энергий кванта падающего излучения. Типичная зависимость фототока от времени представлена на

рис. 3. Как следует из рисунка, постоянная времени фототока довольно большая, ~ 0.5 с, что говорит о низкой подвижности носителей. На начальном участке нарастание тока через образец носит практически линейный характер, что и позволяет воспользоваться выражением (12) для определения подвижности.

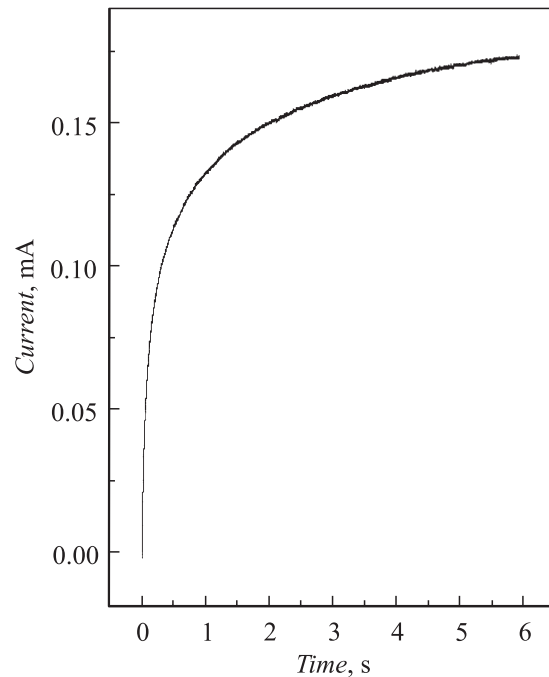


Рис. 3. Временная зависимость фототока через образец *p*-CdTe при освещении его импульсом света в форме „ступеньки“.

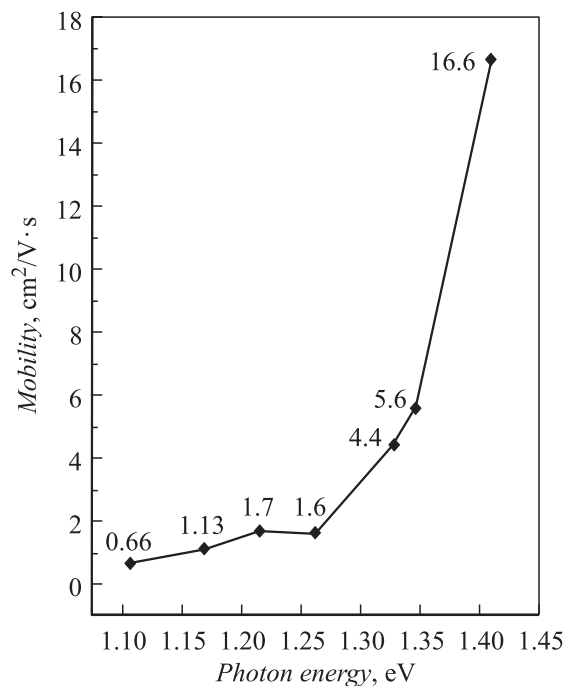


Рис. 4. Зависимость подвижности носителей в мелкокристаллическом *p*-CdTe от энергии кванта возбуждающего излучения. Приведены полученные значения подвижности в $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

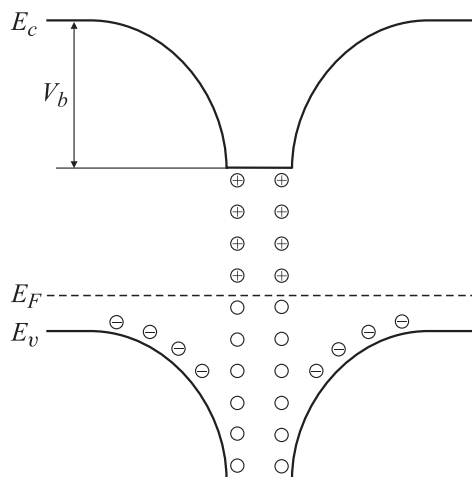


Рис. 5. Энергетическая диаграмма межзеренной границы в поликристаллах p -типа проводимости.

Результаты расчетов для различных длин волн падающего излучения представлены на рис. 4. Следует отметить ярко выраженную зависимость подвижности от энергии кванта и, что наиболее важно, резкое возрастание ее по мере приближения энергии кванта к ширине запрещенной зоны. Данный результат можно объяснить на основе предложенной ранее модели нейтрализации поверхностного заряда на границах зерен [6]. Как уже упоминалось в указанной работе, поверхностная плотность состояний на границе распределена по энергиям в запрещенной зоне непрерывно и возрастает у ее краев. В равновесных условиях состояния на границе с энергией, большей энергии Ферми, заполнены захваченными на них дырками (рис. 5). При облучении образца светом происходит захват электрона на поверхностное состояние с соответствующей энергией, где он нейтрализует заряд дырки. Этот механизм приводит к снижению потенциального барьера и, следовательно, к увеличению подвижности дырок. С ростом энергии кванта высота барьера уменьшается сильнее, так как у границ зоны плотность состояний существенно выше, а следовательно, и больше количество нейтрализуемых дырок.

4.3. Фотопроводимость

Изучение спектральных зависимостей фотопроводимости — один из самых информативных методов выяснения влияния различных несовершенств полупроводника на его электрофизические свойства. Этот метод ранее уже был применен нами для исследования свойств поликристаллов CdTe [11]. В [11] было показано, что времена релаксации возбужденных с „межзеренных“ ловушек дырок достаточно велики и поэтому разумные сведения о ловушках можно получить только из измерений фотопроводимости на постоянном токе (без модуляции светового потока). Об этом свидетельствуют и данные, приведенные на рис. 3.

На рис. 6 представлен спектр фотопроводимости одного из исследованных нами образцов p -CdTe, измеренный на постоянном токе. Полученный результат согласуется с моделью межзеренных ловушек.

В равновесном состоянии ловушки, уровни энергий которых лежат выше уровня Ферми, заняты дырками (рис. 5). Плотность этих состояний максимальна у дна зоны проводимости и достаточно резко уменьшается в глубь запрещенной зоны [12]. При освещении образца излучением с энергиями квантов, меньшими ширины запрещенной зоны, возможны переходы электронов из валентной зоны на занятые дырками ловушки, что и обуславливает фотопроводимость. Красная граница спектра должна совпадать с положением уровня Ферми, однако из-за малой плотности состояний в этой области сигналы фотопроводимости малы. По мере увеличения энергии квантов величина фотопроводимости увеличивается, достигая максимума при $h\nu = E_g - E_b$. Далее сигнал фотопроводимости должен резко спадать. На практике же слишком резкого спада ожидать не следует из-за наличия в неупорядоченных полупроводниках „хвостов плотности состояний“ в запрещенной зоне.

Предполагаемая модель позволяет без каких-либо дополнительных предположений и громоздких вычислений достаточно точно оценивать высоты потенциальных барьеров на межзеренных границах.

В частности, в данном образце величина барьера E_b , определенная из измерений фотопроводимости, равна 0.085 эВ, что хорошо согласуется с полученной ранее из результатов измерения температурной зависимости величиной ~ 0.1 эВ [6].

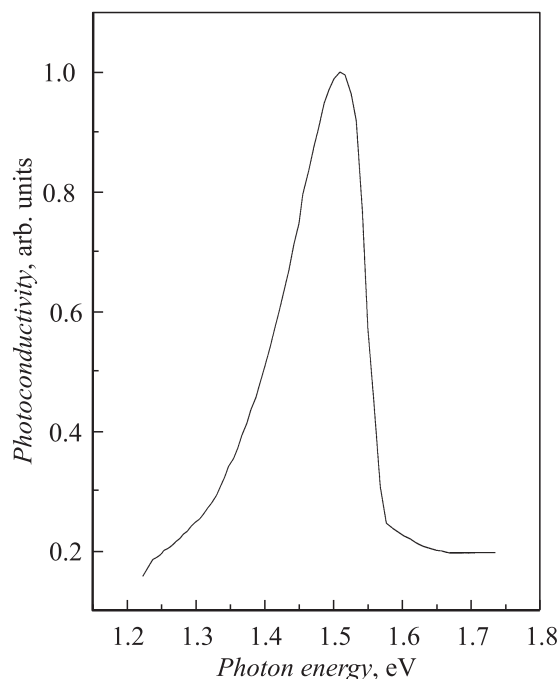


Рис. 6. Спектр фотопроводимости поликристалла p -CdTe при температуре 70 К.

5. Заключение

Представленные в данной работе результаты исследований температурных зависимостей проводимости, подвижностей свободных носителей зарядов и фотопроводимости в поликристаллах CdTe свидетельствуют о том, что барьерная модель позволяет достаточно хорошо интерпретировать экспериментальные результаты.

Две основные модели рассматриваются в настоящее время для объяснения транспортных свойств поликристаллов — сегрегационная [12] и „ловушечная“ (предполагающая захват носителей на границах раздела) [13]. Холловские измерения легированных фосфором поликристаллических пленок кремния показывают, что концентрация электрически активных примесей в зернах значительно меньше суммарной концентрации имплантированных ионов фосфора. Этот факт, с одной стороны, подтверждает гипотезу о существенной сегрегации примесей на границах зерен. С другой стороны, температурные зависимости проводимости поликристаллических пленок удается объяснить только на основе „ловушечной“ модели. Для разумных сопоставлений экспериментальных результатов с той или иной теорией необходимы знания размеров зерен и энергетического распределения электронных состояний межзеренных ловушек. Размеры зерен экспериментально определить несложно (рентгеновские измерения), энергетическое же распределение электронных состояний ловушек — вопрос дискуссионный. Существует два мнения: 1) все межзеренные ловушки имеют одинаковый энергетический уровень, расположенный вблизи середины запрещенной зоны, и 2) электронные состояния ловушек непрерывно распределены в пределах запрещенной зоны с возрастанием плотности состояний по мере приближения к ее краям.

Полученные в данной работе результаты наиболее адекватно объяснимы на основе „ловушечной“ модели и непрерывного распределения энергий ловушек в пределах запрещенной зоны.

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] A. Balcioglu, R.K. Ahrenkiel, F. Hasoon. *J. Appl. Phys.*, **88**, 7175 (2000).
- [2] Tadayuki Takahashi, Shin Watanabe. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **48**, 950 (2001).
- [3] A. Zumbiehl, M. Hage-Ali, M. Agoub, R. Regal, J.M. Koebel, P. Siffert. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **49**, 1254 (2002).
- [4] J.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [5] G. Vaccarani, B. Ricco. *J. Appl. Phys.*, **49**, 5565 (1978).
- [6] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **38**, (2004).

- [7] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков. Патент РФ № 243014 от 20.12.1999 г.
- [8] L. Gildart, A.W. Ewald. *Phys. Rev.*, **83**, 359 (1951).
- [9] К. Зеегер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977) гл. 3. [Пер. с англ.: K. Seeger. *Semiconductor Physics* (Springer Verlag, Wien—N. Y., 1973)].
- [10] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **35**, 1192 (2001).
- [11] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **36**, 937 (2002).
- [12] A.L. Frupp. *J. Appl. Phys.*, **46**, 1240 (1975).
- [13] Y.W. Seto. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 701 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

The electrical properties of fine-grained polycrystalline CdTe

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

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Temperature dependences of conductivity, photoconductivity and hole mobility in fine-grain polycrystalline CdTe have been studied. The results agree well with a concept of charged intergrain boundaries. Magnitudes of intergrain potential barriers and the character of their influence upon the free carrier mobility are determined.