

## INFLUENȚA ACTIVĂRII CU CdCl<sub>2</sub> ASUPRA STRUCTURII STRATURILOR SUBȚIRI DE CdTe

Tamara POTLOG, Petru DUMITRIU

Universitatea de Stat din Moldova

În această lucrare se analizează influența temperaturii de tratare termică în aer asupra structurii straturilor de CdTe activate în soluție de clorură de cadmiu. Morfologia, compoziția chimică și analiza roentgenostructurală au fost studiate cu ajutorul microscopului electronic de scanare (SEM), dispersiei energiei razelor X (EDX) și difracției razelor X. Toate straturile de CdTe, atât neactivate, cât și activate, sunt policristaline. Dimensiunea medie a cristalitelor de după activare și tratare termică se mărește de trei ori. Toate straturile subțiri de CdTe, indiferent de temperatura de tratate termică, prezintă structură cristalină cubică. Se constată că responsabile de conductivitatea înaltă de tip *p* formată în straturile de CdTe în rezultatul activării cu CdCl<sub>2</sub> sunt  $(V_{Cd}^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$  sau/și  $(Te_i^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$  care joacă rolul de impurități acceptoare de mică adâncime.

**Cuvinte-cheie:** straturi subțiri de CdTe, CdCl<sub>2</sub>, difracția razelor X, microscopia electronică de scanare, dispersia energiei razelor X.

### INFLUENCE OF ACTIVATION WITH CdCl<sub>2</sub> ON THE STRUCTURE OF CdTe THIN FILMS

This paper analyzes the influence of thermal treatment in air on the structure of CdTe layers activated in cadmium chloride solution. The morphology, chemical composition and structure were studied using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and X-ray diffraction (XRD). All both non-activated and activated CdTe layers are polycrystalline with average grains size three times higher after activation and thermal treatment. All CdTe thin layers regardless of the temperature of heat treatment have a cubic crystal structure. Was found that responsible for the high conductivity of *p*-type CdTe layers formed as a result of the cadmium chloride activation are  $(V_{Cd}^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$  or/and  $(Te_i^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$  which act as shallow acceptors.

**Keywords:** CdTe thin films, CdCl<sub>2</sub>, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis

### Introducere

Pentru optoelectronica și fotoelectronica contemporană un interes deosebit prezintă compușii semiconductori cu banda interzisă largă (ZnTe, CdSe, ZnSe, CdS și CdTe) cu o sensibilitate înaltă, o probabilitate de recombinare radiantă înaltă la tranziții directe și cu o eficiență cuantică înaltă. Toate aceste proprietăți determină faptul ca materialele specificate *supra* să fie perspective pentru fabricarea în baza lor a aparatelor cu destinații funcționale noi. Din aceste materiale conductibilitate de tip *p* o au straturile halcogenice de cadmiu: CdS, CdSe și CdTe, care sunt cele mai fotosensibile materiale semiconductoare. CdTe se evidențiază încă prin aceea că valoarea benzii interzise este optimă pentru utilizare în conversia fotovoltaică, de aceea prezintă un interes mai mare. În prezenta lucrare va fi studiată influența dopării cu clor asupra structurii straturilor de CdTe obținute prin metoda volumului cvasiînchis.

### Metode și materiale aplicate

Pentru studierea morfologiei straturilor de CdTe și a dispersiei energiei razelor X a fost utilizat microscopul electronic de baleiaj JEOL JSM 5510 și microscopul electronic de transmisie JEOL 4000 EX. Pentru analiza structurală a straturilor de CdTe s-a utilizat difractometrul cu raze X Rigaku cu lungimea de undă corespunzătoare liniei K<sub>α</sub> a cuprului de λ=0,1541 Å.

### Rezultate și discuții

#### Activarea straturilor subțiri de CdTe

Chiar și în cazul procesului de evaporare dirijat destul de bine sunt inevitabile fluctuațiile ce conduc la neomogenități în compoziția chimică și structura cristalină a stratului. Mai mult, în unele cazuri este chiar imposibilă obținerea directă a unei bune stoechiometriei în timpul evaporării. Straturile subțiri semiconductoare produse prin volum cvasiînchis prezintă în general proprietăți electrice și optice puțin diferite față de cele corespunzătoare materialului „bulk”. Procesul ce permite îmbunătățirea semnificativă a acestor proprie-

tăți ale straturilor subțiri este activarea în diferite medii și tratamentul termic. În concordanță cu starea stratului depus și depinzând de tratamentul termic aplicat, procesele principale care au loc în stratul semiconductor pe durata acestuia sunt: a) completarea legăturilor chimice între componentele materialului; b) sărăcirea componentului mai volatil; c) încorporarea dopanților; d) omogenizarea compoziției chimice; e) suprimarea stresului mecanic; f) înlăturarea unor defecte de creștere; g) creșterea dimensiunilor cristalitelor; h) omogenizarea structurii cristaline. Prin asemenea tratamente are loc și îmbunătățirea structurii cristaline ca urmare a înlăturării semnificative a defectelor structurale și chimice (impurități, atomi nestoechiometrici). Pentru majorarea fotosensibilității straturilor se efectuează activarea acestora în diferite medii prin introducerea de centre active. Cel mai utilizat proces de introducere a centrelor active este folosirea soluțiilor chimice. Pentru sensibilizarea straturilor de CdTe s-a folosit soluția de clorură de cadmiu ( $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) sau  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (metanol). Eșantioanele erau cufundate într-o astfel de soluție chimică și lăsate pentru un anumit timp, fiind apoi uscate și tratate termic în aer sau vid la diferite temperaturi și durate. În scopul de a găsi cele mai optime condiții de activare a stratului de CdTe în  $\text{CdCl}_2$  s-a variat temperatura și durata de tratare termică. Suprafața stratului de CdTe se obține poroasă, pentru a permite difundarea clorului în volumul stratului. Rezistența de suprafață a straturilor de CdTe după depunere este mai mare de  $10^9 \Omega/\square$ . Dependența rezistenței de suprafață a straturilor de CdTe în funcție de concentrația soluției de  $\text{CdCl}_2$  (Fig.1) indică faptul că cea mai mică rezistență a stratului de CdTe se obține la 15-30%  $\text{CdCl}_2$ . Investigarea rezistenței de suprafață la întuneric ( $R_{\text{dark}}$ ) și a rezistenței de suprafață la iluminare ( $R_{\text{light}}$ ) în funcție de temperatura de tratare termică a stratului de CdTe crescut pe substrat de sticlă denotă că rezistența de suprafață la întuneric crește odată cu creșterea temperaturii de tratare termică, iar rezistența de suprafață la iluminare scade.

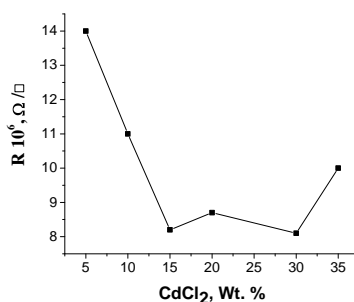


Fig.1. Dependenta rezistenței de suprafață a straturilor de CdTe în funcție de concentrația soluției de  $\text{CdCl}_2$ .

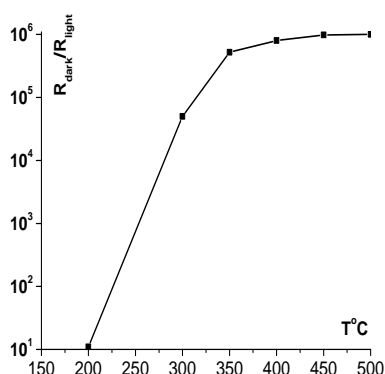


Fig.2. Dependenta fotosensibilității relative  $\frac{R_{\text{dark}}}{R_{\text{light}}}$  a straturilor de CdTe în funcție de temperatura de tratare termică.

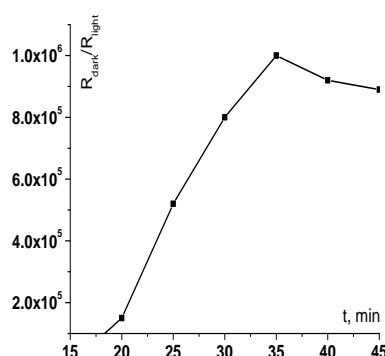


Fig.3. Dependenta fotosensibilității relative  $\frac{R_{\text{dark}}}{R_{\text{light}}}$  a straturilor de CdTe în funcție de durata de tratare termică.

După cum se poate vedea din Figura 2, fotosensibilitatea relativă crește cu temperatura de tratare termică până la 400°C și apoi devine aproape constantă. S-a stabilit că fotosensibilitatea relativă este mai mare atunci când stratul de CdTe este activat timp de 35 minute la (390-450)°C (fig.3). În figurile 4 și 5 sunt prezentate, pentru comparare, morfologia și compoziția straturilor de CdTe crescute pe sticlă înainte și respectiv, după activarea în CdCl<sub>2</sub>.

Analiza compoziției chimice (rezultatele împrăștierii energiei razelor X) înainte de activarea stratului de CdTe în CdCl<sub>2</sub> demonstrează că proba conține numai elemente de Cd și Te, fără a fi observate alte impurități în limitele de detectare a instrumentului EDX.

Așa, după cum se vede din Figura 5, după activarea în CdCl<sub>2</sub> stratul de CdTe mai conține, în afară de Cd și Te, impuritatea de oxygen (O<sub>2</sub>). Rata atomică Cd:Te în straturile de CdTe, atât activate în CdCl<sub>2</sub>, cât și neactivate, indică un exces de Te.

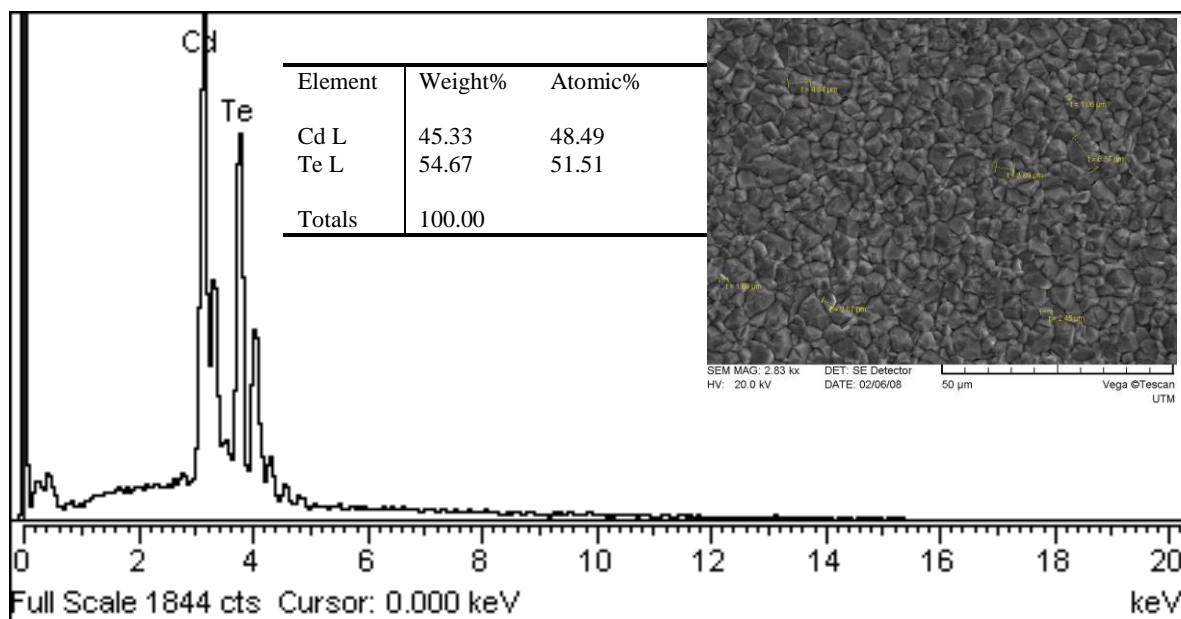


Fig.4. Imaginea SEM a stratului de CdTe depus pe substrat de sticlă la  $T_s = 320^\circ\text{C}$  înainte de activarea în CdCl<sub>2</sub> și compoziția chimică a acestuia (spectrul EDX).

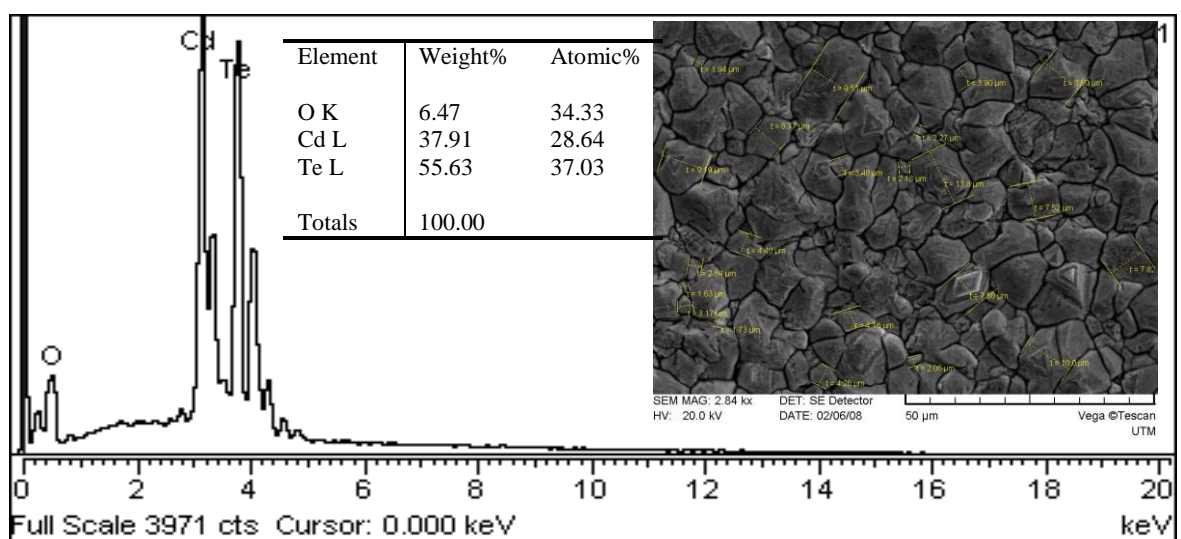
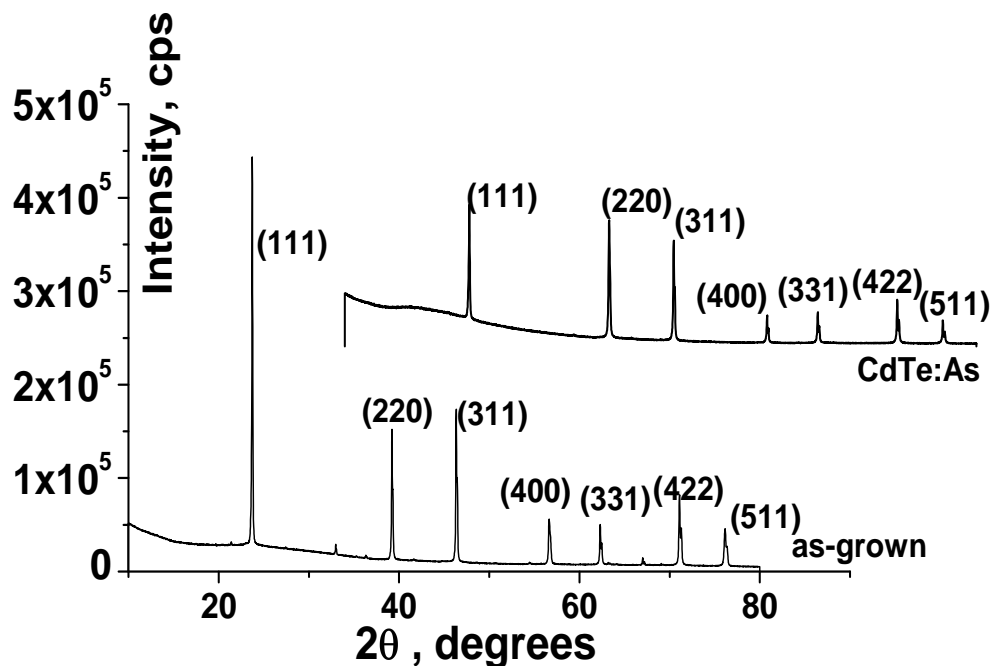


Fig.5. Imaginea SEM a stratului de CdTe depus pe substrat de sticlă la  $T_s = 320^\circ\text{C}$  după activarea în CdCl<sub>2</sub> și compoziția chimică a acestuia (spectrul EDX).

Se știe că conductibilitatea de tip  $p$  în straturile de CdTe e determinată de vacanțele de cadmiu  $V_{Cd}$ , datorită excesului de Te. Presupunem că, datorită activării în  $CdCl_2$ , clorul substituie Te. Deoarece coeficientul de difuzie a Cl în CdTe este mic ( $7,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), pentru a obține echilibrul între schimbul de Cl și vacanțele de cadmiu  $V_{Cd}$  este posibil ca acestea să se lege aproape toate de  $Cl_{Te}$  formând complexul cum ar fi  $(V_{Cd}^{2-} - Cl_{Te}^+)^-$ , care formează niveluri acceptoare de mică adâncime. De asemenea, este cunoscut faptul că legătura chimică dintre Cl și Te este puternică, iar legătura chimică dintre Cl și S este slabă. Prin urmare, atomul de impuritate se poate situa între atomii stratului de bază formând un alt complex  $(Te_i^{2-} - Cl_{Te}^+)^-$ , care să formeze nivelul acceptor de mică adâncime similar în CdTe. Prin urmare, complexul  $(V_{Cd}^{2-} - Cl_{Te}^+)^-$  sau/și  $(Te_i^{2-} - Cl_{Te}^+)^-$  joacă rolul de impurități acceptoare de mică adâncime și sunt considerate a fi responsabile de conductivitatea înaltă de tip  $p$  formată în straturile de CdTe în rezultatul activării cu  $CdCl_2$  [1-3, 5,6]. Din analiza de mai sus reiese că micșorarea rezistivității la tratarea termică în aer nu este legată de doparea cu  $O_2$ , ci mai degrabă e determinată de micșorarea conținutului de Cd [4,7].

#### *Influența temperaturii de tratare termică asupra structurii straturilor de CdTe activate cu $CdCl_2$*

Au fost studiate și modificările ce apar în spectrele de difracție a razelor X în urma unui tratament termic aplicat în aer la diferite temperaturi. Durata tratării termice a fost de 30 minute. Inițial, au fost analizate spectrele materialului sursă și ale stratului de CdTe netratat termic. În Figura 6 sunt prezentate rezultatele difracției razelor X ale materialului sursă de CdTe:As și ale stratului de CdTe crescut în condiții tehnologice optime.



**Fig.6.** Tabloul de difracție a razelor X ale materialului sursă–cristal de CdTe dopat cu As (CdTe:As) și ale stratului de CdTe netratat termic și chimic.

După cum se vede din Figura 6, ambele tablouri de difracție reprezintă maximuri caracteristice pentru telurura de cadmiu. Picurile înguste, bine definite ale tabloului de difracție pentru straturile de CdTe, obținute în regim tehnologic optimal, indică o evoluție a cristalinității. În tabelele 1 și 2 sunt prezentați parametrii structurali atât ai materialului masiv, cât și ai stratului de CdTe depus în condiții tehnologice optime.

Tabelul 1

## Parametrii structurali ai materialului sursei de evaporare (CdTe:As)

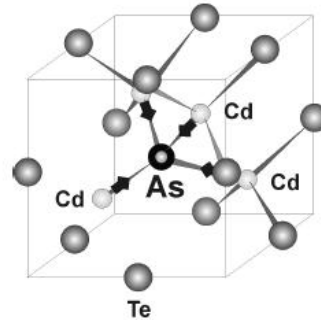
Nr. crt.	2-theta (deg)	d, Å	Înălțimea (cps)	FWHM (deg)	Factor asim.	D, Å	Denumirea fazei cristaline
1	23.74	3.7445	173895	0.1280	2.42	662	Cadmium Telluride(111), Cadmium Arsenide(224)
2	39.26	2.2926	271249	0.1197	1.83	736	Cadmium Telluride(220), Cadmium Arsenide(440)
3	46.40	1.9552	130600	0.1265	1.37	714	Cadmium Telluride(311), Cadmium Arsenide(624)
4	56.74	1.6210	26846	0.134	1.15	702	Cadmium Telluride(400), Cadmium Arsenide(800)
5	62.37	1.4874	61628	0.1159	1.16	837(13)	Cadmium Telluride(331)
6	71.19	1.3232	71217	0.1193	1.21	856(13)	Cadmium Telluride(422)
7	76.25	1.2476	33836	0.129	1.13	818(19)	Cadmium Telluride(511)

Tabelul 2

## Parametrii structurali ai stratului de CdTe neactivat

Nr. crt.	2-theta (deg)	d, Å	Înălțimea (cps)	FWHM (deg)	Factor asim.	D, Å	Denumirea fazei cristaline
1	23.7266	3.7469	202763	0.0786	1.45	1078	Cadmium Telluride(111)
2	27.432	3.2490	1859	0.08	0.6	1084	Cadmium Telluride(200)
3	39.2156	2.2953	67569	0.1211	1.40	727	Cadmium Telluride(220)
4	46.3265	1.9582	134949	0.1141	1.00	791	Cadmium Telluride(311)
5	56.6271	1.6240	113306	0.1757	0.873	536	Cadmium Telluride(400)
6	62.3090	1.4889	29297	0.1422	0.99	682	Cadmium Telluride(331)
7	71.0831	1.3251	49556	0.1530	0.97	667	Cadmium Telluride (422)
8	76.0977	1.2497	37040	0.2270	1.03	464	Cadmium Telluride (511)

Analiza parametrilor structurali ai materialului masiv prezentați în acest Tabel indică încorporarea As în rețeaua cristalină a lui CdTe, formând faza Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> ce se suprapune cu fazele (111), (220), (311) (400) ale CdTe. Acest rezultat este atribuit neconcordanței dintre razele ionice cristaline ale As (As<sup>3+</sup> - 70 pm) și Te (Te<sup>2-</sup> - 207 pm). Parametrul rețelei noii faze formate este a=b=12.9691 Å, c=25.9517 Å și aparține clasei spațiale de simetrie 110:I41cd. Metoda dată de dopare a cristalului de CdTe permite încorporarea As în subrețeaua Te (As<sub>Te</sub>), așa cum este ilustrat în Figura 7, comportându-se ca acceptor.



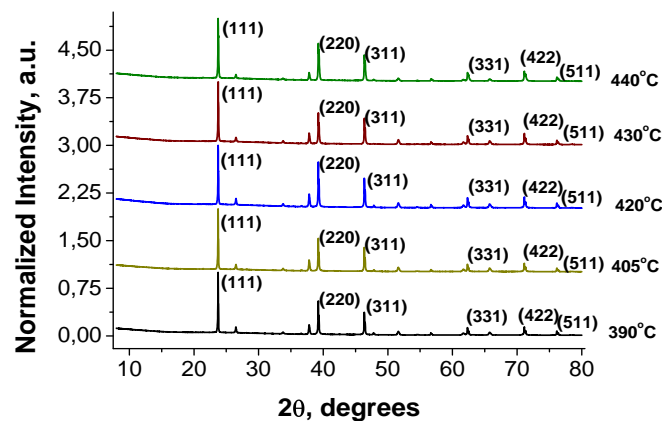
**Fig.7** Distorsiunea rețelei cristaline în jurul atomului de impuritate As, schițat aici ca acceptor în subrețeaua Te din CdTe cu o relaxare interioară a atomilor vecini de Cd.

După depunerea stratului de CdTe din această sursă în tabloul de difracție apar numai fazele de CdTe, faza Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> dispăre. Analiza tabloului de difracție a stratului de CdTe atestă că structura cristalină este cubică de tipul blendei de zinc. Parametrul rețelei cristaline de 6.4921 Å pentru stratul de CdTe este mai mare în comparație cu al materialului masiv 6.4839 Å, indicând la o deformare mai mare a rețelei cristaline în cazul stratului de CdTe  $\varepsilon$  (%) = 0.0589 în comparație cu deformația rețelei materialului masiv  $\varepsilon$  (%) = 0.0286. Deformația rețelei cristaline ( $\varepsilon$ ) s-a calculat după formula:

$$\varepsilon = \left[ \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \beta \right] \frac{1}{\tan \theta},$$

unde:  $D$  – dimensiunea cristalitelor;  $\beta$  – lățimea totală la semiînălțimea picului de difracție (full width at half maximum). Dimensiunea medie a cristalitelor în stratul de CdTe netratat termic este 1166 Å. Să vedem cum influențează temperatura de tratate termică după activarea în CdCl<sub>2</sub> asupra structurii straturilor de CdTe depuse pe suporturi de sticlă/SnO<sub>2</sub>/CdS.

În Figura 8 sunt ilustrate difractogramele stratului de CdTe după activarea în CdCl<sub>2</sub> tratate termic la diferite temperaturi în aer timp de 30 min.



**Fig.8.** Tabloul de difracție al razelor X ale straturilor de CdTe în funcție de temperatura de tratare termică în aer.

Toate straturile subțiri de CdTe, indiferent de temperatura de tratate termică, au o structură cristalină cubică cu evidențierea planelor de difracție (111), (311), (331), (422) și (511). Toate maximurile de difracție sunt în concordanță bună cu cele ale spectrului difracției razelor X ale fișei JCPDS pentru CdTe. Alte picuri prezentate în Figura 8, la care nu sunt indicați indicii Miller, corespund difracției de la fazele SnO<sub>2</sub> și CdS și nu prezintă interes, deoarece scopul este de a cercetata ce se întâmplă cu structura stratului de CdTe. Intensitatea picurilor de difracție se schimbă cu modificarea temperaturii de tratate termică. Să urmărim cum se modifică intensitatea celui mai intensiv pic de difracție (111) în dependență de temperatura de tratate termică. După cum se vede din Tabelul 3 cu creșterea temperaturii de tratate termică se observă inițial o descreștere a intensității picului (111) – de la 390°C până la 420°C, apoi urmează din nou creșterea intensității acestuia cu creșterea de mai departe a temperaturii de tratate termică. În schimb, la temperatura de 420°C crește intensitatea picului (220); cu alte cuvinte, se modifică orientarea preferențială de creștere a cristalitelor în stratul de CdTe.

Tabelul 3

## Parametrii structurali ai straturilor de CdTe în funcție de temperatura de tratate termică

T°C	2-theta (deg)	d, Å	Înălțimea (cps)	FWHM (rad)	Factor asim.	Denumirea fazei cristaline
390	23.73	3.7458	424206	0.0544	1.37	Cadmium Telluride (111)
405	23.73	3.7456	418977	0.0603	1.39	Cadmium Telluride (111)
420	23.74	3.7437	315457	0.0564	1.50	Cadmium Telluride (111)
430	23.75	3.7432	366980	0.0596	1.33	Cadmium Telluride (111)
440	23.75	3.7439	369108	0.0615	1.49	Cadmium Telluride (111)

Așadar, straturile de CdTe tratate în intervalul (390-420)°C prezintă orientare preferențială după axa [111] paralelă cu substratul și de asemenea conține cristalite cu diferite orientări perpendiculare pe suprafața substratului, iar calitatea straturilor se înrăutățește odată cu creșterea de mai departe a temperaturii de tratate termică.

Creșterea valorii FWHM (lărgimea totală la semiînălțimea maximului) se atribuie descreșterii perfecțiunii structurale datorită microdeformațiilor și neuniformităților dimensiunii cristalitelor. În Tabelul 4 sunt prezentați parametrul rețelei, dimensiunea cristalitelor și deformarea rețelei cristaline.

Tabelul 4

## Parametrii structurali ai straturilor de CdTe în funcție de temperatura de tratate termică

T(°C)	a(Å)	D(Å)	Strain%
as-grown	6.4921	319.9	
390	6.4890	1230.1	0.073(10)
405	6.4892	1086.6	0.070(7)
420	6.4876	1156.7	0.073(7)
430	6.4871	1042.7	0.078(9)
440	6.4869	1149.2	0.118(9)

Cu creșterea temperaturii de tratate termică se observă o ușoară descreștere a parametrului rețelei condiționată de creșterea deformației rețelei cristaline. Cea mai mare dimensiune a cristalitelor se obține la temperatura de tratate termică de 390°C. Această temperatură va fi considerată ca optimală în fabricarea celulelor solare.

## Concluzii

Analiza XRD a arătat ca straturile de CdTe utilizate în acest studiu în general sunt straturi compuse din cristalite orientate aleator, având frontierele aparente. Creșterea temperaturii de tratate termică conduce la creșterea mediei dimensionale a cristalitelor și la descreșterea ariei de frontieră intergranulară. După tratate termică dimensiunea cristalitelor se mărește de 3 ori. Descreșterea ariei de frontieră intergranulară se datorează migrării cristalitelor mai mici, care se alipesc cristalitelor cu orientare similară, creând cristalite mai mari. Datorită acestei modificări structurale, aria intergranulară scade și se îmbunătățesc proprietățile fizice ale straturilor.

**Bibliografie:**

1. Al-ALLAK, H.M., BRINKMAN, A.W., RICHTER, H. and BONNET, D. In: *J. Crystal Growth*, 1996, no.159, p.910.
2. BARRETT, C. and MASSALSKI, T.B. *Structure of Metals*. Oxford: Pergamon Press, 1980), p.449.
3. LEE, Jae-Hyung, LEE, Ho-Yeol, PARK, Yong-Kwan, SHIN, Sung-Ho, PARK, Kwang-Ja. Effects of the annealing temperature and CdCl<sub>2</sub> treatment on the photovoltaic properties of the CdS/CdTe solar cell. In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, no.37, p.3357-3362.
4. LOGINOV, Y.Y., DUROSE, K., Al-ALLAK, H.M., GALLOWAY, S.A., OKTIK, S., BRINKMAN, A.W., RICHTER, H. and BONNET, D. In: *J. Crystal Growth*, 1996, no.161, p.159.
5. RINGEL, S.A., SMITH, A.W., MacDOUGAL, M.H. and ROHATGI, A. In: *J. Appl. Phys.*, 1991, no.70(2), p.881.
6. ROH, J.S., IM, H.B., MATER, J. Effects of CdCl<sub>2</sub> in CdTe on the properties of sintered CdS/CdTe solar cells. In: *Journal of Materials Science*, 1988, no.23, p.2267-2272.
7. SHAFARMAN W.N., BIRKMIRE R.W., FARDIG, D.A., MCCANDLESS, B.E., MONDAL, A., PHILLIPS, J.E. and VARRIN, R.D. Jr. In: *Solar Cells*, 1991, no.30, p.61.

Prezentat la 21.08.2013