

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ФОТОЭФФЕКТ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Медведкин Г. А., Рудь Ю. В., Таиров М. А.

В последние годы тройной полупроводник CuInSe_2 выдвинулся на первый план в ряду других сложных материалов по совокупности фундаментальных физических параметров, оптимальных с точки зрения использования в тонкопленочных поликристаллических солнечных элементах [1]. Процессы окисления кристаллов CuInSe_2 , важные в цикле создания солнечных элементов, и оптические свойства образующегося при этом термического окисла изучены в [2-4]. В настоящей статье сообщается о получении методом термического окисления выпрямляющих гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$, обнаружении и исследовании в них внутреннего фотоэффекта.

В процессах термического окисления кристаллов CuInSe_2 можно провести аналогию с кремнием [3], однако при окислении последнего из-за диэлектрических свойств пленки SiO_x эффективный фоточувствительный гетеропереход не образуется. В аналогичном процессе на поверхности CuInSe_2 происходит формирование окисла индия In_2O_3 [2, 3], который обнаруживает свойства широкозонного сильно легированного полупроводника n -типа с высокой электропроводностью и оптической прозрачностью в области солнечного спектра. Ширина запрещенной зоны In_2O_3 составляет $E_G = 3.35 \div 3.5$ эВ, показатель преломления $n = 2.10 \div 2.14$ в зависимости от условий образования. Как было установлено ранее [3], термическое окисление CuInSe_2 сопровождается образованием на его поверхности оптически однородного слоя In_2O_3 и тонкого интерфейсного слоя переменного состава $\text{ox}(\text{CuInSe}_2)$, локализованного между базовым кристаллом и слоем окисла. В результате насыщения вакансиями V_{Se} области, прилегающей к гетерогранице, в толще исходного кристалла формируется дополнительный электрически неоднородный по толщине слой, в частности n - p -переход. Наши исследования показывают, что образование таких слоев в CuInSe_2 контролируется температурой, временем окисления, а также состоянием исходной поверхности полупроводниковой пластины.

На рис. 1 приведены вольтамперные характеристики (ВАХ) гетеропереходов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$, полученных методом термического окисления. Коэффициент выпрямления при смещениях $U = 1.5 \div 2.0$ В достигает ~ 800 . Поскольку специальных мер по устранению токов утечки не предпринималось, обратный ток насыщения диода обычно высок, $i_0 = 10^{-4} \div 10^{-3}$ А, а характерная для обратных ветвей ВАХ зависимость $i_{\text{обр}} = kU^\alpha$ ($\alpha = 1 \div 1.5$) указывает на преобладание токов утечки при указанных смещениях. Из прямой ветви вольтамперной характеристики (рис. 1, кривая 1) следует, что последовательное сопротивление гетероперехода $R_{\text{пп}} = 7 \div 8$ Ом при активной площади перехода $0.1 \div 0.2$ см². Полученные значения $R_{\text{пп}}$ отвечают достаточно высокой электропроводности веществ слоя и подложки. Увеличение времени термического окисления обычно приводит к возрастанию $R_{\text{пп}} \approx 30 \div 50$ Ом и соответствующему понижению $i_{\text{обр}}$ (рис. 1, кривая 2). Одновременно происходит уменьшение коэффициента оптического отражения [2, 3], а также визуально наблюдается помутнение пленки

оксида In_2O_3 . Поэтому ухудшение электрических и оптических свойств можно связывать с деградацией слоя окисла In_2O_3 .

В результате термообработки полупроводника CuInSe_2 как в вакууме, так и на воздухе происходит выход наиболее летучего компонента тройного соединения — селена, образуются термодфекты типа V_{Se} , создающие донорные уровни с энергией активации $E_A = 45 \div 130$ мэВ [4, 5]. Электрические измерения показывают, что в глубине полупроводника n - или p -типа возникает слой электронного типа проводимости. Из анализа формы прямой ветви ВАХ (рис. 1) следует, что в полученных гетеропереходах $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$ отсутствуют встречно включенные энергетические барьеры. Поэтому можно считать, что образующийся под слоем $n\text{-In}_2\text{O}_3$ гомопереход $n\text{-}p\text{-CuInSe}_2$ включен последовательно с гетеропереходом, а тянущее электрическое поле одного направления способствует разделению фотогенерированных носителей заряда в этих структурах.

В полученной системе $n\text{-In}_2\text{O}_3/\text{ox}(\text{CuInSe}_2)/p(n)\text{-CuInSe}_2$ ранее фотоэффект не наблюдался. Далее рассмотрены экспериментальные результаты первого наблюдения внутреннего фотоэффекта в этих гетероструктурах. На рис. 2 представлены спектры фотоответа, измеренные в продольной геометрии гетеропереходов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$ при $T = 300$ К. Спектры нормированы на равный поток падающих фотонов и приведены к абсолютному максимуму.

Длинноволновый край спектра фотоответа во всех гетеропереходах огра-

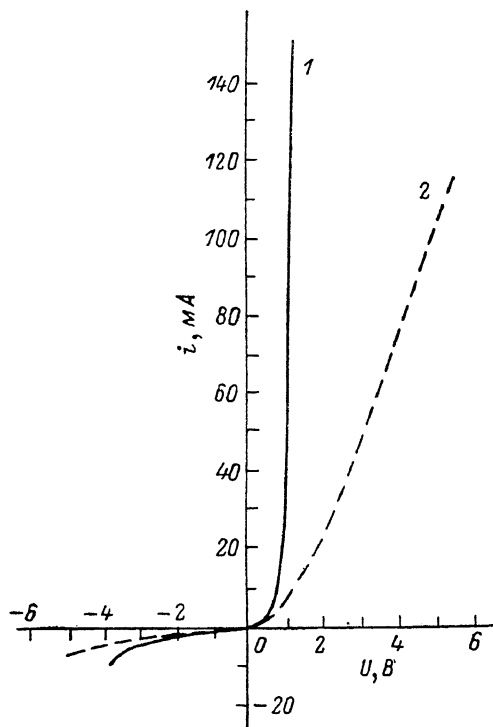


Рис. 1. Темновые вольтамперные характеристики гетеропереходов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$, полученных в режимах $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 240$ мин (1) и 410°C , 700 ч (2).

ничен краевым поглощением в подложке CuInSe_2 ($E_G = 1.04$ эВ), для него характерен резкий экспоненциальный рост фотоответа U_ϕ с урбаховским параметром $\sigma = 1.1 \div 1.3$. В структурах, полученных при низких температурах окисления ($T_{\text{ox}} \approx 450^\circ\text{C}$), длинноволновый максимум U_ϕ достигается вблизи энергии $\hbar\omega \approx E_G$. Для этих технологических режимов в пределах $t = 10 \div 240$ мин слой окисла получается достаточно тонким ($d < 10 \div 20$ нм), что сравнимо с толщиной интерфейсного слоя $\text{ox}(\text{CuInSe}_2)$ и слоя Cu_2Se ($3 \div 5$ нм), входящего в его состав [2]. Из-за малых толщин слой окисла In_2O_3 и интерфейсный слой $\text{ox}(\text{CuInSe}_2)$ не оказывают просветляющего действия во всей спектральной области фоточувствительности гетероструктуры (рис. 2, кривые 1, 2). Увеличение t приводит к усилению коротковолнового спада U_ϕ ($\hbar\omega$), который объясняется рекомбинацией фотогенерированных носителей в слое переменного состава, поскольку с увеличением времени отжига повышается концентрация термодфектов в кристалле.

При более высоких температурах ($T_{\text{ox}} \geq 490^\circ\text{C}$) формируются пленки окисла In_2O_3 интерференционной толщины, что отчетливо проявляется на спектрах фотоответа в глубине полосы поглощения CuInSe_2 (кривые 3–6). При температурах окисления $500 \div 510^\circ\text{C}$ толщина пленки линейно возрастает со временем процесса термообработки, а слоевая структура гетероперехода уже достаточно точно описывается в рамках однослойной модели: $d_{\text{In}_2\text{O}_3} \gg d_{\text{Cu}_2\text{Se}}$ [3]. Для $t = 40$ мин толщина слоя окисла In_2O_3 составляет $45 \div 50$ нм и в спектрах

фотоответа проявляются отчетливые интерференционные экстремумы в области $1.05 \div 2.45$ эВ (кривая 3), диапазон fotocувствительности расширяется в коротковолновую область, но рекомбинационный спад остается преобладающим. Дальнейшее повышение T_{ox} до 540°C приводит к более существенным изменениям в спектрах фотоответа (кривые 5, 6). Слой окисла в пределах описанных режимов окисления, оставаясь слоем интерференционной толщины ($d = 100 \div 200$ нм), оказывает влияние на спектр фотоответа путем просветления в более коротковолновой области. Абсолютный максимум $U_\phi(\hbar\omega)$ реализуется при $2.5 \div 2.8$ эВ (кривые 5, 6), а спад при $\hbar\omega > 3.2$ эВ вызван началом собственного поглощения в пленке In_2O_3 . Область собственного поглощения CuInSe_2 характеризуется узким пиком фотоответа вблизи $\hbar\omega = 1.0$ эВ с последующим резким спадом при $\hbar\omega \geq E_G$ тройного соединения (рис. 2, кривые 5, 6). Такой

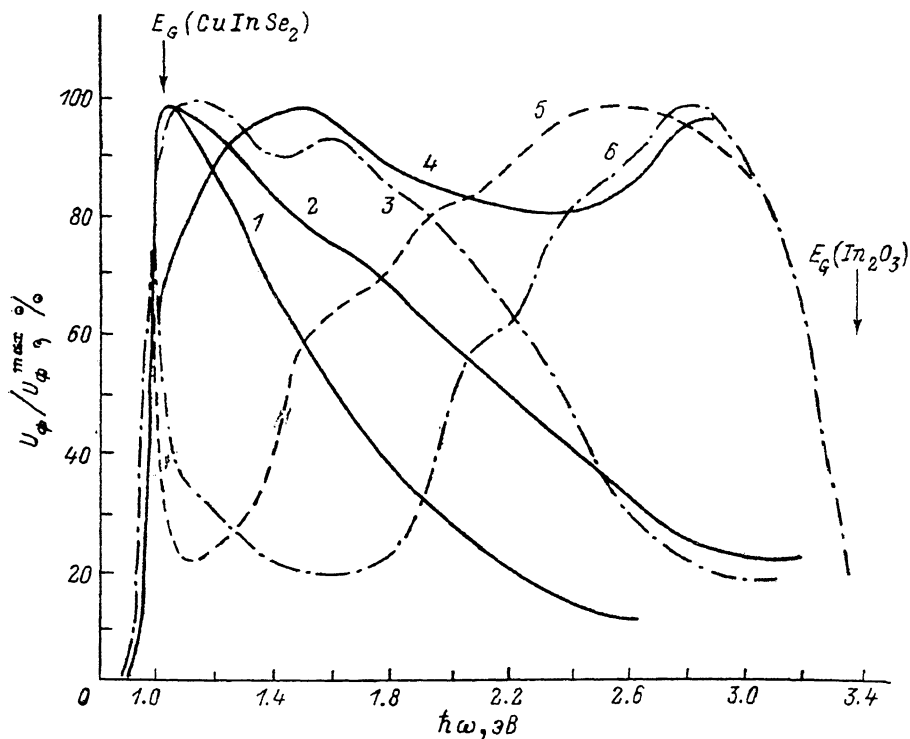


Рис. 2. Спектры фотоответа гетеропереходов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$ при комнатной температуре (освещение через слой широкозонного окисла).

Режимы получения гетеропереходов, T , $^\circ\text{C}$ (t , мин): 1 — 450 (240), 2 — 450 (10), 3 — 500 (40), 4 — 564 (120), 5 — 540 (30), 6 — 540 (45).

контур $U_\phi(\hbar\omega)$ как результат увеличения температуры обработки кристалла ($T_{ox} \geq 540^\circ\text{C}$) может быть связан с «заглублением» $n-p$ -перехода и согласуется с аналогичным контуром фотоответа диффузионного $n-p$ -перехода на основе $\text{CuInSe}_2\langle\text{Cd}\rangle$. Следовательно, объяснение спектральных особенностей фотоответа полученных гетероструктур может быть дано на основе модели последовательно включенных слоев с областями объемного заряда: 1) гетероперехода $n\text{-In}_2\text{O}_3/n\text{-CuInSe}_2$, 2) гомоперехода $n-p$ ($n-n^+$)- CuInSe_2 . Дальнейшее увеличение T_{ox} до 565°C ведет к смещению абсолютного максимума $U_\phi(\hbar\omega)$ в длинноволновой области от 1.0 к 1.5 эВ, а периоды интерференционных колебаний фотоответа в диапазоне $1.0 \div 3.0$ эВ становятся спектрально более протяженными. Поскольку при этом растет толщина слоя In_2O_3 , наблюдаемые спектральные особенности уже не объясняются простой однослойной моделью с однородной прозрачной пленкой [6].

Теоретический анализ, проведенный для спектрального распределения фотоответа гетеропереходов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$ из низкотемпературных технологических режимов, показывает, что основные интерференционные максимумы

могут быть описаны в пределах однослойной модели с учетом дисперсии показателя преломления $N=n-ik$ подложки. Однако особенности, наблюдаемые в высокотемпературных режимах (рис. 2, кривые 4—6), требуют привлечения более сложных моделей, например варизонной области с рекомбинационными центрами и поверхностным слоем In_2O_3 , толщина которого превышает интерференционную.

В заключение отметим, что в пределах выбранных технологических режимов удается формировать гетероструктуры со слоем In_2O_3 , имеющим геометрическую толщину $30\div 70$ нм и показатель преломления $n=2.12\div 2.14$ ($k\approx 10^{-3}$), что приводит к просветлению гетероструктур в видимой области спектра, на которую приходится максимум интенсивности солнечного излучения.

Список литературы

- [1] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М., 1986. 440 с.
- [2] Медведкин Г. А., Амбразевичос Г. А., Яковенко А. А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 2. С. 81—87.
- [3] Медведкин Г. А., Бекимбетов Р. Н., Макарова Т. Л., Смирнова А. Д., Соколова В. И. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 5. С. 960—964.
- [4] Kazmerski L. L., Hallerdt M., Ireland P. J., Mickelsen R. A., Chen W. S. // J. Vac. Sci. Techn. 1983. V. A1. N 2. P. 395—398.
- [5] Hollingsworth R. E., Sites J. R. // Proc. 18 IEEE Phot. Spec. Conf. N. Y., 1985. P. 1409—1412.
- [6] Колтун М. М. Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии. М., 1979. 215 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 21.04.1988
Принято к печати 7.12.1988

ФТП, том 23, вып. 5, 1989

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭПР В АМОРФНОМ КРЕМНИИ В ИНТЕРВАЛЕ $9\div 130$ ГГц

Бугай А. А., Зарицкий И. М., Лукин С. Н.,
Неймарк Е. И., Кабдин Н. Н.

Оборванные ковалентные связи (D -центры) являются неотъемлемой частью аморфного состояния тетраэдрически координированных полупроводников. ЭПР спектроскопия D -центров дает важную информацию о микроструктуре областей их локализации. Это позволяет делать определенные выводы об особенностях формирования аморфного состояния и дефектообразовании, сопровождающем этот процесс [1^{-3}].

В настоящей работе впервые проведено исследование ширины линии ЭПР (ΔH_{pp}) D -центров в кремнии, аморфизированном ионной имплантацией, в широком интервале частот регистрации $\nu=9\div 130$ ГГц с целью выяснения вклада различных уширяющих механизмов в ΔH_{pp} и дальнейшей детализации особенностей дефектообразования в кремнии при ионной имплантации.

Исследовались образцы высокоомного кремния БМД-0.5Б, облученные ионами As^+ с энергией 100 кэВ и дозой $1.8\cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. Концентрация D -центров с g -фактором ($g=2.0055$) составляла в них $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$. Измерения ΔH_{pp} выполнены с помощью трех спектрометров ЭПР на четырех частотах наблюдения: 9.4, 35, 72 и 130 ГГц. Было установлено, что ΔH_{pp} не зависит от T в интервале $4.2\div 300$ К. Анализ формы линии ЭПР показал, что при $\nu=9.4$ и 35 ГГц она является лоренцианом, при $\nu=72$ ГГц — промежуточной между лоренцианом и гауссианом, при $\nu=130$ ГГц — близкой к гауссиану. Экспериментальные данные зависимости $\Delta H_{pp}(\nu)$ представлены на рисунке.