

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НАСЫЩЕНИЯ СИГНАЛОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНОГО ГИДРИРОВАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

С. Н. Карягин, Е. А. Константинова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899, Москва, Россия  
(Получено 21.04.1992. Принято к печати 27.04.1992)

Фотоэлектрические свойства широко используемых в оптоэлектронике и солнечной энергетике пленок аморфного гидрированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ) и аморфного гидрированного карбида кремния переменного состава ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ,  $x = 0 \div 1$ ) существенно зависят от концентрации в них оборванных связей (ОС)  $\text{Si}\cdot$  и  $\text{C}\cdot$ , являющихся основным типом дефектов. Информацию о них, как правило, получают методом ЭПР [1-3]. Было обнаружено влияние на сигналы ЭПР от ОС технологических условий приготовления пленок [1], последующих вакуумных отжигов [2], легирования [2] и освещения [3, 4].

На основании анализа спектров ЭПР предпринимались попытки исследования влияния на электрофизические параметры пленок относительной концентрации ОС  $\text{Si}\cdot$  и  $\text{C}\cdot$  [1, 7]. При этом делалось предположение, что наблюдаемый сигнал ЭПР представляет собой суперпозицию сигналов от ОС кремния и углерода [5, 6]. Величина  $g$ -фактора сигнала ЭПР зависит от состава пленок ( $x$ ) и уменьшается от  $g = 2.0055$ , что соответствует ОС  $\text{Si}\cdot$  в чистом аморфном Si, до  $g = 2.0028$  — ОС  $\text{C}\cdot$  в аморфном углероде. В  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$   $g$ -фактор имеет промежуточное значение, что использовалось для экспресс-анализа состава пленок из кривых  $g(x)$  [5].

Все эти исследования проводились при одном и том же уровне микроволновой мощности  $P$  в резонаторе спектрометра. При этом не учитывалось, что сигналы от  $\text{Si}\cdot$  и  $\text{C}\cdot$  могут насыщаться при различных мощностях  $P$  и их относительный вклад в суммарный сигнал будет зависеть от  $P$ .

С целью проверки этого мы исследовали три пленки  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  —  $x = 0.10$ ,  $0.13$  и  $0.30$ , полученные разложением в тлеющем разряде смеси газов  $\text{SiH}_4$  и  $\text{CH}_4$  при температуре стеклянной подложки  $T_s = (200 \div 240)^\circ\text{C}$ . Величина  $x$  оценивалась по относительному содержанию  $\text{CH}_4$  в газовой смеси. Применялся стандартный ЭПР-спектрометр с рабочей частотой  $10$  ГГц и максимальной мощностью излучения клистрона  $P = 50$  мВт. Изменение величины микроволновой мощности, падающей на образец, осуществлялось с помощью калиброванного аттенюатора. При снятии зависимостей  $I(\sqrt{P})$  ( $I$  — интенсивность сигнала ЭПР) для контроля снимались аналогичные кривые для ненасыщающихся образцов  $\text{CuCl}_2$ . Для них в координатах  $I(\sqrt{P})$  полученные зависимости имели линейный характер. Во всех случаях точность определения  $g$ -фактора сигналов ЭПР составляла  $\Delta g = \pm 0.0002$ . Для увеличения чувствительности методики в резонатор спектрометра помещалось до 10 пластин размерами  $3 \times 6$  мм.

На всех исследованных образцах были обнаружены одиночные симметричные линии ЭПР с отличающимися  $g$ -факторами в зависимости от состава  $x$ . Средние

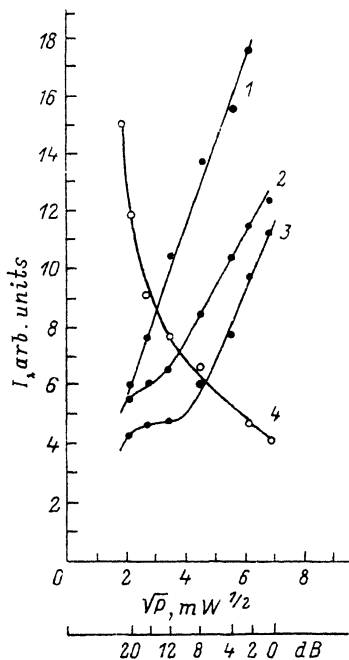


Рис. 1. Зависимости интенсивности сигнала ЭПР от микроволновой мощности  $P$ , падающей на образец. Образцы: 1 —  $a\text{-Si} : \text{H}$ ; 2 —  $a\text{-Si}_{0.90}\text{Co}_{0.10} : \text{H}$ ; 3 —  $a\text{-Si}_{0.87}\text{C}_{0.13} : \text{H}$ ; 4 —  $a\text{-Si}_{0.70}\text{Co}_{0.30} : \text{H}$ .

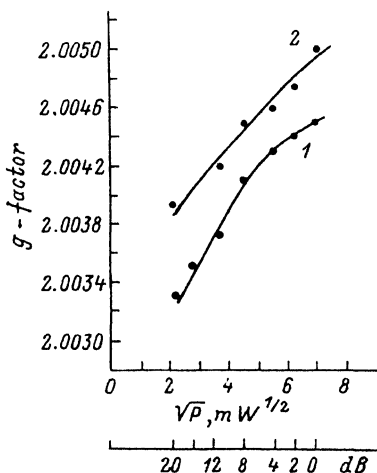


Рис. 2. Зависимость  $g$ -фактора сигнала ЭПР от уровня падающей на образец микроволновой мощности  $P$  для  $a\text{-Si}_{0.87}\text{C}_{0.13} : \text{H}$  (1) и  $a\text{-Si}_{0.90}\text{Co}_{0.10} : \text{H}$  (2).

значения ширины линии сигнала изменялись в диапазоне  $\Delta H = 12.2 \div 12.7$  Гс, а концентрация парамагнитных центров составляла  $N = 6 \cdot 10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Из рис. 1 видно, что в чистом аморфном  $a\text{-Si} : \text{H}$  в исследованном диапазоне мощностей от 5 до 50 мВт ( $20 \div 0$  дБ) насыщения сигнала ЭПР от ОС  $\text{Si} \cdot$  не наблюдается (рис. 1, кривая 1). При переходе к пленкам, содержащим углерод, на кривых  $I(\sqrt{P})$  появляется излом, увеличивающийся с ростом концентрации углерода от  $x = 0.10$  до  $x = 0.13$  (рис. 1, кривые 2, 3). Дальнейшее увеличение  $x$  до 0.3 качественно изменяет характер зависимости — величина  $I$  уменьшается с ростом  $\sqrt{P}$ . Наблюдаемые изменения зависимостей  $I(\sqrt{P})$  скорее всего связаны с насыщением сигнала ЭПР от ОС углерода из-за больших времен спин-решеточной релаксации  $\text{C} \cdot$ . Поскольку сигнал от  $\text{Si} \cdot$  в этом диапазоне  $P$  не насыщается, разница кривых (2—4), с одной стороны, и (1), с другой, характеризует зависимость  $I(\sqrt{P})$  только углеродных радикалов. Дальнейшие исследования зависимостей  $I(p, x)$  и ширины линии сигнала  $\Delta H(p, x)$  в более широком диапазоне изменения  $x$  позволят получить количественную информацию о топографии и раздельной концентрации  $\text{Si} \cdot$  и  $\text{C} \cdot$  в пленках и построить соответствующую калибровочную кривую.

Сделанный вывод подтверждается ростом среднего  $g$ -фактора сигнала ЭПР с увеличением микроволновой мощности  $P$  (рис. 2). Последнее также связано с уменьшением вклада сигнала ЭПР от ОС  $\text{C} \cdot$  в суммарный сигнал из-за эффекта насыщения. Величина  $g$ -фактора растет с уменьшением  $x$ , что согласуется с теоретическими оценками [6] и экспериментальными данными [5].

Обнаруженные нами зависимости  $I(P)$  и  $g(P)$  показывают, что исследования методом ЭПР влияния различных воздействий на ОС в сложной гетерогенной системе  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  нельзя проводить при одном фиксированном значении

мощности  $P$ . В каждом отдельном случае необходимо снимать семейство кривых  $I(\sqrt{P})$ , в том числе и при экспресс-анализе состава пленок  $x$  по кривым зависимости  $g(x)$ . Для увеличения точности определения  $x$  измерения  $g$ -фактора необходимо производить при минимальных значениях  $P$  в отсутствие насыщения.

Авторы благодарят В. Ф. Киселева за многочисленные обсуждения экспериментальных результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] М. Бродски. Аморфные полупроводники, 452. М. (1982).
- [2] U. Voget-Grote, J. Stuke. J. Electron. Mat., 8, 749 (1979).
- [3] I. Hirabayashi, K. Morigaki, S. Nitta. Japan. J. Appl. Phys., 19, L357 (1980).
- [4] Ю. А. Зарифьянц, С. Н. Карягин, О. Е. Коробов, А. Н. Лупачеча. ФТП, 22, 738 (1988).
- [5] A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shimizu. J. Appl. Phys., 53, 7299 (1982).
- [6] N. Ishii, M. Kumeda, T. Shimizu. Sol. St. Commun., 41, 143 (1982).
- [7] H. Derch, J. Stuke, T. Beichler. Appl. Phys. Lett., 38, 456 (1981).
- [8] D. K. Biegelsen, M. Stutzman. Phys. Rev. B, 33, 3003 (1986).

Редактор Л. В. Шаронова

ФТП, том 26, вып. 12, 1992

### ЭКСИТОННАЯ СТРУКТУРА КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{CuInSe}_2$

М. А. Абдуллаев

Институт физики им. Х. И. Амирханова Российской академии наук, Дагестанский научный центр, 367003, Махачкала, Дагестан  
(Получено 6.02.1992. Принято к печати 1.06.1992)

Несмотря на значительный интерес к тройному полупроводниковому материалу  $\text{CuInSe}_2$  в связи с его фотовольтаическими свойствами и возможностью изготовления на его основе тонкопленочных солнечных элементов с высокими надежностью и эффективностью, оптические свойства в области края фундаментального поглощения изучены еще недостаточно. К числу наиболее интересных исследований такого рода можно отнести работу [1], в которой при изучении краевой люминесценции наблюдался максимум при  $h\nu = 1.03$  эВ, интерпретированный как излучение, вызванное рекомбинацией свободных экситонов.

Фотолюминесценция кристаллов, хотя и относится к сравнительно доступному методу исследования свободных экситонов и свободных носителей, однако обладает существенным недостатком, связанным с экранирующим эффектом, производимым фотоносителями заряда. Линии экситонов и свободных носителей  $\epsilon_g$  исчезают на мощном фоне линий примесного излучения или различимы как слабые максимумы только при самых низких температурах  $T \ll 1.6$  К и слабых интенсивностях возбуждения. Поэтому представлялось интересным провести прямое исследование структуры края поглощения монокристаллических образцов  $\text{CuInSe}_2$ .

Для проведения точных спектроскопических исследований в области края и в глубине полосы собственного поглощения полупроводниковый слой должен быть достаточно тонким. С другой стороны, большая величина коэффициента поглощения  $\text{CuInSe}_2$ , которая в коротковолновой области основного состояния