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 Ex³⁺掺杂研究.讨论了不同掺 Ex³⁺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 Ex³⁺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

[†] E-mail :zyf2616@163.com

6685

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 µm ,且晶粒粒径 L 尺寸 较大($L \ge 10 \ \mu m$). Er³⁺ 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 × 10¹⁴/cm² 2.3 × 10¹⁵/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 8×10¹⁸/cm³ 8×10¹⁹/cm³ 3.7×10²⁰/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 Kα, 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^[4].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 8×10^{19} /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 3.7×10^{20} /cm³ 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 Er³⁺ 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}^[15]表示(hkl)晶面的择优取向程度,其表 达式如下:

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{h,k,l_i}} \times 100\% , \qquad (1)$$

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 Er^{3+} 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 μ m,掺杂浓度低的样品 (图 χ 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 χ b)),晶粒形状多呈现规则 多面体,晶界相对平直.至于掺 Er^{3+} 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]:



图 2 不同掺 Er³⁺ 浓度的 CdTe 薄膜样品的 SEM 图 (a)掺 Er³⁺ 浓度为 8.0×10¹⁶/cm³ (b)掺 Er³⁺ 浓度为 8.0×10¹⁹/cm³

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

式中 , h_{ν} 为光子能量 ,C 为常数 , E_a 为光能隙 , α 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° /cm. 在吸收边附近 ,根据 Tauc 关 系做出样品的($\alpha h\nu$)³- $h\nu$ 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 Eg.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_a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_g

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 Er³⁺ 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 Er³⁺ 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],

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

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

表 3 不同掺 Er³⁺ 浓度 CdTe 薄膜样品的迁移率、 载流子浓度及电导率实验值

样品	迁移率	电导率	载流子浓度
编号	$\mu/\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{V}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$	$\sigma/\Omega^{-1}\cdot \mathrm{cm}^{-1}$	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,k 是 Boltzmann 常数,T 是温度, E_n 是载流子的 激发能, φ_b 是势垒高度, μ_0 和 p_0 是无势垒存在时的 迁移率和载流子浓度.当杂质浓度较高、晶粒尺寸足 够大时,只在晶界附近运动的载流子被陷阱俘获,在 晶界上形成耗尽区.因为只有耗尽区的载流子浓度 是依赖于势垒形状的,而在半导体中耗尽区的载流 子浓度比耗尽区以外的载流子浓度小得多,所以掺 杂对载流子浓度的影响较小.由(3)式可知,迁移率 是随势垒高度的增加呈指数衰减,因此可以认为电 导的变化主要是由迁移率引起的.掺杂薄膜的电导 率 σ_x 迁移率 μ 及载流子浓度p满足下列关系式:

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

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

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

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

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 × 10³ cm²/Vs 时(样 品 11),势垒高度有最大值 0.078 eV.之后,随着掺 Er³⁺浓度增加,势垒高度逐渐降低,载流子迁移率上 升.而对于 Er³⁺浓度为 3.7 × 10²⁰/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 |Z" | 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 10⁹ Ωcm 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 φ_{b11}—φ_{b15}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,(U = 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 (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 × 10¹⁹/cm³ 时,晶界电阻最小,之后随 Er^{3+} 浓度增加而增大.这

膜的电导性能.

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

5 5 $\Rightarrow |Z''|$ (a) (b) 晶界电阻 4 4 $\dot{\phi}$ 组抗/arb.units 电阻/arb.units 3 3 2 2 晶粒电阻 1 1 0 0 10^{17} 10^{18} 10^{19} 10^{20} 10^{21} 0 8 12 掺杂浓度/cm-3 频率/10⁶Hz

图 6 CdTe 掺 Er³⁺ 薄膜的复阻抗测试曲线 (a)CdTe 掺 Er³⁺ 薄膜的复阻抗实部 Z' 与虚部 | Z'' | 随频率的变化 (b)CdTe 掺 Er³⁺ 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} /cm³掺杂范围内,Er³⁺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 Er³⁺ 对 CdTe 薄膜的光能隙影响不大.

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

- [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, Learny 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] 李 锦、郑毓峰、徐金宝等 2002 功能材料 5 33]
- [8] Tan N, Duan SQ, Zhang QY 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 . 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] 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

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

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

Investigation on the crystal structure , optical and electrical properties of ${\rm Er}^{3+}$ 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 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

 $[\]dagger$ E-mail: zyf2616@163.com