

06;07;12

©1994 г.

## ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ И ПАССИВИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Ю.А.Аношин, А.И.Пстров, В.А.Рожков, М.Б.Шалимова*

Самарский государственный университет,  
443011, Самара, Россия  
(Поступило в Редакцию 10 января 1993 г.)

Исследованы спектральные зависимости пропускания света пленок оксидов и фторидов редкоземельных элементов и эффект просветления поверхности кремниевых фотоэлектрических преобразователей с использованием этих материалов. Установлено, что оксидные и фторидные пленки редкоземельных элементов обладают высокой прозрачностью в спектральной области 400–1100 нм и позволяют уменьшить спектральный коэффициент отражения света от кремниевой поверхности до 0.01–4.3%. Показано, что просветляющие слои из исследованных материалов более чем на 40–70% увеличивают спектральное значение фототока короткого замыкания и КПД кремниевого фотоэлектрического преобразователя.

Значительный коэффициент отражения света (35–40%) от поверхности кремния в области спектральной чувствительности фотоэлектрических приборов (400–1100 нм) вызывает необходимость просветления рабочей поверхности кремниевого фотоэлектрического преобразователя [1]. Среди материалов, перспективных для использования в качестве просветляющих покрытий кремниевых приборов, выгодно выделяются оксиды и фториды редкоземельных элементов (РЗЭ), которые обладают высокой прозрачностью в рабочей области спектра, химической и термической стойкостью и имеют оптимальный для этих целей показатель преломления [2]. Однако, оптические и просветляющие свойства этих соединений в тонкопленочном состоянии до настоящего времени не изучены.

В настоящей работе исследуются оптические характеристики пленок некоторых оксидов и фторидов РЗЭ и эффект просветления с использованием этих материалов на кремниевых поверхностях и фотоэлектрических преобразователях.

Пленки оксидов РЗЭ изготавливались на полированных кремниевых, кварцевых и стеклянных подложках методом термического окисления на воздухе при температуре 500° С предварительно нанесенного слоя редкоземельного металла. Напыление пленки редкоземельного

металла проводилось путем термического распыления из молибденовой лодочки в вакууме  $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$  Тор на установке типа ВУП-4 или ВУП-5. Слои фторидов РЗЭ получались методом термического распыления порошкообразного фторида на подогретую до температуры  $300^\circ \text{C}$  подложку. Для измерения спектров пропускания света пленочные материалы формировались на половине кварцевой или стеклянной подложки. Исследование свойств просветляющих покрытий на поверхности кремния проводилось, когда в качестве подложек использовались кремниевые  $n^+ - p - p^+$ -структурой с толщиной  $n^+$ -слоя, равной 0.2–0.5 мкм. Величина удельного сопротивления базовой области  $p$ -типа составляла 10 Ом·см, слой  $p^+$ - типа проводимости с концентрацией примеси  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  формировался ионной имплантацией бора при напряжении 30 кэВ и плотности тока, равной 2 мКл/с·см<sup>2</sup>. Область  $n^+$ -типа создавалась диффузией атомов фосфора из  $\text{PCl}_3$  при температуре  $860 - 900^\circ \text{C}$ . Концентрация донорной примеси на поверхности  $n^+$ -слоя составляла  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Токосъёмочный контакт к  $n^+$ -слою формировался в виде пленочной полоски из алюминия, создаваемой путем термического напыления в вакууме через маску.

Спектральные зависимости пропускания света пленок соединений РЗЭ исследовались на спектрофотометре типа СФ-26, спектральные характеристики коэффициента отражения света измерялись с помощью фотометра отражения ФО-1. Для исследования просветляющих свойств пленок соединений РЗЭ на кремниевой поверхности измерялись спектральные зависимости тока короткого замыкания  $n^+ - p - p^+$ -кремниевых структур.

Пленки исследованных материалов обладают высокой механической прочностью, хорошей адгезией к поверхности кремния и кварца и не царапаются стальной иглой. Как показатели рентгеноструктурные и электронографические исследования, полученные пленки оксидов имеют мелкокристаллическую структуру с размером кристаллитов  $10^{-7}$  см, совпадающую в основном со структурой порошков оксидов РЗЭ. Тонкие слои фторидов РЗЭ рентгеноаморфны, а более толстые слои имеют поликристаллическую структуру. Зависимости спектров пропускания  $T$  пленок оксидов и фторидов РЗЭ, нанесенных на кварцевые или стеклянные подложки, и спектры отражения света  $R$  от поверхности кремния и системы просветления пленка-кремний приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Для компенсации искажений, связанных с потерями излучения при поглощении и отражении света от противоположной стороны кварцевой или стеклянной подложки, излучение, прошедшее через чистую подложку, принималось за 100%. Как видно из рис. 1 и 2, пленки оксидов и фторидов РЗЭ в спектральном диапазоне 400–1100 нм обладают высокой прозрачностью, коэффициент пропускания света в максимумах составляет более 93 и 99.5–100% для оксидных и фторидных пленок соответственно. Изменение коэффициента пропускания света пленок в зависимости от длины волны падающего излучения связано с интерференционными явлениями в пленке. Сильное поглощение излучения в области энергий квантов света, больших 3.5 и 5 эВ, для двуокиси церия и оксида самария соответственно обусловлено фундаментальным поглощением света, которое соответствует межзонным переходам. Для пленок фторидов РЗЭ сильного поглощения излучения не наблюдается вплоть до длины волны, рав-

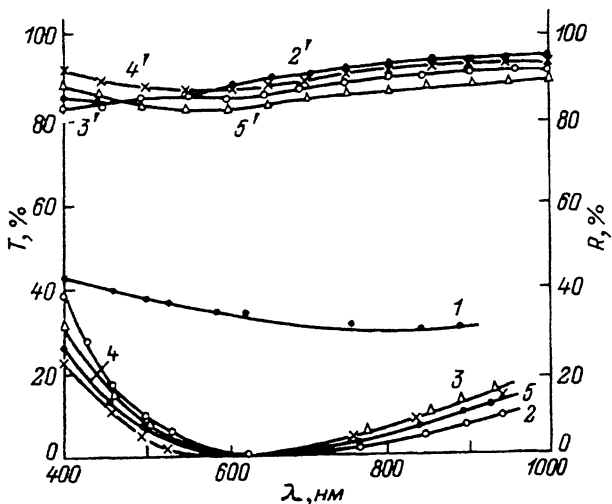


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок оксидов РЗЭ на кварцевых подложках (2'-5') и отражения света от поверхности кремния (1) и пленки оксида РЗЭ на кремниевой подложке (2-5).

2,2' — Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,3' — Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,4' — Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,5' — Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

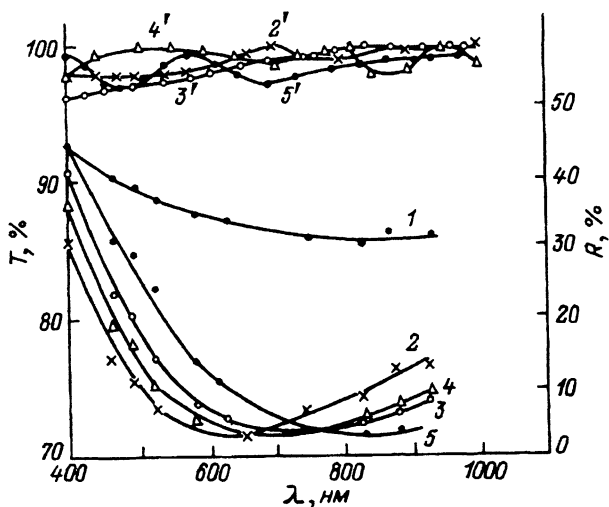


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок фторидов РЗЭ на кварцевых подложках (2'-5') и отражения света от поверхности кремния (1) и пленки фторида РЗЭ на кремниевой подложке (2-5).

2,2' — LaF<sub>3</sub>; 3,3' — TbF<sub>3</sub>; 4,4' — DyF<sub>3</sub>; 5,5' — NdF<sub>3</sub>.

Значения коэффициента отражения света для различных длин волн излучения от поверхности кремния и пленок оксидов или фторидов РЗЭ на кремниевой подложке

Материал	$\lambda$ , нм									
	400	457	490	520	582	620	750	832	874	927
Si	44.3	39.7	38.8	37	34.7	33.4	31.7	30.0	31.8	31.4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.4	14.6	9.1	4.2	1.4	0.9	4.6	7.7	9.6	12.05
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.15	9.8	5.1	1.6	0.7	0.9	5.8	9.7	11.3	13.1
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.98	16.8	11.0	5.2	0.7	0.01	1.2	5.3	6.6	9.25
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.7	14.6	10.0	4.8	1.0	0.7	5.1	9.2	10.7	13.8
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.0	13.1	8.9	6.6	1.9	1.9	5.7	9.0	10.0	13.0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.5	5.6	3.6	1.8	1.2	2.0	6.9	10.4	11.0	14.0
TbF <sub>3</sub>	40.3	22.7	20.2	14.2	7.3	4.8	3.8	5.4	6.2	9.0
YF <sub>3</sub>	44.2	31.1	29.3	24.2	15.1	11.1	4.9	4.1	4.5	5.7
LaF <sub>3</sub>	31.3	13.9	11.6	7.4	4.5	4.0	6.6	9.1	12.1	12.7
CeF <sub>3</sub>	43.0	24.5	21.0	15.4	7.5	4.7	3.2	4.7	6.1	8.0
GdF <sub>3</sub>	35.1	15.3	12.8	8.1	4.8	4.3	6.5	9.3	10.0	12.8
ErF <sub>3</sub>	26.8	11.2	8.9	6.0	3.6	5.6	9.2	11.9	15.0	15.3
SmF <sub>3</sub>	36.6	17.3	14.6	9.1	5.8	3.3	4.7	7.0	7.7	10.2
DyF <sub>3</sub>	37.1	19.1	17.1	11.3	5.8	3.8	4.0	5.9	6.9	9.2
NdF <sub>3</sub>	45.3	31.4	29.4	23.8	13.9	9.7	3.0	2.0	4.0	4.2

ной 190 нм, что свидетельствует о большей величине их запрещенной зоны по сравнению с оксидными материалами. Высокая прозрачность пленок в видимой области спектра и резкий край фундаментального поглощения указывает на близость состава пленок исследуемых материалов к стехиометрическому.

Как видно из рис. 1, нанесение просветляющей пленки из оксида РЗЭ на поверхность кремния дает возможность снизить коэффициент отражения монохроматического света от 34.7–37% для чистой поверхности кремния до 0.01–1.2% и практически исключить отражение света от поверхности полупроводника. Наилучшими просветляющими свойствами обладают покрытия из оксида диспрозия, использование которых позволяет уменьшить спектральный коэффициент отражения до 0.01%. Анализ показывает, что при применении просветляющей пленки из оксида РЗЭ интегральный коэффициент отражения света от кремниевой поверхности в области длин волн излучения от 400 до 1000 нм уменьшается с 34.2 до 7.5–10% для различных оксидов РЗЭ.

Для пленок фторидов РЗЭ также характерно снижение спектрального коэффициента отражения излучения структуры, величина которого для различных материалов лежит в пределах 2.0–4.0%. Наилучший эффект просветления наблюдается для пленок фторида церия, неодима и иттрия ( $R_{\min} = 2.0\text{--}2.1\%$ ).

На рис. 3 и 4 представлены спектральные зависимости фототока короткого замыкания для  $n^+ - p - p^+$ -кремниевой структуры без просветляющего слоя и с просветляющим покрытием из различных оксидов и фторидов РЗЭ соответственно. Рассчитанные из этих эксперимен-

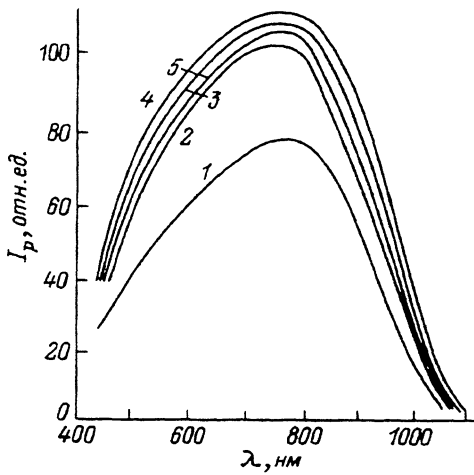


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания кремниевой  $n^+ - p - p^+$ -структуры без покрытия (1) и с пленкой оксида РЗЭ (2-5).  
2 —  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ; 5 —  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

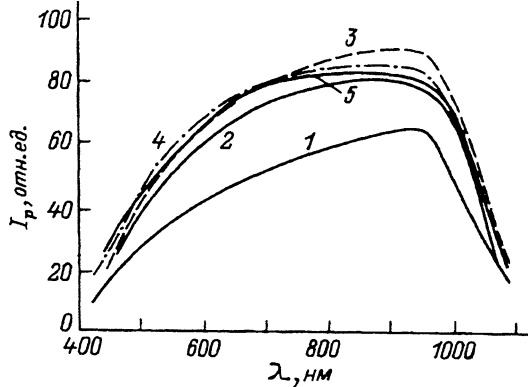


Рис. 4. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания кремниевой  $n^+ - p - p^+$ -структуры без покрытия (1) и с пленкой фторида РЗЭ (2-5).  
2 —  $\text{TbF}_3$ ; 3 —  $\text{NdF}_3$ ; 4 —  $\text{LaF}_3$ ; 5 —  $\text{DyF}_3$ .

тальных характеристик значения относительного увеличения фототока короткого замыкания, определяемые соотношением

$$K = \frac{I_p - I_p^*}{I_p^*} \cdot 100\%,$$

где  $I_p$  и  $I_p^*$  — фототоки короткого замыкания  $n^+ - p - p^+$ -структуры с просветляющим слоем и без него соответственно, показывают, что использование пленок оксидов РЗЭ позволяет увеличить спектральное значение фототока на длине волны излучения 600 нм кремниевых фотоэлектрических преобразователей более чем на 50%. Наибольшая величина просветляющего эффекта наблюдается для слоев из оксида диспрозия, использование которого увеличивает фототок на 59.4% при длине волны излучения, равной 600 нм. Применение просветляющей пленки из оксида диспрозия позволяет увеличить интегральную чувствительность кремниевых фотоэлектрических преобразователей в области длин волн излучения от 400 до 1000 нм на 55.7%. Анализ показывает, что наблюдаемое увеличение чувствительности кремниевых  $n^+ - p - p^+$ -структур при использовании пленочного покрытия из оксида

диспрозия на 10% больше ожидаемого значения только за счет эффекта просветления поверхности. Данный результат, очевидно, связан с пассивирующим действием пленки оксида диспрозия, которая уменьшает скорость поверхностной рекомбинации фотоносителей заряда на поверхности кремния.

Нанесение пленки фторида РЗЭ также увеличивает спектральную фоточувствительность кремниевых фотопреобразовательных структур более чем на 40% вследствие эффекта просветления. При этом наибольшее увеличение спектральной величины фототока достигает значений 50, 52.6, и 70% и наблюдается при использовании покрытий из  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$  и  $\text{DyF}_3$  соответственно. Интегральная чувствительность кремниевых фотоэлектрических преобразователей возрастает на 39–51% с пленками различных фторидов РЗЭ. При использовании пленочного покрытия из фторида диспрозия или эрбия наблюдаемое увеличение спектральной чувствительности более чем на 30% превышает ожидаемые значения только за счет эффекта просветления. Данный результат, очевидно, связан с пассивирующим действием пленки фторида РЗЭ.

Таким образом, проведенные исследования показывают перспективность использования пленок оксидов и фторидов РЗЭ в качестве просветляющих и пассивирующих покрытий кремниевых фотоэлектрических приборов.

#### Список литературы

- [1] Колтун М.М. Солнечные элементы. М.: Наука, 1987. 191 с.
  - [2] Вдовин О.С., Кирьяшкина З.И., Котелков В.Н. и др. Пленки оксидов редкоземельных элементов в МДМ и МДП структурах. Саратов, 1983. 159 с.
-