

ZnTe(ZnTe: Cu)多晶薄膜的 XPS 研究

钟永强, 郑家贵*, 冯良桓, 蔡伟, 蔡亚平,
张静全, 黎兵, 雷智, 李卫, 武莉莉

四川大学材料科学系, 四川 成都 610064

摘要 用共蒸发法在室温下制备了 ZnTe 及 ZnTe: Cu 多晶薄膜, 测量了电导率温度曲线, 发现不掺杂的 ZnTe 薄膜的暗电导随温度的增加而线形增加, 呈常规的半导体材料特征; 掺 Cu 的 ZnTe 薄膜在温度较低时, $\ln\sigma$ 随温度升高而缓慢增加, 随后缓慢降低, 达到一极小值, 当温度继续升高时又陡然增加, 呈现异常现象。用 XPS 研究了 N_2 气氛下退火前后表面状态, 发现不掺 Cu 的 ZnTe 薄膜呈现富 Te 现象。掺 Cu 后 Te 氧化明显, 以 ZnTe 形式存在的 Te 明显减少; ZnTe: Cu 薄膜中 Zn 的含量在退火前后变化明显, 退火前, Zn 主要以 ZnTe 形式存在, 退火后 Zn 原子向表面扩散, 使表面成分更加均匀, 谱峰变宽; 退火时, 部分 Cu 原子进入晶格形成 Cu_xTe 相, 引起载流子浓度变化, 导致 ZnTe: Cu 多晶薄膜的电导温度关系异常。

关键词 ZnTe 多晶薄膜; 光电子能谱; 退火; Cu_xTe

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)03-0598-04

引言

ZnTe 是一种光学性能优异的 II-VI 族化合物半导体材料, 一直受到人们的重视。它是直接带隙, 禁带宽度为 2.26 eV。一般制得的 ZnTe 为 *p* 型半导体。随着薄膜太阳能电池、半导体发光器件的发展, 它的种种优点, 如直接带隙、宽能隙, 可重掺杂等逐渐受到重视。自从 Meyers^[1] 提出使用重掺杂 *p*-ZnTe 作为 CdTe 基层和金属电极间的中间层以来, 一些作者对它的制备方法和性质进行了研究。Born 等^[2] 研究了溅射法制备 ZnTe 薄膜, 实现了用 Cu 和 N 掺杂。Gessert 等^[3, 4] 研究了 ZnTe 掺 Cu 电导率与衬底温度的关系, 发现衬底温度高于 260 °C 时, 电导率大幅度降低。我们在研究电导率-温度关系时, 发现掺 Cu 的 ZnTe: Cu 多晶薄膜随温度增加出现反常的电导-温度关系^[5, 6]。我们还发现, 电导-温度关系曲线的形状和电导率的极小值可以作为检测薄膜质量和确定退火温度的一个判据, 但产生电导-温度关系异常的机理仍不清楚。本文用真空共蒸发法制备了 ZnTe 及 ZnTe: Cu 多晶薄膜, 用 XPS 研究了 N_2 气氛下退火前后表面化学状态, 用退火时 Cu_xTe 相的生成讨论了 ZnTe: Cu 多晶薄膜的电导-温度关系异常的机制。

1 实验

使用我们自行设计制造的共蒸发系统来制备多晶 ZnTe

薄膜。这套系统具有组分容易调节, 沉积速率高等优点, 适合于制备多组分薄膜。系统的背底真空度 1×10^{-4} Pa。分别用外绕钨丝的高纯石英舟和钼舟加热 ZnTe 粉末和 Cu 粉末。ZnTe 和 Cu 均为 Johnson Matthey 公司生产, 纯度为 5 个 9。用两台 LHG 2 石英膜厚监控仪分别在线监控 ZnTe, Cu 的蒸发速率及其厚度。ZnTe, Cu 的沉积速率分别控制在 $0.1 \sim 0.3$ 和 $0.01 \sim 0.02 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验中衬底为普通显微镜用载波片。退火装置采用普通的灯加热方式, 加热速率为 $8 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最高温度为 185 °C, 样品保持在此温度下约 3 min, 然后自然冷却, 退火始终在 N_2 保护下进行。本实验采用 Kratos 公司 XSA M800 型光电子能谱仪(XPS 技术可有效地应用于表面测试^[7]) 对各样品进行测量。系统真空度为 6.7×10^{-9} Pa, 检测用 $MgK_{\alpha 1}$ 辐射为光电子激发源(能量为 1253.6 eV), 校准用 $C1s$ 峰(284.8 eV) 进行。ZnTe 及 ZnTe: Cu 多晶薄膜的电导率随温度的变化是在真空中测量的。

2 结果和讨论

2.1 光电子能谱(XPS)分析

图 1 和图 2 分别为 ZnTe 与 ZnTe: Cu 退火前后全谱图。其中很容易找到 Zn, Te, O 和 C 元素的存在, Cu 元素峰很弱。样品中 O 和 C 元素是由于吸附作用而引入样品表面的。

收稿日期: 2005-12-28, 修订日期: 2006-05-30

基金项目: 国家“863”重点项目(2003AA513010), 国家自然科学基金项目(50076030)和教育部博士点基金项目(20050610024)资助

作者简介: 钟永强, 1979 年生, 四川大学材料科学系硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: ZJgcd@sohu.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

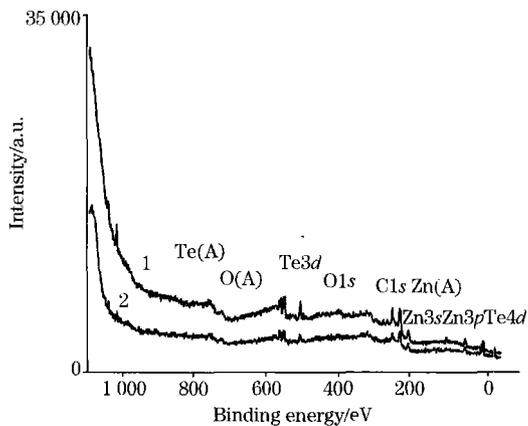


Fig 1 Wide resolution spectra of ZnTe

1: Annealed; 2: Without annealing

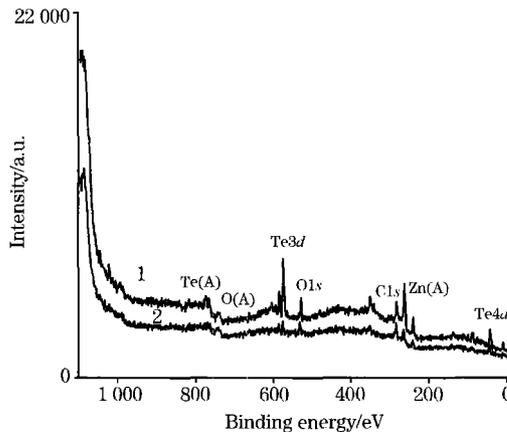


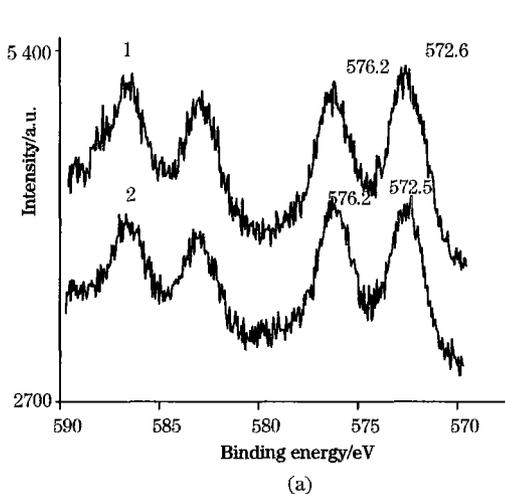
Fig 2 Wide resolution spectra of ZnTe: Cu

1: Annealed; 2: Without annealing

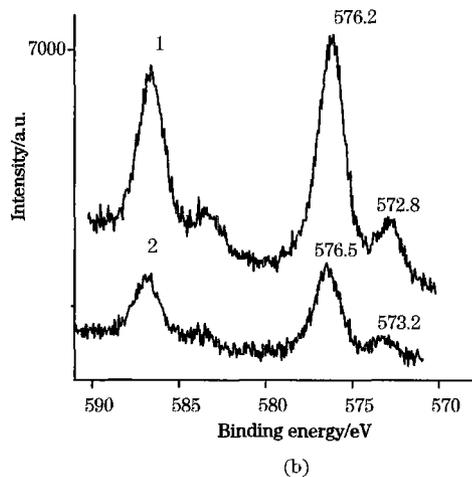
图 3(a) 为 ZnTe 多晶薄膜退火前后 Te3d 精细谱, 从中发现 Te 元素的结合能峰位几乎没有变化, 低结合能端分别为 572.5 和 572.6 eV, 高结合能端为 576.2 eV。位于 576.2 eV 的峰介于 TeO₂ 和 TeO₃ 之间(分别为 575.7 和 576.6 eV), 说明薄膜表面中 Te 的氧化物以 TeO₂, TeO₃ 两种形式存在。进一步比较发现, 退火后 Te3d 峰半高宽增大, 峰右侧出现斜肩, 可能是由于退火后 ZnTe 晶粒细化引起, 尚需更加深入的研究。

图 3(b) 为 ZnTe: Cu 多晶薄膜退火前后表面 Te3d 的 XPS 谱图。与 ZnTe 相比, 位于低结合能端的谱峰强度明显变弱了。退火前, 高结合能端峰位是 576.5 eV, 退火后, 峰位是 576.2 eV。这表明掺 Cu 后的 ZnTe 薄膜 Te 氧化更加厉

害, 而以 ZnTe 形式存在的 Te 明显减少。退火过程中还发生了 O 元素向内层原子的扩散。由于 Cu 的电负性大于 Zn 的电负性, 所以 Cu 原子与 Te 原子所结合成的化合物中 Te3d 峰位应大于 ZnTe 中 Te3d 的结合能, 因此出现形成位于 573.2 eV 的峰。可能是部分 Cu 原子进入晶粒取代 Zn 原子, 形成 CuZn 缺陷, 电离为 Cu⁺, 与 Te 原子形成 Cu_xTe。结合电导温度的反常关系, 我们认为在低温下 Cu⁺ 再次离化为 Cu²⁺, 失去施主作用, 使电导率减少; 在较高温度下, Cu 原子进入晶格形成 Cu_{1.44}Te, 使 Cu⁺ 增加, 从而施主增加, 这导致了电导率重新上升。



(a)



(b)

Fig 3 High resolution spectra of Te3d

(a): ZnTe; (b): ZnTe: Cu; 1: Annealed; 2: Without annealing

图 4(a) 为 ZnTe 退火前后 Zn2p 精细谱, 很明显谱峰没有发生明显变化, 都位于 1 021.7 eV, 都以 ZnO 形式存在。图 4(b) 中, 退火前峰位位于 1 022 eV, 退火后峰位移到 1 021.7 eV, 强度明显增强。表明退火前 Zn 主要以 ZnTe 形式存在, 由于室温下 Te 的饱和蒸汽压比 Zn 低, 使得在真空蒸发沉积的薄膜表面容易形成富 Te 层, 从而使 Zn 谱峰不明

显。退火后, Zn 原子向表面扩散, 表面成分更加均匀, 谱峰变强。

图 5 为 ZnTe: Cu 退火后的 Cu2p 谱峰, 从中可以看到 Cu2p 峰不明显, 退火前的 Cu2p 还完全没有。这可能是由以下原因造成的, Cu 原子分布的不均匀以及 Cu 原子的含量达到了谱仪的探测下限。

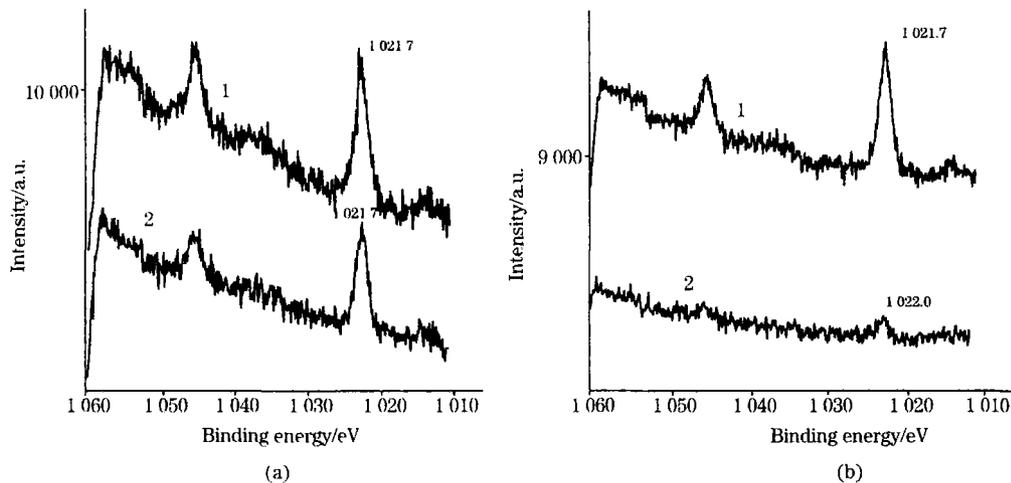


Fig 4 High resolution spectra of Zn 2p

(a): ZnTe; (b): ZnTe: Cu; 1: Annealed; 2: Without annealing

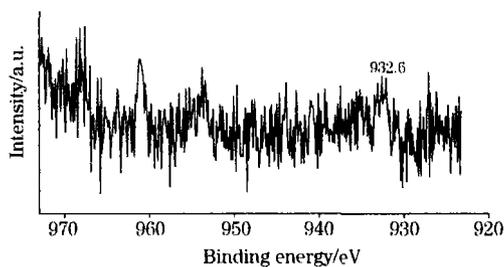


Fig 5 High resolution spectrum of Cu 2p in ZnTe: Cu

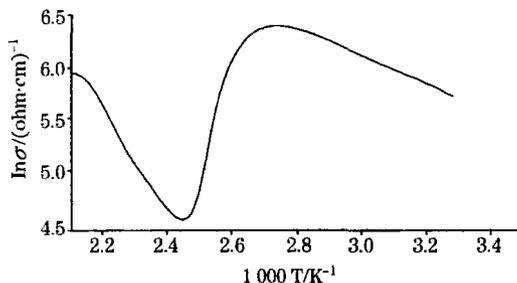


Fig 6 Curve between conductivity and temperature

2.2 ZnTe: Cu 的电导率-温度关系

我们测量了 ZnTe 薄膜的电导率随温度的变化, 不

掺杂的 ZnTe 薄膜呈常规的半导体材料特征, 随着温度的增加而线性增加, 而 ZnTe: Cu 薄膜则较复杂(如图 6), 温度较低时, $\ln\sigma$ 随温度升高而缓慢增加, 而后随温度升高而降低, 并达到一个极小值, 当温度继续升高时又陡然增加。在 ZnTe: Cu 多晶薄膜中, 为了使 P 型载流子的浓度达到 10^{18} cm^{-3} , 需要掺 Cu 的量约为 2 at% ~ 6 at%^[8], 这意味着 Cu 的有效掺杂水平很低, 因此, 了解 Cu 原子在薄膜中的存在状态对研究 ZnTe: Cu 多晶薄膜的电学性质有重要作用。

3 结 论

(1) 用共蒸法获得的 ZnTe 以及 ZnTe: Cu 薄膜, 运用 XPS 对其多晶表面进行了表征, 探测到了 Zn, Te, Cu 以及 O, C 元素的存在, O, C 元素是由表面吸附引入的。

(2) 掺 Cu 后的 ZnTe 薄膜表面, Te 的氧化更加明显, 且 ZnTe: Cu 多晶薄膜在退火前后 Zn 含量发生了极大的变化。

(3) 证实了 Cu_xTe 的存在。可能是 Cu 原子进入晶粒取代 Zn 原子, 形成 CuZn 缺陷, 电离为 Cu^+ , 与 Te 原子形成 Cu_xTe 。由于 Cu_xTe 相的出现引起载流子浓度变化, 导致电导率-温度关系异常。

致谢: 本文的 XPS 图谱是由四川大学分析测试中心测试的, 在此对实验室陈静老师的辛勤工作表示感谢!

参 考 文 献

- [1] Meyers P V. SERL Subcontract Report ZLr 7 0603F2, Final Report, Solar Energy Resarch Institute, 1990.
- [2] Born R G, Tabory C N, Dear C, et al. IEEE First World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 1994. 354.
- [3] Gessert T A, Mason A R, Reedy R C, et al. J. Electron. Mater., 1995, 24(10): 1443.
- [4] Gessert T A, Li X, Coutts T J, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1994, A12(4): 1501.
- [5] Feng L, Mao D, Tang J. J. Electron. Mater., 1996, 25(9): 1422.
- [6] ZHENG Jia gui, ZHANG Jing quan, CAI Wei(郑家贵, 张静全, 蔡伟, 等). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 2001, 22(2): 171.
- [7] FENG Sha o bin, SHANG Shi bo, FENG Li ting, et al(冯绍彬, 商士波, 冯丽婷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 166.
- [8] Gessert T A, Mason A R, Sheldon P, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1996, A14(3): 806.

Study on ZnTe(ZnTe: Cu) Polycrystalline Films by XPS

ZHONG Yong qiang, ZHENG Jia gui*, FENG Liang huan, CAI Wei, CAI Ya ping, ZHANG Jing quan, LI Bing, LEI Zhi, LI Wei, WU Li li

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract ZnTe and ZnTe: Cu polycrystalline films were fabricated by means of α evaporating at room temperature. The relationships between conductivity of the films and temperature were measured. Chemical compositions of ZnTe and ZnTe: Cu polycrystalline films were obtained by using XPS, and the changes of chemical composition before and after anneal were analyzed. The results showed that the conductivity of ZnTe rose linearly with the temperature, and Te was enriched on the margin of every sample's surface; With the rise in temperature, the conductivity of ZnTe: Cu films became abnormal, the oxidization of Te became very obvious and Zn diffused from the bulk to the surface. The composition became more uniform and all peaks became stronger. Carrier concentration caused by Cu_xTe appeared, resulting in the abnormal relationship between conductivity of the films and temperature.

Keywords ZnTe polycrystalline films; XPS; Anneal; Cu_xTe

(Received Dec. 28, 2005; accepted May 30, 2006)

* Corresponding author