

06;07;11;12

## Сульфидная пассивация текстурированной границы раздела поверхностно-барьерного фотопреобразователя на основе арсенида галлия

© Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, И.Б. Мамонтова

Институт физики полупроводников АН Украины,  
252650 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 2 апреля 1998 г.)

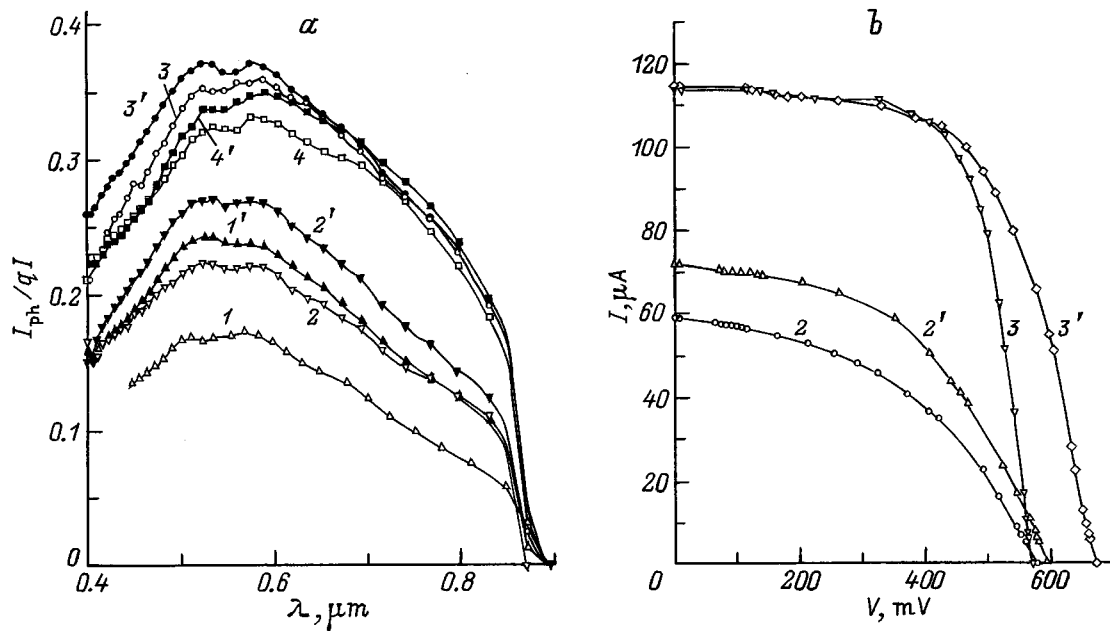
Проведено сравнительное исследование влияния сульфидной пассивации в водном растворе  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  на параметры фотопреобразования солнечного излучения в барьерных структурах Au–GaAs в зависимости от характера микрорельефа и предварительной обработки поверхности GaAs. Микрорельеф поверхности типа квазирешетки и дендритного типа создавался методом химического анизотропного травления. Показана перспективность выбранного режима обработки поверхности GaAs для увеличения коэффициента полезного действия фотопреобразователя, сохраняющегося в течение нескольких лет. Обсуждается возможный механизм процессов, приводящих к изменению параметров структуры.

Микрорельеф поверхности GaAs, полученный методом химического анизотропного травления, позволяет при соответствующей оптимизации его морфологии и глубины уменьшить коэффициент отражения света в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра до нескольких процентов [1]. Это особенно актуально при использовании такой поверхности в качестве границы раздела в солнечных элементах (СЭ) на основе контакта металл–полупроводник, поскольку даже тонкие ( $< 10\text{ nm}$ ) слои металла (Au) увеличивают коэффициент отражения до 45–55% (с 30–35% для GaAs) [2]. В зависимости от морфологии микрорельефа и толщины пленки металла можно получить увеличение fotocувствительности таких структур по сравнению с плоскими от 1.5–2 до нескольких десятков раз в разных областях спектра [3]. В то же время наличие пирамидальных выступов и расположенных под острым углом друг к другу граней дендритоподобного рельефа приводит к усилению поля на соответствующих участках поверхности, появлению термополевой составляющей тока и эффективному уменьшению высоты барьера [4], что должно проявляться в уменьшении величины шунтирующего сопротивления  $R_{sh}$  и снижении величины напряжения холостого хода  $V_{oc}$  СЭ. Очевидно, эти эффекты могут быть ослаблены с помощью промежуточного пассивирующего слоя. В настоящей работе исследована возможность использования для этой цели сульфидной пассивации поверхности GaAs в водном растворе  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , учитывая ее положительное влияние на fotocувствительность таких структур [5], а также наличие при такой обработке фазы травления [6,7], которая может несколько сгладить остроугольные формы рельефа.

Проведено сравнительное исследование нагрузочных световых вольт-амперных характеристик и спектров фототока барьерных структур Au–GaAs, полученных напылением в вакууме полупрозрачных слоев Au на плоские и микрорельефные поверхности GaAs с есте-

ственным слоем окисла или со стравленным оксидом. Часть пластин дополнительно пассивировалась в 2N водном растворе  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (20 s) с последующим промыванием в дистиллированной воде. Температура подложки при напылении металла была  $\sim 110^\circ\text{C}$ . Чтобы не усложнять сравнительный анализ, антиотражающие покрытия и контактная сетка не использовались, а толщина пленки металла варьировалась в пределах от 15 до 25 nm и определялась методом многоугловой эллипсометрии на кварцевых пластинах-спутниках. Для изготовления структур использовались как пластины монокристаллического  $n$ -GaAs с легированием ( $1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$ )  $\text{cm}^{-3}$ , так и эпитаксиальные пленки  $n-n^+$ -типа ( $n = 1 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{16}$ )  $\text{cm}^{-3}$  ориентации (100). Микрорельеф дендритного типа был получен травлением в концентрированной  $\text{HNO}_3$  [1], а микрорельеф типа квазирешетки с переменным периодом — в травителе  $2\text{HF} : 2\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2$  [5]. Оксид стравливался в растворе HCl.

На рис. 1, а представлены спектры фототока короткого замыкания  $I_{sc}$ , приведенного к одному кванту падающего излучения, диодных структур Au–GaAs с различным микрорельефом поверхности и различной предварительной обработкой. Видно, что эффект сульфидной пассивации зависит от исходного состояния поверхности. Максимальное увеличение  $I_{sc}$  наблюдается для структур с плоской или микрорельефной поверхностью, с которой не стравливался оксидный слой (кривые 1, 1', 2, 2'). В случае рельефных поверхностей со стравленным оксидом, которые обеспечивают максимальный  $I_{sc}$ , влияние сульфидной пассивации на  $I_{sc}$  значительно слабее и в основном в коротковолновой области спектра (кривые 3, 3', 4, 4'). Анализ спектров внутренней квантовой эффективности подобных диодных структур в соответствии с моделью, рассмотренной в [3], с учетом рассчитанного по методу [8] спектра пропускания света в структуре воздух–металл–промежуточный оксидный слой–полупроводник позволяет определить рекомбина-



**Рис. 1.** Спектры фототока короткого замыкания (а) и световые вольт-амперные характеристики (б) структур Au–GaAs с плоской поверхностью (1, 1'), микрорельефом типа квазирешетки (2, 2', 3, 3') и дендритного типа (4, 4') после предварительного удаления оксида (3, 3', 4, 4') и сульфидирования (1'–4'); n-GaAs — монокристаллическая пластина с  $N_d = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , толщина слоя золота — 20 nm.

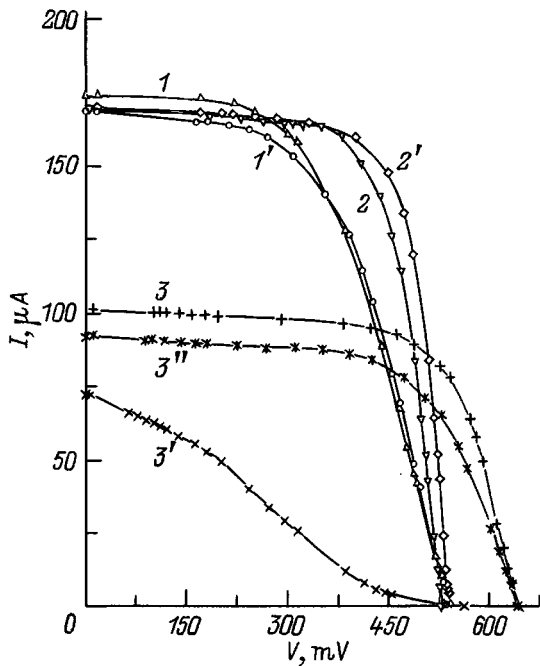
ционные параметры структуры: амбиполярную длину диффузии носителей заряда, скорость поверхностной рекомбинации  $S$  и скорость надбарьерного переноса основных носителей заряда  $V_n$  в металл. Установлено, что сульфидная пассивация приводит к уменьшению  $S$  границы раздела Au–GaAs на 1–2 порядка величины в случае структур с естественным слоем оксида и в 1.2–4 раза для структур с текстурированной поверхностью и стравленным слоем оксида. В последнем случае уменьшается также и  $V_n$ , что проявляется в увеличении фоточувствительности в коротковолновой области спектра. На рис. 1, б показано влияние сульфидной пассивации на световые вольт-амперные характеристики структур Au–GaAs с микрорельефом типа квазирешетки, измеренные с помощью имитатора солнца в режиме, соответствующем атмосферной массе, равной нулю. Видно, что сульфидная пассивация приводит к улучшению характеристик СЭ как в структурах со слоем оксида, так и без него. Примечательно, что в последнем случае наблюдается увеличение  $V_{oc}$ , не связанное с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. На рис. 2 показаны световые вольт-амперные характеристики структур с микрорельефом поверхности дендритного типа со стравленным слоем оксида. Видно, что и в этом случае сульфидная пассивация приводит к улучшению фактора заполнения характеристики (FF) и соответствующему увеличению коэффициента полезного действия СЭ  $\eta$ . Параметры эквивалентной схемы (последовательное  $R_s$  и шунтирующее  $R_{sh}$  сопротивления) микрорельефных структур, определенные из световых характеристик, а

также изменение параметров преобразования солнечной энергии СЭ вследствие сульфидной пассивации ( $I_{scs}/I_{sc0}$ ,  $U_{ocs}/U_{oc0}$ ,  $\eta_s/\eta_0$ ) представлены в таблице. Видно, что сульфидная пассивация текстурированной поверхности GaAs позволяет существенно увеличить коэффициент полезного действия фотопреобразователя поверхностно-барьерного типа за счет увеличения FF,  $V_{oc}$  и  $R_{sh}$  и уменьшения  $R_s$ .

Исследования показали, что указанная обработка поверхности GaAs препятствует деградации характеристик фотопреобразователей Au–GaAs; последние практически не изменяются в течение 2–4 лет. На рис. 2 представлены характеристики структур с разной обработкой микрорельефной поверхности, снятые с интервалом в полгода. Для сравнения там же показаны характеристики плоских структур с естественным слоем оксида на поверхности GaAs, которые деградируют наиболее быстро, в основном за счет уменьшения  $R_{sh}$ . Исследования, проведенные на фотодиодных структурах разной площади, показали, что величина  $R_{sh}$  связана обратно пропорциональной зависимостью с диаметром диода, т.е. в основном обусловлена утечками по его периметру. Можно полагать, что в деградации таких структур со временем, как и при отжигах [8], основную роль играет локальная стехиометрия границы раздела. Естественный слой оксида GaAs характеризуется наличием избыточного галлия в виде  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [9], тогда как мышьяк находится как в виде  $\text{As}_2\text{O}_3$  (до 35%), так и в неокисленном состоянии, при этом свободный мышьяк отличается довольно высокой подвижностью [8]. Поскольку по краю диода условия для

Состояние поверхности	$R_s$ , k $\Omega$	$R_{sh}$ , k $\Omega$	FF	$I_{scs}/I_{sc0}$	$U_{ocs}/U_{oc0}$	$\eta_s/\eta_0$
1) Рельеф — квазирешетка	3.74	63.3	0.45	—	—	—
с оксидом + пассивация	3.16	86.5	0.49	1.22	1.03	1.38
2) Рельеф — квазирешетка,	1.08	58.5	0.62	—	—	—
оксид стравлен + пассивация	1.45	84.5	0.62	1.0	1.19	1.18
3) Рельеф дендритный, оксид	0.81	53.5	0.56	—	—	—
стравлен + пассивация	0.20	103.0	0.72	1.01	1.19	1.32

его выхода на поверхность более благоприятны, то здесь возможно преобладание оксида  $Ga_2O_3$ , через который диффундирует преимущественно галлий. Можно предположить, что это приводит к образованию каналов, через которые взаимная диффузия атомов галлия и золота может осуществляться уже при комнатной температуре (например, за счет рекомбинационно-стимулированных процессов при освещении). Такие каналы могут шунтировать фотопреобразователь и в конечном итоге приводить к его деградации. Действительно, обработка такого диода в растворе HCl, при которой утоньшается и резко обедняется галлием окисел по периметру диода [9], практически восстанавливает его световые характеристики (кривая 3'').  $R_s$  для плоских структур пропорционально площади диода, а для текстурированных  $R_s$  существенно меньше, т.е. в основном определяется проводимостью



**Рис. 2.** Световые вольт-амперные характеристики структур Au-n-n<sup>+</sup>-GaAs с микрорельефом поверхности дендритного типа (1, 1', 2, 2'), в том числе после сульфидной пассивации (2, 2'), и плоской поверхностью GaAs с естественным слоем оксида (3, 3', 3''): 1'–3', 3'' — через полгода после 1–3; 3'' — после обработки структуры в растворе HCl;  $N_d = 7.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , толщина слоя золота 16.5 nm. Увеличение коэффициента полезного действия за счет микрорельефа  $\eta_1/\eta_3 = 1.16$ , микрорельефа + пассивации —  $\eta_2/\eta_3 = 1.46$ .

промежуточного слоя. Его уменьшение в результате обработки в растворе HCl и/или сульфидной пассивации поверхности GaAs коррелирует с уменьшением толщины промежуточного слоя [9,10]. Поэтому наблюдаемое в результате сульфидной пассивации увеличение  $V_{oc}$  не может быть связано с увеличением толщины промежуточного слоя, а является следствием изменения структуры поверхности, приводящего, в частности, к уменьшению сильнополевых эффектов в токопрохождении [4].

Таким образом, положительное влияние сульфидирования на параметры фотопреобразователей Au-GaAs с текстурированной поверхностью связано не только с уменьшением плотности поверхностных электронных состояний, определяющих скорость поверхностной рекомбинации на границе раздела, что приводит к увеличению  $I_{sc}$ , но и с изменением структуры и химического состава промежуточного слоя, проявляющимся в уменьшении  $R_s$  и увеличении  $R_{sh}$ ,  $V_{oc}$  и FF. Предложенные обработки позволяют значительно увеличить коэффициент полезного действия фотопреобразователя и одновременно повысить его деградационную стойкость.

## Список литературы

- [1] Горбач Т.Я., Пидлисний Е.В., Свечников С.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1988. № 13. С. 34–39.
- [2] Iles P.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1977. Vol. 14. N 5. P. 1100–1105.
- [3] Борковская О.Ю., Дмитрук Н.Л., Мищук О.Н. // ФТП. 1991. Т. 25. Вып. 3. С. 487–492.
- [4] Борковская О.Ю., Дмитрук Н.Л., Горбач Т.Я., Мищук О.Н. // Электронная техника. Сер. 2. 1989. № 5. С. 50–55.
- [5] Dmitruk N.L., Borkovskaya O.Yu., Mayeva O.I. et al. // Proc. SPIE. 1997. Vol. 2999. CT N 12. P. 384–390.
- [6] Берковиц В.Л., Лапратов В.М., Львова Т.В. и др. // ФТП. 1994. Т. 28. Вып. 3. С. 428–438.
- [7] Дмитрук Н.Л., Фурсенко О.В., Борковская О.Ю. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1994. № 27. С. 115–121.
- [8] Liliental-Weber Z., Gronsky R., Washburn J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. Vol. 4. N 4. P. 912–918.
- [9] Немошкленко В.В., Алешин В.Г., Гассанов Л.Г. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 2. С. 88–94.
- [10] Sugahara H., Oshima M., Oigawa H. et al. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 8. P. 4349.