Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№1) 2019 PP.29-33

СПЕКТРЫ КРАЕВОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОСОНАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК CdTe, CdTe:In

Б.З. Полванов

Ферганский политехнический институт, 150107 Фергана, Узбекистан, bakhtiyorp@mail.ru
(Получена 25.07.2018)

Мақолада бурчак остида ўстирилган CdTe, CdTe:In юпқа пардаларнинг паст температурали (T = 4.2 K) фотолюминесценция спектри ва аномал фотовольтаик хусусияти ўртасида боғланиш борлиги топилган.

Обнаружена корреляция между спектром низкотемпературной (T = 4.2 K) фотолюминесценции и аномальными фотовольтаическими свойствами косонапыленных поликристаллических пленок CdTe, CdTe:In**.**

In the paper, a correlation between spectrum of low temperature (T = 4.2 K) photoluminescence and anomalous photovoltaic characteristics of oblique sputtered polycrystaline films CdTe, CdTe:In was discovered.

Низкотемпературная фотолюминесценция является одним из наиболее надежных и информативных оптических методов исследования полупроводников и пленочных структур на их основе. К настоящему времени подробно исследован спектр низкотемпературной люминесценции кристаллов и предложены методы прогнозирования и контролированного изменения электрофизических свойств полупроводниковых структур. Так, с помощью изучения динамики изменения спектров фотолюминесценции авторы работ [1, 2] предложили метод глубокой очистки образцов CdTe и получили поликристаллический CdTe стехиометрического состава, в спектре фотолюминесценции которого полностью отсутствует примесное излучение и остается только экситонная часть. Анализом формы краевого излучения при лазерном возбуждении исследованы электронные спектры твердых растворов CdTe:In [3], CdTe:Fe [4] и сверхрешеток CdTe/ZnTe [5, 6]. Однако формирование спектра фотолюминесценции тонких, $d < 1$ μm, полупроводниковых пленок в зависимости от структурных, точечных и протяженных дефектов до сих пор практически не анализировалось. Безусловно, представляет интерес изучение особенностей аномальных фотоэлектрических и фотовольтаических свойств тонких поликристаллических пленок с помощью краевой люминесценции.

В данной работе рассматривается вопрос о взаимосвязи формы спектра низкотемпературной фотолюминесценции с аномальными фотовольтаическими (АФВ) свойствами косонапыленных пленок CdTe, CdTe:In в зависимости от структурных несовершенств. Ранее [7] сообщалось, что легирование примесью In и последующая термическая обработка существенно улучшают фотовольтаические параметры пленок CdTe: фототок короткого замыкания $I_{кз}$ увеличивается на два порядка, максимальное значение фотоЭДС $V_{АФН}$ на порядок. Проанализируем спектр собственной и краевой фотолюминесценции этих пленок для выяснения механизма обнаруженного эффекта.

Исследуемые нелегированные пленки получали методом термического испарения в вакууме с давлением остаточных паров $(1–4)\times10^{-3}$ Па из порошка CdTe марки «для полупроводников». Температуру стеклянной подложки T_n варьировали в интервале 200–500 K. Наиболее стабильные воспроизводимые фотоэлектрические параметры и высокие фотовольтаические свойства достигались при T_n = 250–300 K, толщинах пленки d=0.5–0.8 мкм, скорости осаждения (3–5) нм/с и угле напыления 40–60°. Технологию получения омических контактов и методику измерения аномально большого фотонапряжения (АФН) выбирали так, как и в работе [8].

Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что выращенные слои обладают поликристаллической текстурированной структурой преимущественно с кубической модификацией. Ось текстуры совпадает с кристаллографическим направлением [111] и перпендикулярна плоскости подложки. Размеры отдельных кристаллитов составляют 0.5–0.7 мкм. Свежеприготовленные пленки при комнатной температуре под действием нормально падающего естественного света лампы накаливания с интенсивностью $L \approx 10^4$ лк генерировали фотонапряжение $V_{АФН} \approx 600$ В и ток короткого замыкания $I \approx 10^{-10}$ А. Фотовольтаические параметры пленок практически не испытывали деградации в течение года.

Процесс легирования тонких косонапыленных слоев CdTe осуществлялся непосредственно во время их выращивания методом термического испарения в вакууме $10^{-2}–10^{-3}$ Па путем препарирования CdTe и In из отдельных тиглей. Исходная масса напыляемой примеси составляла 3–7 вес.% от массы основного полупроводникового соединения. Испарение In задерживалось на 2–3 мин и прекращалось на 3–5 мин раньше, чем испарение основного материала. Свежеприготовленные поликристаллические образцы CdTe:In толщиной $d \approx 0.8–1.5$ мкм и площадью 5×20 мм^2 (скорость конденсации $v \approx 1.5–2.0$ нм/с, угол напыления 30–50°) оказались более низкоомными с относительно слабо выраженными АФВ свойствами ($V_{АФН}$ = 50–100 В). Однако, после термической обработки (ТО) при температуре 450–550 K в течение 20–25 мин в вакууме или 10–15 мин на чистом воздухе или 3–5 мин на воздухе в присутствии паров соактиватора $CdCl_2$, сопротивление образцов в 2–3 раза увеличивалось, в то же время при комнатной температуре они генерировали максимальное фотонапряжение до значений $(2–4)\times10^3$ В, т.е. почти на порядок больше, чем в нелегированных образцах CdTe, а фототок короткого замыкания увеличивался более чем на два порядка и достигал $I_{кз} \approx 10^{-8}$ А. Электрофизические и АФВ свойства отожженных пленок CdTe:In существенно стабилизируются. В случае ТО в вакууме или на воздухе в парах $CdCl_2$ потребовались пленки с толщинами 1.2–1.5 мкм, а более тонкие пленки (d < 1.0 мкм) выходили из строя при такой ТО, что связано с процессами реиспарения и рекристаллизации.

Следует отметить, что метод выращивания легированных пленок CdTe:In путем предварительного осаждения тонкого слоя In на чистую стеклянную подложку, в отличие от случая легирования пленок CdTe примесью Ag аналогичным способом [8], не привел к ожидаемым результатам. Это означает, что донорная примесь In и акцепторная примесь Ag при формировании АФВ свойств во время ТО пленки CdTe ведут себя по-разному. Также заметим, что уменьшение температуры T_n подложки приводило к росту $V_{АФН}$ как легированных, так и

нелегированных пленок при одинаковых условиях измерений, а увеличение толщины пленок – к обратному действию. Так, пленки CdTe:In с T_n = 200 K (охлажденные подложки) и d=0.8 мкм при комнатной температуре максимально генерировали $V_{АФН} \sim 5\times10^3$ В с силой тока короткого замыкания $I \sim 10^{-10}$ А.

Для измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции пленочные образцы погружали в откачиваемый жидкий гелий при 4.2 K. Спектры регистрировали на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24, работающего в режиме счета фотонов при минимальной ширине щели 0.04 мэВ. Возбуждение собственной люминесценции осуществляли на длине волны λ=476.6 нм светом непрерывного газоразрядного Ar^+-лазера, сфокусированным на поверхность слоя CdTe в пятно размером 0.4×4 мм^2 при мощности светового потока ~7 мВт. Эксперимент проводили в геометрии нормального освещения и почти нормального излучения.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) нелегированной пленки CdTe в окрестности фундаментальной полосы поглощения представлен на рис. 1*a*. Для сравнения здесь же показан пунктиром спектр ФЛ чистого монокристаллического образца [4], который простирается лишь в область частот $\hbar\omega < E_g$ и состоит из экситонной (E_{ex} ≈ 1.59 эВ), донорно-акцепторной ($E_{ДАП}$≈ 1.54 эВ) ДАП линии излучения и их LO-фононных повторений.

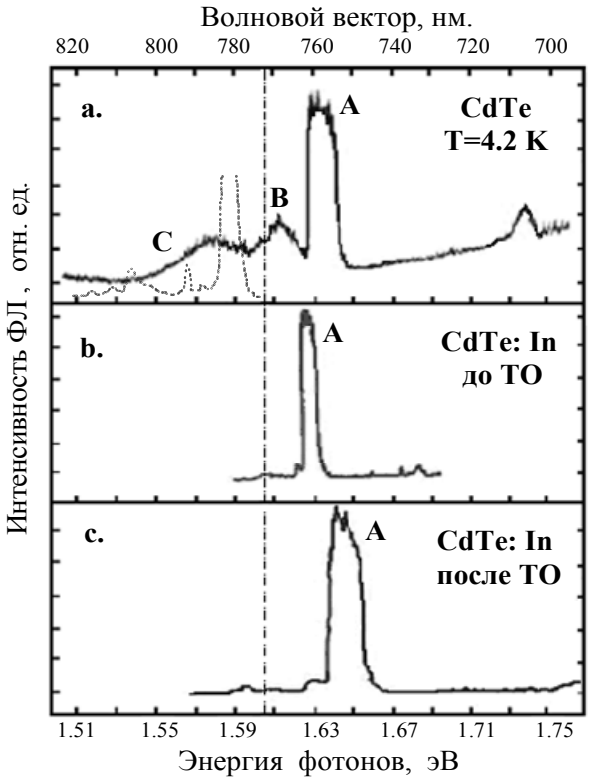


Рис. 1. Спектры низкотемпературной ФЛ чистой (*a*), легированной In пленок CdTe до (*b*) и после (*c*) термической обработки. Штриховая линия – спектр чистого монокристалла CdTe [4], а штрих-пунктирной линией показана граница его запрещенной зоны при 4.2 K.

Как видно из рисунка, спектры ФЛ поликристаллической пленки с АФВ свойством и монокристалла CdTe качественно отличаются. Основной вклад в ФЛ пленки дает излучательная рекомбинация *e-h* свободных носителей (*A*-линия с полушириной 14.2±0.1 мэВ) и краевая люминесценция с яркой относительно широкой дублетной структурой (*B*- и *C*-линии с полуширинами 18.5±0.1 мэВ и 32.2±0.1 мэВ), а экситонный канал излучения отсутствует. В области частот $\hbar\omega > 1.65$ эВ наблюдается горячая фотолюминесценция, обусловленная излучательной рекомбинацией релаксирующих по энергии горячих электронно-дырочных пар (частота лазерного излучения $\hbar\omega = 2.60$ эВ). Резкая длинноволновая граница $\hbar\omega = 1.627$ эВ собственной полосы излучения подтверждает совершенную поликристаллическую структуру пленки. Заметим, что данная граница смещена в сторону коротких волн на 0.02 эВ по сравнению с нижней границей зоны проводимости монокристалла CdTe (вертикальная штрих-пунктирная линия на рис. 1*a*) при $T = 4.2$ K ($E_g = 1.606$ эВ). Это, по-видимому, можно объяснить наличием достаточно высоких внутренних механических напряжений растяжения в тонкой пленке CdTe, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны.

Максимумы *A*- и *B*-линий излучения отличаются на энергию продольно оптического фонона $\hbar\omega_{LO}$=0.021 эВ. Значит, симметричная *B*-линия является LO-повторением собственной полосы излучения *A*, которая отсутствовала в спектре монокристалла при заданной интенсивности лазерного возбуждения ~0.44 Вт/см^2. Из рис. 1*a* видно, что пологий максимум *C*-линии излучения отстает от *A*-линии более чем на $2\,\hbar\omega_{LO}$. Это и наличие длинноволнового хвоста *C*-линии означает, что данная спектральная линия формируется в результате рекомбинации зона-зона с излучением 2LO, 3LO и т.д. фононов. На рис. 1*в* показан спектр ФЛ легированной In пленки CdTe без ТО. Видно, что введение примесных атомов индия сильно деформирует спектр ФЛ: во-первых, существенно сужается полуширина *A*-линии (до 6 мэВ), что и коррелируется падением (почти на порядок) максимального значения $V_{АФН}$ у свежеприготовленной пленки CdTe:In; во-вторых, полоса краевой люминесценции (*B*- и *C*-линии), также как и канал горячей ФЛ исчезают; в-третьих, резкая красная граница собственного излучения сдвигается в длинноволновую сторону на энергию ≈3 мэВ, что обусловлено уменьшением E_g, т.е. ослаблением внутреннего механического напряжения в легированном образце. Отсюда можно заключить, что донорные примеси замещения In_{Cd} создают мощный канал безызлучательной рекомбинации, тем самым сильно уменьшают роль LO фононов и увеличивают электропроводность пленки CdTe:In [9], чем и определяется ухудшение её АФВ свойств.

Как видно из рис. 1*c*, после оптимальной ТО пленки CdTe:In спектр ФЛ качественно не претерпевает сильного изменения. Однако сразу же заметим, что ТО приводит к уширению линии *A* почти в три раза (полуширина достигает значения ~17 мэВ, а значение $V_{АФН}$ почти 3×10^3 В) и к увеличению ширины запрещенной зоны на ~11 мэВ относительно неотожженной пленки CdTe:In. Процесс ТО стимулирует, наряду с АФВ свойством легированной пленки, также и её собственную полосу ФЛ.

Таким образом, мы видим четкую корреляцию между АФВ свойством и формой обнаруженной здесь впервые полосы собственной люминесценции

косонапыленных пленок CdTe. Спектр ФЛ при легировании и ТО сильно трансформируется в соответствии с изменением АФВ свойств пленки.

В заключение, лишний раз отметим, что в спектрах низкотемпературной люминесценции поликристаллических пленок CdTe, CdTe:In с АФВ свойством, в отличие от монокристаллов, не проявляется экситонный и ДАП каналы излучения. Причиной этого является процесс генерации фото-ЭДС в приграничных областях кристаллических зерен, приводящий к стимулированию собственной люминесценции и её LO повторений. Безусловно, такой оптический метод исследования фотовольтаических свойств пленочных структур существенно дополняет известные электрофизические методы и в дальнейшем следует найти его новые возможности.

Авторы выражают искренную признательность д.ф.-м.н., профессору А.В. Селькину за оказанную методическую помощь во время снятия спектров фотолюминесценции наших пленочных образцов на его установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведов, В.С. Багаева, А. Пересторонин, А.Ф. Полотников, ФТП **34**, 19 (2000).
2. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель, ФТТ **52**, №1, 37 (2010).
3. В.П. Велещук, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, В.А. Гнатюк, Б.К. Даулетмуратов, С.Н. Левицкий, О.В. Ляшенко, Т. Аокі, ФТТ **52**, №3, 439 (2010).
4. С.А. Пермогоров, Т.П. Суркова, А.Н. Тенишев, ФТТ **40**, №5, 897 (1998).
5. В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко, ФТТ **47**, №1, 168 (2005).
6. В.Ф. Агекян, И.А. Пономарева, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, G. Karczewski, ФТТ **50**, №2, 336 (2008).
7. М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев, Изв. РАН, сер. физич. **71**, №8, 1186 (2007).
8. Б.А. Атакулов, Э.А. Абдуллаев, Ж.Э. Эргашев и др. В материалах III Всесоюзного научно-технического семинара-совещания «Перспективы развития и практическое применение методов тензометрии при исследовании прочности конструкций». Ч.I (Фергана, 1983).
9. М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев, Физическая инженерия поверхности (Украина) **2**, №5, 42 (2006)