Er3+注入 CdTe 薄膜的结构和光电性能研究

侯 娟 郑毓峰 董有忠 匡代洪 孙言飞 李 强

(新疆大学物理科学与技术学院 乌鲁木齐 830046) (2005年9月1日收到 2006年7月20日收到修改稿)

采用离子注入技术对近距离升华制备的 CdTe 薄膜进行 Er^{3+} 掺杂研究. 讨论了不同掺 Er^{3+} 浓度对 CdTe 薄膜的结构和光电性能的影响. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计、霍耳效应测试系统和复阻抗分析仪对样品进行测试. 结果表明 适当的掺杂量可以改善 CdTe 薄膜的结晶性能 降低晶界势垒高度 提高其导电性能 在一定掺杂范围内掺 Er^{3+} 对 CdTe 薄膜的光能隙影响不大

关键词:CdTe 薄膜,离子注入,晶界势垒,光能隙

PACC: 8120, 7360, 7865

1. 引 言

CdTe 薄膜作为多晶太阳电池的吸收层材料引起了人们极大关注.由于 CdTe 晶体中 Cd ,Te 原子的共价-离子结合,载流子要摆脱键束缚形成自由载流子则要克服很大的束缚能,因此,本征 CdTe 薄膜均为高阻半导体.为了改善其电导性能,惯用方法是通过向 CdTe 薄膜中掺入施主或受主杂质[12],其中离子注入是掺杂方法之一[3].另外,CdTe 作为优良光伏材料,掺杂改善电导性能的同时,并不希望改变CdTe 半导体的光能隙宽度,但目前尚未有合适的掺杂方式解决上述问题.

通常采用各种方法制备的 CdTe 薄膜均为多晶膜 ,而这些薄膜的光电流输运性质主要取决于薄膜中晶界区的特征. 我们知道 ,晶界区原子排布混乱 ,有许多不完全和缺损的原子键 ,造成大量缺陷态存在. 这些态如同有效载流子的陷阱 ,在俘获载流子之后形成空间电荷 ,电荷的积累在界面区产生界面势垒 ,会阻碍薄膜中多数载流子在晶粒之间的流动 ,严重影响薄膜的电导性能.简言之 ,晶界区缺陷态的存在将控制多晶半导体薄膜中电荷的输运过程. 因此 ,对于多晶薄膜电池的应用 ,我们希望 CdTe 薄膜具有较大晶粒尺度以减少晶界区体积和较少的晶界区缺陷能级以减少空间电荷积累. 为此 ,我们采用自制近

距离升华(close-space sublimation 简记为 CSS 装置[4] 制成大晶粒 CdTe 薄膜 ,并进行 Er3+ 注入掺杂 . 稀土 离子一般具有丰富的电子能级 往往可以改变 CdTe 半导体中电子的分布状态 使电子逸出功减少 有利 于提高 CdTe 薄膜电导率[56]. 我们已经应用射频共 溅射方法成功实现了 CdTe 薄膜稀土元素(Nd,Sm, Pr 和 Gd)掺杂^[7],实验表明稀土元素的掺杂可以提 高 CdTe 薄膜的电导性能,但对光能隙的影响不大. 另外,关于 Er3+掺杂改性的研究多为电致发光和光 致发光方面[89].但 Ronfard-Haret 等[10]报道了在烧结 的多晶 ZnO 中掺入 Er3+ ,可以有效地降低多晶 ZnO 晶界势垒 提高其导电性能.文献 11 指出 在 CdTe 半导体中掺入的稀土元素 Er Nd Gd 都以 + 3 价态 存在 对 CdTe 半导体能带结构和电子组态有明显影 响,本文的工作主要是研究在一种注入能量下,不同 注入量对 Er3+掺杂 CdTe 薄膜结构以及光电性能的 影响.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

未掺杂的 CdTe 多晶薄膜是将高纯 CdTe 粉末,在真空气氛下(10^{-3} Pa)通过 CSS 技术沉积在 1 cm × 1 cm 的 Si 衬底上而形成的. 纯 CdTe 薄膜是立方

晶系闪锌矿结构 ,膜本身存在较低的 Cd 空位 ,显弱 n型电导,面电阻率高达 10° Ωcm, 面载流子浓度和 迁移率分别为 10⁵—10⁶/cm² 和 10²—10³ cm²/Vs.用 称重法估算 $膜厚约为 3-5 \mu m$,且晶粒粒径 L 尺寸 较大($L \ge 10 \mu \text{m}$). Er^{3+} 注入在中国科学院半导体研 究所完成,纯 CdTe 样品编号为 10,对于编号为 11, 12,13,14,15的5个掺杂样品 室温下注入能量均为 300 keV 注入剂量分别为 5×10¹¹/cm² 5×10¹²/cm² 5 $\times 10^{13}$ /cm² 5×10^{14} /cm² 2.3×10^{15} /cm². 利用 TRIM 程 序计算的 Er3+ 掺杂浓度分别约为 8×10¹⁶/cm3 ,8× 10^{17} /cm³ 8×10^{18} /cm³ 8×10^{19} /cm³ 3.7×10^{20} /cm³. 离 子注入后样品在流动的高纯 N。气氛下,保持气流压 强在 20 Pa 450 ℃下退火 1 h. 这是因为在 Er³⁺ 的注 入过程中离子轰击对掺杂层晶格造成损伤 晶格损 伤不仅引入大量的缺陷,而且使载流子迁移率等参 数下降, 因此 在注入 Er3+后 必须经过适当的退火 处理 .使晶格损伤通过弛豫过程得到消除[12].

2.2. 样品测试

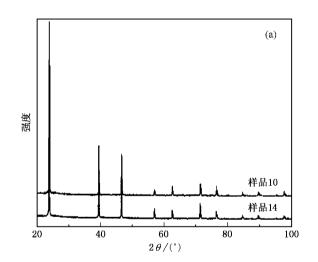
薄膜结构分析采用日本生产的 MAC SCIENCE 18KW 型转靶 X 射线衍射(XRD)仪(Cu $K\alpha$, λ = 0.15406 nm) A0 kV ,150 mA ,连续扫描. 暗电导和载流子浓度等电学参数测量使用英国 Bio-Rad 半导体公司的 HL5500PC 型霍耳效应测试系统 ,In-Ga 电极作为良好的欧姆接触 . 晶粒与晶界区电性能测量利用 HP4194A 型复阻抗分析仪 . 利用 TU-1221 型双光束紫外-可见分光光度计对样品的光吸收性能进行研究 ,扫描波长范围为 190—800 nm . 形貌分析使用 Leo1430VP 型扫描电子显微镜 SEM).

3. 实验结果及讨论

3.1. 结构分析

纯 CdTe 薄膜属立方晶系 ,样品的 XRD 谱与闪锌矿结构 CdTe(PDF 卡 15-770)数据符合很好 ⁴¹. 图 1(a)为纯 CdTe 薄膜与 Er³+注入 CdTe 薄膜样品的 XRD 谱 ,离子注入后的样品主相仍然是立方结构的 CdTe ,并没有 Er 的峰出现 ,并且晶格常数未发生明显变化 . 这可能是因为 Er 作为替位式原子进入 CdTe 晶格的数量并不多 ,大部分 Er³+直接进入晶界区 .图 1(b)为 Er³+注入量不同的 CdTe 薄膜的 XRD 谱 图中显示 CdTe 主峰的积分强度随着掺杂浓度的

增大而增强,表明掺杂对薄膜的结晶性能有一定 影响.在掺杂浓度为 8 × 10¹⁹/cm³ 时峰强度最大, 峰形锐利,显示膜的结晶很好,掺 Er3+ 浓度在 8× 10¹⁶/cm³—8×10¹⁹/cm³范围内 从样品的(111)峰看, 并没有发生明显的移动,也说明 Er3+ 掺入未引起 CdTe 膜点阵常数改变,这与文献 13]报道掺 Cd 的 情形不同,说明在此掺杂范围内,Er3+掺入没有引起 CdTe 膜中额外残余应力产生,这对减少薄膜缺陷的 生成是有利的,而且也不致引起光能隙较大变化,有 关稀土离子掺入未致原载体晶格常数发生变化的情 形 文献 14 他有报道,从图 1(b)还可以看出,掺杂 量为 $3.7 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 的样品 ,峰的强度明显减小 ,其 原因可能是过量的掺杂使晶格发生畸变 ,引起了 CdTe 薄膜中额外残余内应力产生,使原来尺寸较大 的晶粒开裂为较小的晶粒 即使经过退火处理也不 能完全消除注入离子引起的晶格损伤.



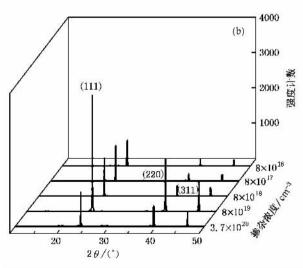


图 1 CdTe 薄膜样品的 XRD 谱 (a)样品 10 和样品 14 (b)不同 掺 Er^{3+} 浓度的 CdTe 薄膜

图 1(b)中各样品的(111)晶面有不同程度的择优取向生长,我们用晶面织构系数做了一些估算.织构系数 T_{hkl} (151)表示(161) (161)

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum_{i} I_{h_{i}k_{i}l_{i}}} \times 100\%$$
 , (1)

式中 I_{hkl} 为(hkl)晶面的 X 射线峰强度 ,分母是对 CdTe 薄膜中观察到的峰强度求和. 计算结果如表 1 所列 ,可以看出(111)晶面的织构系数随掺杂浓度的增加而减少 ,即增加掺杂浓度可以减少(111)晶面的 择优取向 .

表 1 不同掺杂浓度的(111)晶面的织构系数

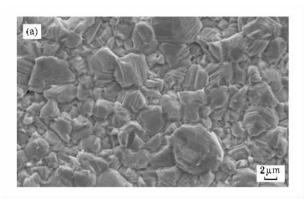
掺杂浓度/cm ⁻³	T_{111}
8.0×10^{16}	71.04
8.0×10^{17}	66.67
8.0×10^{18}	61.91
8.0×10^{19}	58.01
3.7×10^{20}	44.39

3.2. 薄膜的形貌

图 2 给出了两种掺 Er³+浓度 CdTe 薄膜的 SEM 图.从图 2 可以看出,掺杂后的样品晶粒有一些碎化,平均晶粒粒径为 5—6 μm,掺杂浓度低的样品(图 ((a))),晶粒外形不规整,晶界也较为复杂;而掺杂浓度较高的样品(图 ((b))),晶粒形状多呈现规则多面体,晶界相对平直.至于掺 Er³+浓度对 CdTe 薄膜形貌影响的原因还有待进一步研究.

3.3. 光学性能

图 3 为不同掺 Er³+浓度 CdTe 薄膜的光吸收谱.从图 3 可以看出,光吸收系数曲线随入射光能量的增加基本存在三个特征区域,即在低光子能量一侧光吸收系数较低的弱吸收区、光子能量在 1.4—2.4 eV 区间光吸收系数增大的线性变化吸收区和光子能量大于 2.4 eV 光吸收系数较高并基本上恒定的强吸收区.在这三个特征区域中 线性变化吸收区能够反映出半导体薄膜价带电子在吸收一定光能量后向导带跃迁的半导体特征. CdTe 为直接带隙半导体.存在以下关系[16]:



报

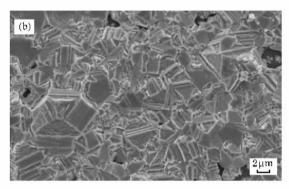


图 2 不同掺 E^{3+} 浓度的 CdTe 薄膜样品的 SEM 图 (a) 疹 E^{3+} 浓度为 8.0×10^{16} /cm³ (b) 疹 E^{3+} 浓度为 8.0×10^{19} /cm³

$$(\alpha h\nu)^2 = \mathcal{O}(h\nu - E_g), \qquad (2)$$

式中 h_{ν} 为光子能量 C 为常数 E_{α} 为光能隙 A 为 薄膜的吸收系数(由测量样品的吸光度 A 和反射率 R 经计算获得). 结果表明 ,CdTe 薄膜有很高的吸收 系数 α 值约为 10^5 /cm. 在吸收边附近 根据 Tauc 关 系做出样品的($\alpha h\nu$)²- $h\nu$ 关系曲线(图 3),曲线的线 性部分外延至($\alpha h \nu$) = 0 即可得到 CdTe 的光能隙 $E_{\rm g}$.利用最小二乘法拟合直线 17,18],由线性回归直 线的截距与斜率之比得到样品的能隙宽度,结果见 表 2. 从表 2 可以看出 与纯 CdTe 薄膜 样品 10)的光 能隙 1.49 eV 比较 Er3+ 掺入浓度的变化对 CdTe 光 能隙 E_s 的影响不大,这与文献 7]的结论是一致的. Grus 等^[19] 研究了 CdS :Cu 的光学性质 .他们认为在 一定浓度的掺杂范围内,掺入杂质原子对光能隙改 变很小 但是杂质原子可以改变弱吸收区(也称作指 数吸收带尾)的态密度,从而在一定程度上影响其 光学性能.由于弱吸收区不影响光能隙变化,因此

表 2 不同掺 Er^{3+} 浓度 CdTe 薄膜的光能隙 E_s

样品编号	10	11	12	13	14	15
$E_{\rm g}/{\rm eV}$	1.49	1.46	1.56	1.57	1.55	1.47

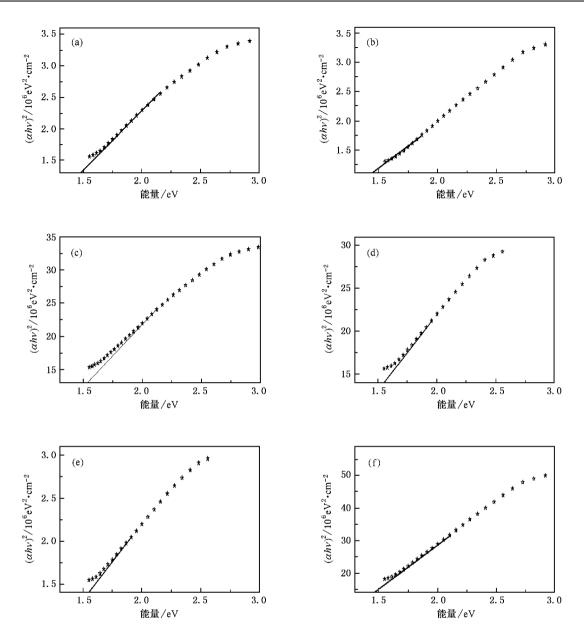


图 3 不同掺 E^{3+} 浓度 CdTe 薄膜的光吸收谱 (a)纯 CdTe 薄膜样品 10 (b)—(f)分别为样品 11—样品 15 .掺 E^{3+} 浓度依次增大

以上讨论只限于对能隙改变较大的线性变化吸收区.

3.4. 电学性能

霍耳效应测试结果表明 掺杂后的 CdTe 薄膜仍为 p型电导.表 3 为常温下所测的不同掺杂浓度 CdTe 薄膜样品的霍耳迁移率、载流子浓度及电导率的实验值.图 4 是掺 Er³+的 CdTe 薄膜电导率随掺杂浓度变化情况.从图 4 可以看出 样品 11—样品 14 的电导率随掺杂浓度的增大而显著增加 ,这表明 Er³+的掺杂有效地改变了 CdTe 薄膜的电导性能.从

表 3 可以看出,掺杂浓度的变化对载流子浓度影响不大,但对迁移率的影响较明显,晶界俘获理论^[20 21] 对此做出了很好的解释,

多晶薄膜晶界区缺陷态如同有效载流子的陷阱,俘获载流子后在晶界区产生界面势垒,由于界面势垒的存在,导致了样品中迁移率 μ 和载流子浓度 p 的热激发^[22],

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\varphi_b}{kT}\right), \qquad (3)$$

$$p(T) = p_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$
, (4)



表 3	不同掺 Er^{3+} 浓度 CdTe 薄膜样品的迁移率、				
裁流子浓度及由导家实验值					

样品 编号	迁移率 μ/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	电导率 σ/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	载流子浓度 p/cm ⁻³
11	4.41×10^3	4.08×10^{-2}	5.79×10^{13}
12	8.68×10^3	6.08×10^{-2}	4.38×10^{13}
13	1.73×10^4	1.63×10^{-1}	5.89×10^{13}
14	2.58×10^4	4.02×10^{-1}	9.74×10^{13}
15	5.06×10^3	6.38×10^{-3}	7.88×10^{12}

式中 $_{i}$ $_{i$

$$\sigma = qp\mu \quad , \tag{5}$$

$$\sigma = Lq^2 p \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\varphi_b}{kT} \right) , \qquad (6)$$

式中 L 为晶粒粒径的尺寸 q 为电荷 m* 为空穴的有效质量. 由(5)(6)式可以得出迁移率 μ 的表达式

$$\mu = Lq \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\varphi_b}{kT} \right). \tag{7}$$

由(7)式我们可以计算出 T = 300 K 时不同掺杂浓度 CdTe 薄膜的势垒高度 φ_b ,计算结果如图 5 所示.可以看出在迁移率有最小值 4.41×10^3 cm²/Vs 时(样品 11) 势垒高度有最大值 0.078 eV.之后,随着掺 Er^3 浓度增加 势垒高度逐渐降低,载流子迁移率上升.而对于 Er^3 浓度为 3.7×10^{20} /cm³ 的过量掺杂样品 15 晶界势垒反而升高到 0.075 eV,迁移率和载流子浓度都显著下降,电导率降低 样品的电性能变差.其原因正如前面结构分析中所指出,过量的掺杂引起晶格畸变、晶粒碎化、晶界区面积增大,导致电导下降.

图 6(a)是样品 14 的复数阻抗实部 Z' 和虚部 1Z''1随频率的变化关系 ,其中虚部阻抗在作图时取 绝对值 .纯 CdTe 样品由于高达 10^9 Ω cm 的电阻率 ,

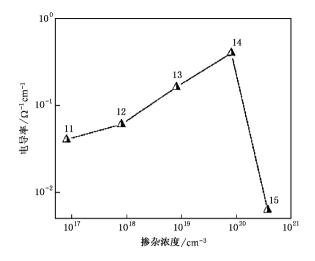


图 4 CdTe 薄膜掺杂浓度与电导率变化关系 图中数字 11—15 为样品编号

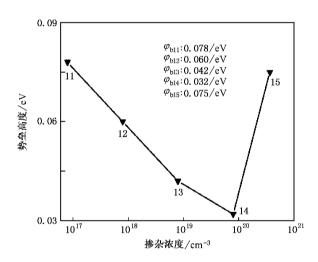
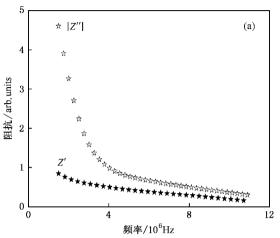


图 5 CdTe 薄膜掺杂浓度与势垒高度变化关系 $\varphi_{\rm bl1}$ $-\varphi_{\rm bl5}$ 为计算得到样品 11—样品 15 的势垒高度

HP4194A 型复阻抗仪无法测定其复数阻抗. 从图 6 (a)可以看出,当频率很低时,薄膜阻抗的实部 Z'较小,但虚部|Z''|值很大,随着频率增大,Z'和|Z''|值都随之减小,但|Z''|值减小得更快. 这说明薄膜的晶界电容对实部即晶粒的影响不大,而对虚部即晶界的影响很大. 由 Z'和|Z''|的关系[23]可以计算出晶粒电阻和晶界电阻,图 6(b)即为 CdTe 薄膜中晶粒电阻和晶界电阻随 Er^{3+} 掺杂浓度变化的曲线,其中每个样品的晶粒电阻和晶界电阻分别由各自的Z',|Z''|计算获得.从图 6(b)可以看出,掺杂量的变化对晶粒电阻只是略有影响,而晶界电阻则随 Er^{3+} 浓度的增加而明显减小. 当掺杂浓度为 8×10^{19} /cm³时 晶界电阻最小,之后随 Er^{3+} 浓度增加而增大. 这

个结果进一步说明了 Er³+ 只是一小部分进入晶粒内部 对晶粒电导性能影响不大 ,而绝大部分 Er³+ 进入晶界区.由于稀土离子具有较多的价轨道和不满的 4f 壳层 ,电子能级丰富 ,因此可以改变薄膜中



半导体费米能级位置,使载流子激发变得相对容易. 另一方面,Er³⁺ 进入晶界,复合了晶界区的缺陷态, 使缺陷态浓度降低,同时降低了势垒高度,有利于薄膜的电导性能.

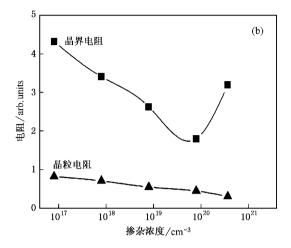




图 6 CdTe 掺 Er^{3+} 薄膜的复阻抗测试曲线 (a)CdTe 掺 Er^{3+} 薄膜的复阻抗实部 Z' 与虚部 |Z''| 随频率的变化 (b)CdTe 掺 Er^{3+} 薄膜的晶粒电阻和晶界电阻随掺杂浓度的变化

4. 结 论

我们用 CSS 技术制备了大晶粒纯 CdTe 薄膜 采 用离子注入方法进行 Er³+ 的掺杂 ,并对其结构、 电学和光学性质进行了研究. 结果分析表明,在 8×10^{16} /cm -8×10^{19} /cm 3 掺杂范围内, Er^{3+} 的掺入改善了 CdTe 薄膜的结晶性能,降低了晶界势垒高度,导电性能得以提高. Tauc 图表明在本文的掺杂范围内掺 Er^{3+} 对 CdTe 薄膜的光能隙影响不大.

- [1] Dzhafarov T D , Yesilkaya S S , Canli N Y et al 2005 Sol . Energy Mater . Sol . Cells 85 371
- [2] Mahnke H E , Haas H , Holub-Krappe E et al 2005 Thin Solid Films 480 279
- [3] Khattak G M , Scott C G 2000 J. Phys. Chem. Solids 61 1839
- [4] Li J, Zheng Y F, Xu J B et al 2003 Semicond. Sci. Technol. 18 611
- [5] Heller A , Miller B , Chu S S 1979 J. Amer. Chem. Soc. 101 7633
- [6] Johnston W D, Leamy H J, Parkinson B A et al 1980 J. Electrochem. Soc. 127 90
- [7] Li J, Zheng Y F, Xu J B et al 2002 Func. Mater. 5 33 (in Chinese J 李 锦、郑毓峰、徐金宝等 2002 功能材料 5 33]
- [8] Tan N, Duan S Q, Zhang Q Y 2005 Acta Phys. Sin. **54** 4433 (in Chinese)[谭 娜、段淑卿、张庆瑜 2005 物理学报 **54** 4433]
- $[\ 9\]$ Dai S X , Zhang J J , Li S G et al 2004 Chin . Phys . ${\bf 13}\ 186$
- [10] Ronfard-Haret J C , Kossanyi J , Pastol J L 2001 J. Phys. Chem . Solids 62 565
- [11] Delerue C , Lannoo M 1991 Phys . Rev . Lett . **67** 3006

- [12] Song S F, Zhou S Q, Chen W D et al 2003 Acta Phys. Sin. 52 2558 (in Chinese I 宋淑芳、周生强、陈维德等 2003 物理学报 52 2558]
- [13] Picos-Vega A , Becerril M , Zelaya-Angel O 1998 J. Appl. Phys. 83 760
- [14] Guo Q S, Liu J J, Zhang J L 1997 Acta Ener. Sol. Sin. 18 174 (in Chinese) 郭清松、刘建军、张景林 1997 太阳能学报 18 174]
- [15] Lee J B , Lee M H , Park C K et al 2004 Thin Solid Films 447 296
- [16] Wang W L , Liao K J , Li L et al 2005 Trans . Nonferrous Met . Soc . China 15 410
- [17] Xu J B, Zheng Y F, Li J et al 2004 Acta Phys. Sin. **53** 3233 (in Chinese) [徐金宝、郑毓峰、李 锦等 2004 物理学报 **53** 3233]
- [18] Li W ,Feng L H ,Wu L L *et al* 2005 *Acta Phys* . *Sin* . **54** 1879 (in Chinese)[李 卫、冯良桓、武莉莉等 2005 物理学报 **54** 1879]
- [19] Grus M , Sikorska A 1999 Physica B 266 139
- [20] Seto J Y W 1975 J. Appl. Phys. 46 5247
- [21] Zheng Y F, Shi L, Deng R P et al 1995 Acta Phys. Sin. 44 266 (in Chinese)[郑毓峰、石 磊、邓榕平等 1995 物理学报 44 266]

22] Fehrer M , Einfeldt S , Birkle U et al 1998 J. Cryst . Growth 189 763

100(in Chinese] 张中太、齐建全、唐子龙等 1996 硅酸盐学报 24 100]

[23] Zhang Z T ,Qi J Q ,Tang Z L et al 1996 J. Chin. Ceram. Soc. 24

Investigation on the crystal structure, optical and electrical properties of Er³⁺ implanted CdTe thin film

Hou Juan Zheng Yu-Feng[†] Dong You-Zhong Kuang Dai-Hong Sun Yan-Fei Li Qiang
(School of Physics and Technology , Xinjiang University , Urumqi 830046 , China)

(Received 1 September 2005 ;revised manuscript received 20 July 2006)

Abstract

The structure, optical and electrical properties of the CdTe polycrystalline thin film prepared by close-space sublimation and doped with rare earth element erbium using ion implantation had been investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, ultraviolet visible spectroscopy, Hall effect and impedance measurement. The results indicate that the crystallinity of the samples can be improved with suitable doping concentration. It is believed that the grain-boundary barrier of the thin film CdTe: Er can be decreased due to the appearance of electron traps at grain boundaries. It is found that the implantation of $\mathrm{Er^{3+}}$ in CdTe thin film causes a great change in conductivity but only a little influence on optical energy band gap of the samples.

Keywords: CdTe thin film, ion implantation, grain-boundary barrier, optical gap

PACC: 8120, 7360, 7865

[†] E-mail: zyf2616@163.com