УДК 621.315.592

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-4-72-79

Р.Н. Гасанова¹, М.М. Магомедов²

Синтез эпитаксиальных слоев теллурида кадмия на подложках Al_2O_3 и их электрофизические свойства

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; roza.gasanova.51@inbox.ru;

² Дагестанский государственный медицинский университет; Россия, 367000, г. Махачкала, пл. Ленина, 1

Методом химических транспортных реакций получены однофазные, совершенные по структуре, зеркально-гладкие эпитаксиальные слои теллурида кадмия на подложках сапфира (0001) Al_2O_3 . Установлено, что оптимальные условия выращивания из паро-газовой фазы совершенных по структуре эпитаксиальных слоев CdTe определяются температурой кристаллизации, величиной пересыщения, а также режимом предварительной обработки поверхности подложек Al_2O_3 . Получены слои CdTe *p*-типа проводимости ($p=1\cdot 10^{10}-5\cdot 10^{14}$ см⁻³, $\mu_p=50-70$ см²·В⁻¹·с⁻¹). В результате инверсии проводимости вариацией технологических параметров осаждения получены слои CdTe *n*-типа проводимости ($n=10^{13}-10^{14}$ см⁻³, $\mu_n=610$ см²·В⁻¹·с⁻¹).

Ключевые слова: теллурид кадмия, эпитаксиальный рост, подложки сапфира, метод химических транспортных реакций.

Введение

Теллурид кадмия (CdTe) является перспективным полупроводниковым материалом, который имеет выгодную для практического использования совокупность физико-химических параметров (высокий коэффициент поглощения, низкий показатель преломления, небольшая концентрация собственных носителей заряда, хорошие механические и тепловые характеристики) [1].

В последнее время CdTe рассматривается в качестве одного из перспективных материалов для создания низкочастотных, химически стабильных и эффективных тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) в промышленных масштабах [2–5]. Теоретический предел одноэлементных СЭ на основе CdTe составляет более 30 % [6]. Радиационная стойкость СЭ на основе CdTe также делает их перспективными для использования в космосе. Поэтому весьма актуальными являются работы по технологии получения пленок CdTe и исследованию их физических свойств.

Свойства тонких пленок CdTe зависят от метода их получения. Для синтеза тонких пленок CdTe используются различные технологические методы: метод физического вакуумного напыления [7, 8], метод магнетронного распыления [9], метод горячей стенки [10], молекулярно-пучковая эпитаксия [11], металлоорганическое химическое осаждение из газовой фазы [12].

В данной работе приведены результаты по синтезу эпитаксиальных пленок CdTe на подложках сапфира методом химических транспортных реакций и исследований их электрофизических свойств.

Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои теллурида кадмия выращивались из газовой фазы в атмосфере водорода на установке, предназначенной для проведения процессов кристаллизации методом химических транспортных реакций. В основе метода лежит обратимая реакция

Отработка оптимальных режимов синтеза пленок осуществлялась с учетом результатов термохимического анализа данной реакции.

Из-за различия констант равновесия в области тигля и подложки, поддерживаемых при различных температурах ($T_{\text{т}}$ – температура тигля, $T_{\text{п}}$ – температура подложки, $T_{\text{т}} > T_{\text{п}}$), возникает градиент парциального давления, в результате чего происходит перенос вещества в зону подложки. В качестве подложки использовались монокристаллические пластинки ($10 \cdot 15 \cdot 0,3 \text{ мм}^2$) сапфира базисной ориентации (0001).

Морфологию поверхности пленок изучали с помощью оптического микроскопа. Электрофизические параметры слоев определяли, используя стандартные измерительные методики (метод Холла, зондовый метод).

Результаты и обсуждение

Перед осаждением слоев CdTe сапфировые подложки подвергались термической обработке в потоке водорода при 1173–1273 К в течение одного часа. Такая обработка оказалась достаточной для выращивания на них при оптимальных (для данной ориентации подложки) условиях монокристаллических слоев теллурида кадмия. Наиболее совершенные слои CdTe на сапфировых подложках ориентации (0001) были получены при следующих технологических условиях: температура зоны кристаллизации $T_{\text{п}} = 823 \text{ К}$, температура зоны тигля $T_{\text{т}} = 883 \text{ К}$, давление водорода $P_{\text{H}_2} = 20 \text{ мм рт. ст.}$. Скорость роста достигала значения 0,4 мкм/мин. Поверхность слоя имела характерные для ориентации (111) фигуры роста, более или менее одинаковые по высоте и размерам.

При температурах кристаллизации $T_{\text{п}} = 673\text{--}723 \text{ К}$ и ниже растут двухфазные пленки теллурида кадмия, содержащие наряду с кубической и гексагональную модификацию. Строгое разделение температуры кристаллизации, при которой осаждаются слои чисто кубической или чисто гексагональной модификации, не удастся произвести. Помимо близости энергии образований обеих модификаций, большое количество неконтролируемых факторов, по-видимому, также способствует образованию политипных структур.

Влияние температуры кристаллизации (температуры подложки) $T_{\text{п}}$, температуры тигля (температуры источника) $T_{\text{т}}$ и давления водорода (P_{H_2}) в кристаллизационной камере на электрофизические параметры (удельная темновая проводимость, тип проводимости, концентрация носителей) слоев теллурида кадмия изучалось в интервале изменения параметров осаждения: $T_{\text{п}} = 700\text{--}970 \text{ К}$, $T_{\text{т}} = 810\text{--}1100 \text{ К}$, $P_{\text{H}_2} = 0,5\text{--}380 \text{ мм рт. ст.}$. Изменение технологических параметров выращивания в указанных интервалах приводит к изменению в широких пределах электрофизических свойств CdTe (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость электрофизических параметров пленок CdTe от технологических параметров

P_{H_2} , мм рт.ст.	$T_{\text{т}}$, К	$T_{\text{п}}$, К	G , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Кон. носит., см^{-3}
2	980	840	$7 \cdot 10^{-5}$	65	$6,7 \cdot 10^{12}$
20			$5 \cdot 10^{-5}$	70	$4,5 \cdot 10^{12}$
76			$9 \cdot 10^{-6}$	62	$9,1 \cdot 10^{11}$
120			$3 \cdot 10^{-5}$	58	$3,2 \cdot 10^{12}$
380			$4 \cdot 10^{-5}$	65	$3,8 \cdot 10^{12}$
20	880	840	$7 \cdot 10^{-5}$	68	$6,4 \cdot 10^{12}$
	900		$4 \cdot 10^{-6}$	60	$4,2 \cdot 10^{11}$
	920		$9 \cdot 10^{-6}$	63	$8,9 \cdot 10^{11}$
	940		$8 \cdot 10^{-5}$	58	$8,6 \cdot 10^{12}$
	960		$6 \cdot 10^{-5}$	64	$5,8 \cdot 10^{12}$
	980		$4 \cdot 10^{-5}$	67	$3,7 \cdot 10^{12}$
20	980	720	$9 \cdot 10^{-6}$	52	$1,1 \cdot 10^{12}$
		740	$4 \cdot 10^{-5}$	58	$3,7 \cdot 10^{12}$
		760	$1 \cdot 10^{-4}$	62	$1,1 \cdot 10^{13}$
		780	$1,3 \cdot 10^{-3}$	67	$1,2 \cdot 10^{14}$
		800	$1,4 \cdot 10^{-3}$	70	$1,25 \cdot 10^{14}$
		840	$5 \cdot 10^{-5}$	72	$4,3 \cdot 10^{12}$
		860	$9,3 \cdot 10^{-6}$	65	$8,9 \cdot 10^{11}$
		920	$3 \cdot 10^{-7}$	53	$3,5 \cdot 10^{10}$

Все пленки теллурида кадмия имели р-тип проводимости. Из таблицы видно, что подвижность носителей принимает значения $50\text{--}70 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ хотя концентрация дырок меняется в широком интервале от 10^{10} см^{-3} до $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Такие значения подвижности дырок в слоях CdTe, близкие к значению подвижности дырок в массивных монокристаллах, являются свидетельством высокого совершенства структуры выращиваемых пленок.

Известно, что электронный тип проводимости в CdTe создается за счет отклонения состава кристалла от стехиометрического высокотемпературным отжигом в парах кадмия, а также легирования материала индием, алюминием или бором [1]. При этом для получения материала *n*-типа проводимости давление паров кадмия должно быть $\sim 7 \cdot 10^4$ Па, а температура отжига ~ 1173 К. Такая обработка сопровождается ухудшением совершенства структуры пленок и неконтролируемым (невоспроизводимым) изменением их электрофизических и фотоэлектрических свойств. Следует отметить, что основной трудностью на пути широкого применения CdTe в нано- и оптоэлектронике является выращивание совершенных по структуре и с контролируемыми электрофизическими параметрами слоев этого материала. Поэтому возможность управления типом проводимости CdTe вариацией технологических параметров выращивания представляет большой практический интерес.

В работе предложен способ управления типом проводимости эпитаксиальных слоев CdTe, который заключается в следующем. В начальной стадии кристаллизации в зоне подложки поддерживалась температура $T_{\text{п}} \sim 330\text{--}360$ К, и при температуре источника $T_{\text{т}} \sim 830$ К в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. производилось нанесение тонкого слоя ($\sim 320\text{--}390$ Å) CdTe. Затем в кристаллизационную ячейку напускали водород

(P_{H_2} =120 мм рт. ст.), повышали температуру в зоне кристаллизации до 820 К и, подерживая температуры зон кристаллизации и источника постоянными в течение 15 минут, проводили рост слоя. В результате получались слои n -типа проводимости с концентрацией $n = 10^{13}$ – 10^{14} см^{-3} и с подвижностью $\mu_n = 610 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

По темновой температурной зависимости проводимости тонких пленок полупроводников может быть оценено энергетическое положение центра, ответственного за электропроводность. На рисунке 1 представлена температурная зависимость электропроводности слоев p -CdTe, а на рисунке 2 – аналогичная зависимость для слоев n -CdTe. Измерения проводились для свежизготовленных слоев после их вакуумирования ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.) при 298 К.

Рис. 1. Температурная зависимость темнового тока эпитаксиальных слоев p -CdTe

Как следует из рисунка 1, кривая температурной зависимости электропроводности слоев p -CdTe имеет два наклона, которые характеризуют энергетическое положение собственных точечных дефектов, ответственных за равновесную проводимость в высокотемпературной ($E_t = E_v + 0,35$ эВ) и низкотемпературной ($E_t = E_v + 0,05$ эВ) областях.

Энергетическое положение доминирующих собственных дефектов слоев n -CdTe принимает значение $E_t = E_c - 0,58$ эВ – в области высоких температур и $E_t = E_c - 0,13$ эВ в области низких температур (рис. 2).

Согласно источникам уровень $E_t = E_v + 0,05$ эВ соответствует однозарядным вакансиям кадмия V_{Cd}^- , а $E_t = E_v + 0,35$ эВ соответствует междоузельному теллуру Te_i^- ; $E_t = E_c - 0,58$ эВ соответствует либо теллуру в кадмиевых узлах, либо вакансиям теллура V_{Te}^* , а $E_t = E_c - 0,13$ эВ – междоузельному кадмию Cd_i^+ [13].

Рис. 2. Температурная зависимость темнового тока эпитаксиальных слоев $n\text{-CdTe}$

Таким образом, наблюдаемая инверсия типа проводимости эпитаксиальных слоев теллурида кадмия вариацией технологических условий роста реализуется, по-видимому, по двум направлениям: с одной стороны, происходит более интенсивное образование нейтральных ассоциатов типа $(V_{\text{cd}})_0$, с другой стороны – образование однократно заряженных вакансий теллура V_{Te}^+ , определяющих в данных слоях CdTe электронную проводимость.

Была изучена зависимость темновой проводимости (σ_{T}) эпитаксиальных слоев теллурида кадмия от температуры кристаллизации (рис. 3). Как следует из рисунка 3, с увеличением температуры подложки от 700 К до 790 К удельная электропроводность возрастает. Максимальное значение $\sigma_{\text{T}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответствует температуре кристаллизации – 790 К. Дальнейшее увеличение температуры кристаллизации приводит к уменьшению удельной электропроводности и при $T_{\text{п}} = 920 \text{ К}$ $\sigma_{\text{T}} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Рис. 3. Зависимость темновой проводимости σ_T эпитаксиальных слоев CdTe от температуры кристаллизации

Несмотря на контролируемое изменение σ_T изменением T_n , пленки имеют *p*-тип проводимости, за которую, согласно [14, 15], ответственны вакансии кадмия и междоузельный теллур. Во всем исследованном интервале изменения температуры кристаллизации эпитаксиальные слои теллурида кадмия, выращенные из парогазовой фазы в квазизамкнутом объеме, содержат сверхстехиометрическую металлоидную компоненту. На отдельных участках температурного интервала наблюдается изменение соотношения между металлической и металлоидной компонентой. Это приводит к изменению концентрации заряженных собственных точечных дефектов, ответственных за дырочную проводимость. В интервале температур (720–790 K), где σ_T монотонно возрастает, стехиометрия пленок CdTe изменяется в сторону увеличения концентрации вакансий кадмия. По-видимому, при этих температурах, наряду с поступлением атомов кадмия из газовой фазы в растущую пленку, происходит их обратный уход в газовую фазу, что и обуславливает увеличение электропроводности. Либо при этих температурах проводимость может увеличиваться также, если атомы металла выходят из узлов в междоузлия, где они, согласно [16], образовав нейтральные комплексы, не принимают участия в изменении проводимости пленок.

Поскольку для пленок CdTe, выращенных при температурах подложки 700–790 K, подвижность дырок принимает значение $\sim 60 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, то наблюдаемое с ростом температуры кристаллизации, изменение электропроводности слоев CdTe обусловлено именно изменением концентрации основных носителей, которые принимают значения из интервала $2,6 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Уменьшение проводимости пленок теллурида кадмия при дальнейшем увеличении температуры кристаллизации, вероятно, обусловлено самокомпенсацией дефектов, которая приводит к снижению концентрации носителей заряда в эпитаксиальных слоях CdTe. Этот процесс связан с образованием нейтральных комплексов типа $(V_{Cd}^- - H^+)^0$ или типа $(V_{Cd}^- - V_{Te}^+)^0$. Концентрация последних будет возрастать с увеличением темпе-

ратуры, поскольку с повышением температуры увеличивается возможность диссоциации молекул водорода, которые затем образуют нейтральные комплексы с собственными точечными дефектами. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что с увеличением давления водорода в кристаллизационной камере наблюдается сильное уменьшение удельной электропроводности.

Заключение

Методом химических транспортных реакций получены совершенные по структуре эпитаксиальные слои теллурида кадмия на подложках сапфира базисной ориентации (0001). Оптимальные условия осаждения слоев CdTe из парогазовой фазы определяются температурой кристаллизации T_n , температурой тигля T_t , величиной пересыщения ($T_t - T_n$), а также режимом предварительной обработки поверхности подложек (0001) Al_2O_3 . Показана возможность управления типом проводимости эпитаксиальных слоев CdTe в процессе роста вариацией технологических параметров. При этом сохраняется высокое совершенство инвертированных *n*-типа проводимости слоев CdTe по сравнению со структурным совершенством слоев CdTe, получаемых постростовым высокотемпературным отжигом образцов в парах кадмия. Такая обработка сопровождается генерацией нежелательных дефектов и, как следствие, неконтролируемым изменением исходных электрофизических и фотоэлектрических свойств. Указанное преимущество имеет важное значение при изготовлении приборных структур на основе гомо- и гетеропереходов, содержащих *n*- и *p*-типа проводимости слои теллурида кадмия.

Литература

1. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, Crystal Growth, Surfaces and Applications. Part II: Crystal Growth, Surfaces and Applications. Edited by Robert Triboulet and Paul Siffert / European Materials Research Society Series, 2010. – P. 550.
2. Dharmadasa I.M., Ojo A.A. Unravelling complex nature of CdS/CdTe based thin film solar cells // Mater Sci: Mater Electron. – 2017. – V. 28. – P. 16598–16617.
3. Li C. et al. Understanding individual defects in CdTe thin-film solar cells via STEM: From atomic structure to electrical activity // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2017. – V. 65. – P. 64–76.
4. Bülent M. et al. Brief review of cadmium telluride-based photovoltaic Technologies // Journal of Photonics for Energy. – 2014. – V. 4. – P. 040996–(1–11).
5. Lee T.D., Ebong A.U. A review of thinfilm solar cell technologies and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 70. – P. 1286–1297.
6. Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance At Air Mass 1.5 for a 370 Tilted Surface, Annual Book of American Society for Testing and Materials, E892-87, December 1987. – P. 952–956.
7. Брус В.В. и др. Особенности оптических и электрических свойств поликристаллических пленок CdTe, изготовленных методом термического испарения // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 10. – С. 1886–1889.
8. Papikyan A.K. et. al. Characterization of vacuum flash evaporated CdTe thin films for solar cell application. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 945. ISSUE 1. – 2018. – P. 012013.

9. Peng Gu *et al.* Influence of sputtering power on structural, optical and electrical properties of CdTe thin films prepared by DC magnetron sputtering // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – V. 40 (22). – P. 5971–5981.
10. Leal F.F. *et al.* Roughness of CdTe thin films grown on glass by hot wall epitaxy // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – V. 17. – P. 27–32.
11. Yi Gu *et al.* Influence of Surface Structures on Quality of CdTe(100) Thin Films Grown on GaAs(100) Substrates // Chin. Phys. Lett. – 2018. – V. 35, № 8. – P. 086801(1–4).
12. Dibyajyoti M. *et al.* Metalorganic vapor phase epitaxy of large size CdTe grains on mica through chemical and van der Waals interactions Phys. Rev. Materials. – 2018. – V. 2. – P. 113402.
13. Jasinskaite R., Martinaitis A., Sakalas A. Specially purified CdTe: dependence of high temperature electrical properties on Te_2 vapour pressure // Solid State Commun. – 1986. V. 58, № 10. – P. 681–682.
14. Медведев С.А., Максимовский С.Н., Киселева К.В., Клевков Ю.В., Сентюри-на Л.Н. О природе точечных дефектов в легированном CdTe // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 356–359.
15. Максимовский С.М., Кобалева С.П. Структурные точечные дефекты в легированном теллуриде кадмия // Изв. АН СССР, Неорг. матер. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 922–925.
16. Калюжная Г.А., Киселева К.В. Проблемы стехиометрии в полупроводниках переменного состава типа A^2B^6 и A^4B^6 // Тр. физ. института им. П.Н. Лебедева. – М., 1987. – Т. 177. – С. 5–84.

Поступила в редакцию 12 июля 2018 г.

UDC 621.315.592

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-4-72-79

Synthesis of cadmium telluride epitaxial films on Al_2O_3 substrates and their electrophysical properties

R.N. Gasanova¹, M.A. Magomedov²

¹ Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; roza.gasanova.51@inbox.ru;

² Daghestan State Medical University; Russia, 367000, Makhachkala, pl. Lenin, 1

The use of method of chemical transport reactions allowed to obtain single-phase, perfect-in-structure, mirror-smooth epitaxial layers of cadmium telluride on (0001) Al_2O_3 sapphire substrates. It has been established that the optimum conditions for growing from the vapor-gas phase of CdTe epitaxial layers perfect in structure are determined by the crystallization temperature, the supersaturation value, and the pretreatment mode of the surface of Al_2O_3 substrates. The p-type CdTe layers were obtained ($p = 1 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p = 50 - 70 \text{ cm}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$). As a result of conduction inversion by variation of the deposition process parameters, CdTe n-type conductivity layers were obtained ($n = 10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_n = 610 \text{ cm}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$).

Keywords: cadmium telluride, epitaxial growth, sapphire substrates, method of chemical transport reactions.

Received 12 July, 2018