

Влияние пассивации поверхности p -CdTe в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ на вольт-амперные характеристики контактов

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

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

(Получена 11 января 2006 г. Принята к печати 24 января 2006 г.)

Исследованы вольт-амперные характеристики контактов при температурах 300 и 77 К. Контакты были получены химическим осаждением Au на поверхность (111) поликристаллического p -CdTe после травления в бром-метаноле и после пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Показано, что пассивация поверхности заметно приближает вольт-амперные характеристики к линейным при 300 К и лишь незначительно при 77 К. Измерения низкотемпературной фотопроводимости образцов показали, что пассивация поверхности в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ уменьшает плотность поверхностных состояний на границе металл–полупроводник.

PACS: 73.40.Ns, 81.65.Ps

1. Введение

Несмотря на то что в последние годы интерес к соединениям $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, и CdTe в частности, несколько уменьшился в связи с серьезными трудностями получения соединений высокого качества, они по-прежнему остаются привлекательными для создания на их основе солнечных элементов и детекторов ионизирующего излучения. Высокое удельное сопротивление CdTe, необходимое для практических применений, традиционно получают путем сильного легирования монокристаллов донорной примесью, например Cl. Одна из стоящих на этом пути проблем — низкая подвижность и малое время жизни дырок в сильно легированном высокоомном CdTe. Низкая подвижность приводит к слабому спектральному и временному разрешению детекторов, а малое время жизни — к потере полезного сигнала.

С другой стороны, нет принципиальных ограничений на применение в качестве детекторов и солнечных элементов поликристаллов CdTe p -типа проводимости, полученных по технологии низкотемпературного синтеза в неравновесных условиях без специального легирования [1].

Другая проблема, в равной мере относящаяся как к сильно легированному монокристаллу, так и к нелегированному поликристаллу, — это проблема нанесения контактов на поверхность высокоомного CdTe. Такие контакты должны удовлетворять следующим требованиям: они должны быть низкоомными, с линейными вольт-амперными характеристиками во всем диапазоне температур, от комнатных до температуры жидкого азота и ниже, не подверженными деградации со временем, воспроизводимыми. Проблеме контактов к CdTe посвящено множество работ, и тем не менее отлаженной технологии не существует.

Одна из трудностей получения хорошего омического контакта к CdTe состоит в том, что CdTe имеет большую работу выхода — 5.5 эВ и выше, в зависимости от концентрации носителей и температуры [2]. Наиболее близкую работу выхода имеет Au — 4.58 эВ, но отличие

все же значительно, и не существует каких-либо металлов со столь большой работой выхода, как в CdTe. Поэтому авторы работы [3] предложили использовать для контакта к p -CdTe соединение $\text{Cd}_{0.6}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$ с работой выхода 5.9–6.0 эВ. Такой контакт имеет постоянное сопротивление примерно до 100 К, но деградирует со временем из-за диффузии Hg в объем полупроводника [4]. В работе [5] был получен хороший омический контакт к высокоомному p -CdTe химическим осаждением Au, а к низкоомному — осаждением Cu, авторы [6] получили квазиомический контакт к низкоомному p -CdTe, используя сплав Au–Cu [6]. Однако никто из авторов упомянутых работ не приводит вольт-амперные характеристики (ВАХ) при низких температурах. Кроме того, эти работы выполнены на монокристаллах, полученных в квазиравновесных условиях.

Вторая трудность в получении омического контакта заключается в том, что на поверхности полупроводника присутствуют электронные состояния, которые фиксируют уровень Ферми на границе раздела, и высота барьера слабо зависит от типа металла [7]. Таким образом, использование металла, хорошо согласованного по работе выхода с полупроводником, еще не гарантирует получение омического контакта. Зависимость заселенности поверхностных состояний от температуры приводит к тому, что омический контакт, с линейной ВАХ при комнатных температурах, становится неомическим при низких температурах. За исключением случаев нанесения контактов на сколотую в вакууме поверхность, между металлом и полупроводником практически всегда существует слой окисла. Поэтому важную роль при нанесении контактов играет подготовка поверхности.

В настоящей работе мы предприняли попытку отработать воспроизводимую технологию подготовки поверхности и нанесения устойчивых омических контактов на поликристаллы CdTe p -типа проводимости, полученные в неравновесных условиях без специального легирования, которые бы сохраняли линейность ВАХ в диапазоне температур $T = 300$ –70 К.

2. Экспериментальная часть

Исследовались вольт-амперные характеристики образцов p -CdTe состава, близкого к стехиометрическому, выращенных из паровой фазы в результате пересублимации бинарного соединения при температуре кристаллизации $\sim (600\text{--}620)^\circ\text{C}$. Скорость роста составляла ~ 500 мкм/ч. Такие условия роста позволили получить поликристаллический слиток со средним размером зерна ~ 1.5 мм и направлением монокристаллического зерна [111] в текстуре [8].

Образцы, вырезанные из поликристаллических слитков, подвергали механической шлифовке, полировке с последующим травлением в растворе бром-метанола. Контакты Au наносили на плоскости {111} осаждением из раствора хлорного золота. ВАХ снимали при двух температурах — 300 и 77 К. После этого контакты механически удалялись. Поверхность шлифовали, полировали и после травления в бром-метаноле пассивировали погружением образца в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ на 1.5 мин. После такой обработки вновь наносили контакты указанным выше способом и повторяли измерения ВАХ при тех же температурах. Также были проведены измерения низкотемпературной фотопроводимости до и после пассивации поверхности образца.

Наши рассуждения будут носить качественный характер. Для количественных оценок высоты потенциального барьера на границе металл–полупроводник необходимо, чтобы один из контактов был омическим. Кроме того, поскольку модифицированная постоянная Ричардсона для наших образцов точно не известна, для количественных вычислений высоты потенциальных барьеров необходимо располагать температурной зависимостью ВАХ.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ВАХ образца CdTe p -типа проводимости с Au-контактами, измеренные при температурах 300 и 77 К. Как видно из рисунка, контакты далеки от омических. При комнатной температуре ВАХ имеет форму симметричной S -образной кривой (рис. 1, кривая a), характерной для двух включенных навстречу диодов. Ток такой структуры будет определяться током обратного смещения. Следует отметить большой обратный ток в данном образце, который не насыщается, а продолжает расти с увеличением напряжения. Такой эффект эквивалентен уменьшению высоты барьера с ростом приложенного электрического поля. Мы полагаем, что уменьшение высоты барьера может быть вызвано существованием слоя окисла между металлом и полупроводником [9,10].

При понижении температуры до 77 К характер ВАХ резко изменяется. Столь резкое изменение ВАХ при понижении температуры может быть связано с изменением заселенности поверхностных состояний в приконтактной области. Эти состояния могут образовываться за счет

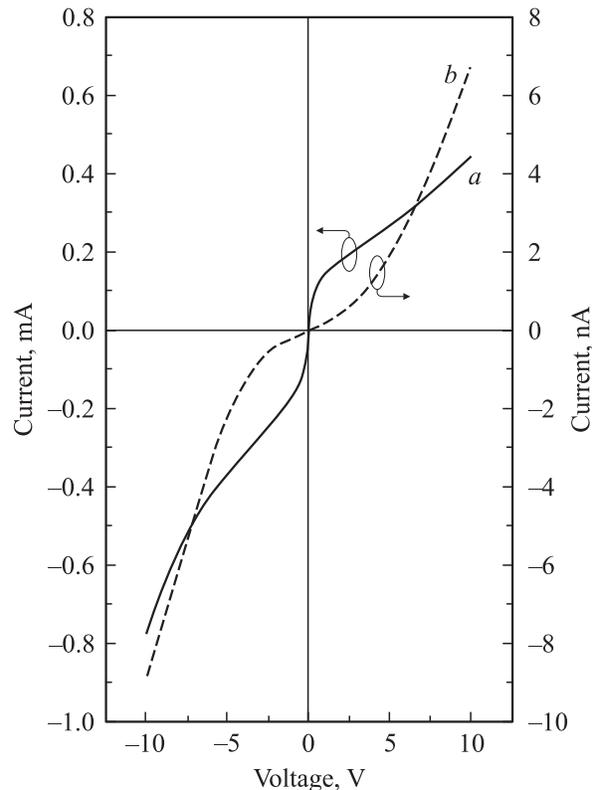


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образца p -CdTe с контактами, нанесенными химическим осаждением Au после травления в Br–MeOH. Температура измерения: a — 300 К, b — 77 К.

оборванных связей на поверхности полупроводника, локального отклонения от стехиометрии в приповерхностном слое, остаточных загрязнений поверхности в результате шлифовки, полировки и травления [9].

В результате травления CdTe в растворе Br–MeOH ионы Cd^{2+} частично переходят в раствор с образованием CdBr_2 , а Te^{2-} восстанавливается до Te^0 [11]. Таким образом, катионная подрешетка частично удаляется с поверхности, а анионная подрешетка с оборванными связями Te^0 остается. Из-за присутствия следов воды в растворе Br–MeOH, а также вследствие окисления на воздухе на поверхности образуется пленка TeO_3 и CdO . Пассивация в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ реконструирует поверхность за счет эффективной диссоциации CdO и TeO_3 и насыщения оборванных связей с образованием CdS и $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ [12].

На рис. 2 изображены ВАХ p -CdTe с Au-контактами, нанесенными на поверхность, пассивированную в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Измерения также выполнены при двух температурах — 300 и 77 К. Основные изменения претерпела ВАХ при 300 К — она стала близкой к линейной. После пассивации ток через образец при 300 К и том же приложенном напряжении увеличился в ~ 6 раз; а при 77 К — в 4 раза (рис. 1, 2). В то же время на низкотемпературных ВАХ пассивация практически не

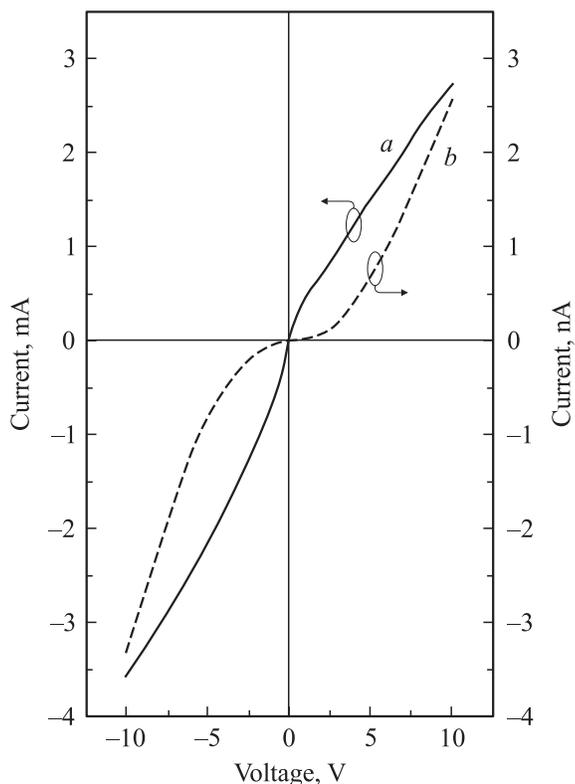


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образца p -CdTe с контактами, нанесенными химическим осаждением Au после пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Температура измерения: a — 300 К, b — 77 К.

сказывается. Возможно, после пассивации сохранились поверхностные состояния, свободные от носителей при комнатных температурах, но заполненные при низких температурах. Поэтому такие состояния не оказывают влияния на барьер при 300 К, но дают вклад в высоту барьера при 77 К. С другой стороны, оборванные связи на поверхности могут образовываться в результате химического осаждения золота. Как полагал автор [13], реакция хлорного золота на поверхности CdTe осуществляется за счет переноса ионов Cd^{2+} с поверхности CdTe в раствор AuCl_3 , при этом остается слой теллура на поверхности CdTe.

Если изменения ВАХ с температурой связаны с изменением заряда на поверхностных состояниях, то должна существовать некоторая область температур, в которой происходит захват носителей на поверхностные состояния либо выброс носителей в зону. Этот эффект должен обнаруживаться на зависимости сопротивления образца от температуры. На рис. 3 приведены такие зависимости до (кривая a) и после пассивации (кривая b), измеренные при напряжении на образце 10 В. Как видно из рисунка, наклоны на участках I и III после пассивации не изменяются. Для компенсированного полупроводника эти наклоны соответствуют энергиям уровней акцепторов $E_V + 0.13$ эВ (центры, неоднократно наблюдавшиеся нами ранее) и $E_V + 0.21$ эВ соответ-

ственно. Расчеты показывают, что концентрация центров $E_V + 0.13$ эВ невелика, $\sim (3-4) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, на участке II происходит истощение уровня 0.13 эВ, и уровень Ферми должен смещаться в направлении более глубокого уровня 0.21 эВ. При этом он пересекает уровни поверхностных состояний на границе металл-полупроводник, следовательно, изменяется заселенность этих уровней, а с ней изменяются поверхностный заряд и высота барьера на границе металл-полупроводник. Изменение высоты барьера с температурой мы, по-видимому, и наблюдаем в виде „осцилляций“ сопротивления с изменением температуры на участке II.

Наиболее заметные изменения в результате пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ происходят в спектрах низкотемпературной фотопроводимости (рис. 4). До пассивации поверхности в спектре фотопроводимости доминировал узкий пик с энергией 1.58 эВ, и наблюдался слабый пик 1.56 эВ (кривая a). После пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ доминирует полоса при энергии 1.56 эВ, и наблюдается слабый пик при 1.58 эВ (кривая b). Этот эффект объясняется тем, что узкая полоса при энергии 1.58 эВ связана с возбуждением носителей из состояний вблизи поверхности, и может свидетельствовать в пользу того, что пассивация действительно приводит к уменьшению плотности поверхностных состояний.

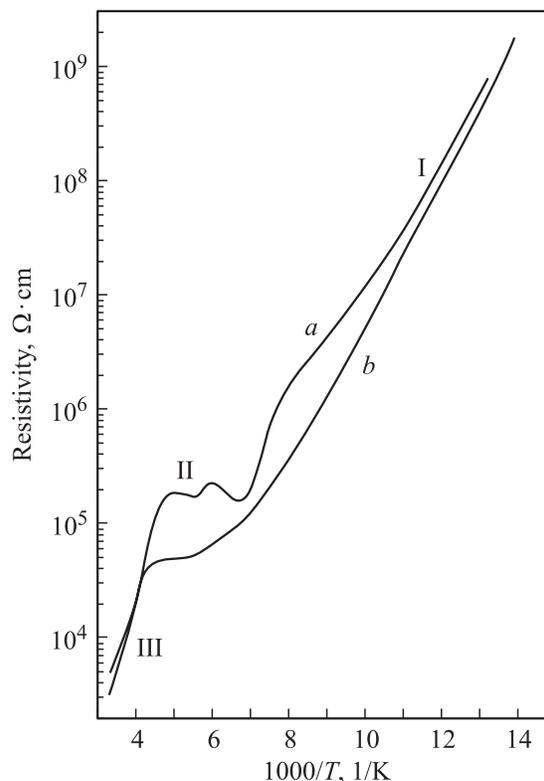


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления p -CdTe с контактами, нанесенными химическим осаждением Au: a — после травления в Br-MeOH, b — после пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.

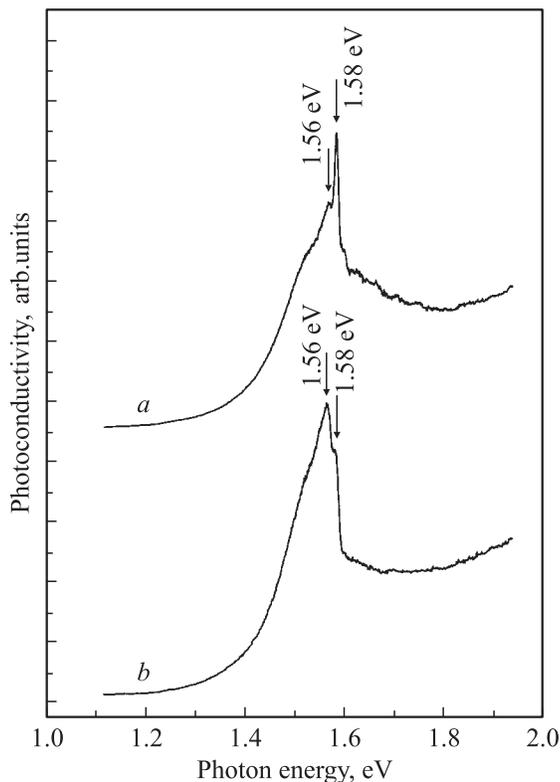


Рис. 4. Спектры фотопроводимости $p\text{-CdTe}$ с контактами, нанесенными химическим осаждением Au: *a* — после травления в Br–MeOH, *b* — после пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.

Таким образом, анализируя описанные экспериментальные факты, мы считаем, что нелинейность ВАХ контактов на наших образцах обусловлена слоем окисла на поверхности образцов (наиболее вероятно — TeO_3) и поверхностными электронными состояниями, возникающими благодаря оборванным связям и локальным отклонениям от стехиометрии (избыток Te) на поверхности. Пассивация в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ частично разрушает окисел на поверхности и насыщает оборванные связи, что приближает ВАХ контактов к линейным, но кардинальных изменений не дает.

4. Заключение

В настоящей работе мы предприняли попытку отработать технологию нанесения омических контактов к поликристаллам CdTe p -типа проводимости, рассмотреть влияние пассивации поверхности в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ на ВАХ контактов и объяснить полученные ВАХ с привлечением результатов измерений температурной зависимости сопротивления и фотопроводимости. Мы полагаем, что поведение ВАХ определяется слоем окисла на поверхности и поверхностными электронными состояниями. В то же время электрические свойства поликристалла определяются как свойствами самих зерен, так и электронными состояниями их границ. Электронные состояния на границах зерен, лежащие в запрещенной

зоне, способны захватывать и накапливать основные носители заряда, в результате образуется потенциальный барьер на межзеренных границах [14]. Поведение каждой такой межзеренной границы аналогично поведению двух включенных навстречу диодов. Электрические свойства объема зерна трудно отделить от свойств границы зерен, а свойства границ зерен от электрических свойств контактов. Таким образом, мы имеем дело со сложной для исследования и интерпретации структурой.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Н. Сентюриной за помощь в подготовке образцов для измерений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-16676, 04-02-17078).

Список литературы

- [1] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков. Патент РФ № 243014 от 20.12.1999 г.
- [2] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, C. Wang. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7608 (1991).
- [3] E. Janik, R. Triboulet. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16**, 2333 (1983).
- [4] B. Ghosh, S. Purakayastha, P.K. Datta, R.W. Miles, M.J. Carter, R. Hill. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 71 (1995).
- [5] A. Musa, J.P. Ponpon, J.J. Grob, M. Hage-Ali, R. Stuck, P. Siffert. *J. Appl. Phys.*, **54**, 3260 (1983).
- [6] F.F. Wang, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3552 (1989).
- [7] R.H. Williams. *Contemp. Phys.*, **23**, 329 (1982).
- [8] Ю.В. Клевков, В.П. Марговицкий, С.А. Медведев. *ФТП*, **37**, 129 (2003).
- [9] Chun-teh Lee, R.H. Bube. *J. Appl. Phys.*, **58**, 880 (1985).
- [10] H.C. Card, E.H. Rhoderick. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 1602 (1971).
- [11] I.M. Kotina, L.M. Tukhkonen, G.V. Patsekina, A.V. Shchukarev, G.M. Gusinskii. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 890 (1998).
- [12] C.K. Kang, Sh.U. Yuldashev, J.H. Leem, Y.S. Ryu, J.K. Hyun, H.S. Jung, H.J. Kim, T.W. Kang, H.I. Lee, Y.D. Woo, T.W. Kim. *J. Appl. Phys.*, **88**, 2013 (2000).
- [13] D. DeNobel. *Phil. Res. Rep.*, **14**, 361 (1959).
- [14] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **38**, 305 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of the p -CdTe surface passivation by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ on current–voltage characteristics of contacts

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

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

Abstract Current–voltage (I – V) characteristics of contacts have been studied at 300 and 77 K. Contacts have been obtained by chemical deposition of Au on (111) surface of polycrystalline p -CdTe after etching in Br–MeOH solution and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ treatment. It has been shown that the surface treatment by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ results in appreciable increase in linearity for I – V characteristics of contacts at 300 K and is only negligibly small at 77 K. The photoconductivity measurements that have been carried out in samples at low temperature have shown that $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ surface treatment makes lower the surface state density at the metal–semiconductor boundary.