

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ Cu_2O , ОТОЖЖЕННЫХ В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ

Э.Н. ЗАМАНОВА, Л.А. АЛИЕВА, Г.Я. ГЕЙДАРЗАДЕ

Институт Физики АН Азербайджана,
Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33

Исследовано влияние отжига в вакууме (при 1030°C) и на воздухе (500°C) на оптические свойства Cu_2O , полученного высокотемпературным окислением. Показано, что отжиг в вакууме улучшает резкость края поглощения Cu_2O и сдвигает край поглощения в сторону коротких длин волн, что связано с уменьшением поверхностных состояний, обусловленного адсорбированными атомами кислорода и улучшением структуры пленок с отжигом, а отжиг на воздухе при 500°C не изменяет оптические свойства соединения Cu_2O , что коррелирует со стабильностью состава и электрическими параметрами.

The annealing influence in vacuum (1030°C) and on air (500°C) on Cu_2O optical properties, obtained by high-temperature oxidation is investigated. It is shown, that annealing in vacuum improves absorption edge sharpness of Cu_2O and shift absorption edge to the side of shortwave lengths that it's connected with decrease of surface states, caused by adsorbed oxygen atoms and improvement of film structures with annealing, and annealing on air add 500°C doesn't change the optical properties of Cu_2O compound that correlates with stability of composition and electric parameters.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что Cu_2O является классическим полупроводником, исследования Cu_2O по-прежнему остаются в центре внимания многих ученых [1÷3]. Интерес к Cu_2O связан с изучением квантовых биений [4], оптического Штарк – эффекта [5], высокотемпературных сверхпроводников, в состав которых входит оксид меди [6]. Поэтому каждое новое исследование в этой области является важным, как с научной, так и чисто практической точки зрения. В связи с этим, исследование влияния отжига в вакууме и на воздухе на оптические свойства, в частности, на край поглощения Cu_2O представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Однофазные образцы Cu_2O получены методом высокотемпературного окисления [7]. Отжиг образцов Cu_2O в вакууме проводился в запаянных ампулах ($P = 10^{-4}$ мм. рт.ст.) при 1030°C 3.5 часа с последующим медленным охлаждением в течении 18 часов. Измерение удельного сопротивления проводилось двухзондовым методом. Исходные неотожженные образцы имели удельное сопротивление $1.5 \div 4 \cdot 10^4$ Ом·см. Ранее в [8] исследовалось влияние отжига в вакууме и на воздухе на поверхностное и объемное удельные сопротивления Cu_2O . Показано, что отжиг в вакууме приводит к увеличению удельного сопротивления. Наблюдается стабильность состава и электрических параметров.

В данной статье приводятся результаты исследований оптических свойств образцов Cu_2O и влияние режимов отжига на воздухе и в вакууме на их край поглощения. Для этого образцы Cu_2O толщиной $d \sim 300$ мкм шлифовались и полировались до зеркальности. Спектры пропускания и отражения исследовались на двухлучевом спектрофотометре СФ-10 и спектрометре фирмы Hitachi.

Коэффициент поглощения α вычислялся по формуле:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1),$$

где I – измеренное значение интенсивности, I_0 – интенсивность излучения падающего на образец, d – толщина исследуемого образца.

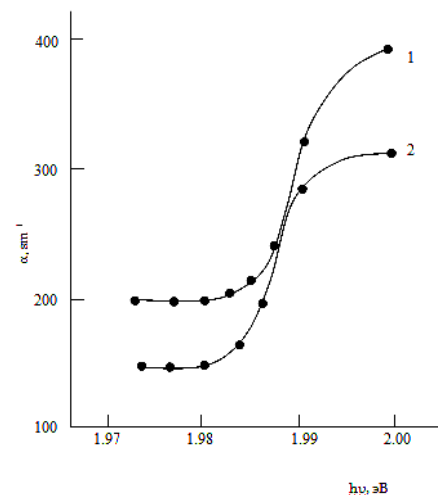


Рис.1. Спектр поглощения Cu_2O , полученного высокотемпературным окислением при 1030°C : 1) неотожженного, 2) отожженного в вакууме. ($T = 300$ К).

По вычисленным значениям α построена зависимость α от $h\nu$ (рис.1). Небольшая величина коэффициента поглощения $\alpha \sim 10^2$ cm^{-1} в основной полосе была интерпретирована Эллиотом [9], согласно которому, поглощение в Cu_2O связано с запрещенным переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Как известно, 2 атома Cu, имеющие в изолированном состоянии электронную конфигурацию $d^{10}s^1$, в результате передачи s электронов образует соединение со стабильной конфигурацией. Халькогены (O, S, Se, Te) достраиваются за счет электронов Cu до стабильной конфигурации s^2p^6 , удовлетворяющей условиям полупроводимости. Согласно [10], если волновые функции дна зоны проводимости построены на основе d- состояний изолированных атомов, а волновые функции потолка валентной зоны из s- состояний, то нарушится правило постоянства волнового вектора, прямые оптические переходы между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости будут запрещены. При этом, так же, как в случае атомного поглощения,

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ Cu_2O , ОТОЖЖЕННЫХ В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ

запрет перехода не означает полное отсутствие перехода, но вероятность такого перехода будет мала, чем и объясняется низкое значение коэффициента поглощения $\alpha \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ для Cu_2O . Экспериментальные результаты по электропоглощению Cu_2O , в области экситонной линии $1s$, являющейся первым членом, желтой экситонной серии в интервале энергий $2,5 \div 2,8$ эВ обсуждались исходя из теории, развитой Эллиотом [11,12]. Наши измерения охватывают энергетический интервал $1,97 \div 2,0$ эВ. На рис.1 представлены спектры поглощения Cu_2O , кривая 1- относится к неотожженному, а кривая 2 к отожженному в вакууме Cu_2O при 1030°C . Экстраполяция этих кривых на ось энергии дает значение ширины запрещенной зоны $E_{g1}=1.980$ эВ, $E_{g2}=1.985$ эВ. Как видно, отжиг в вакууме приводит к незначительному увеличению коэффициента поглощения. Однако, отжиг в вакууме улучшает резкость края поглощения и смещает его в сторону коротких волн, что по-видимому, связано с уменьшением поверхностных состояний, обусловленных адсорбированными атомами кислорода и улучшением структуры пленок Cu_2O с отжигом.

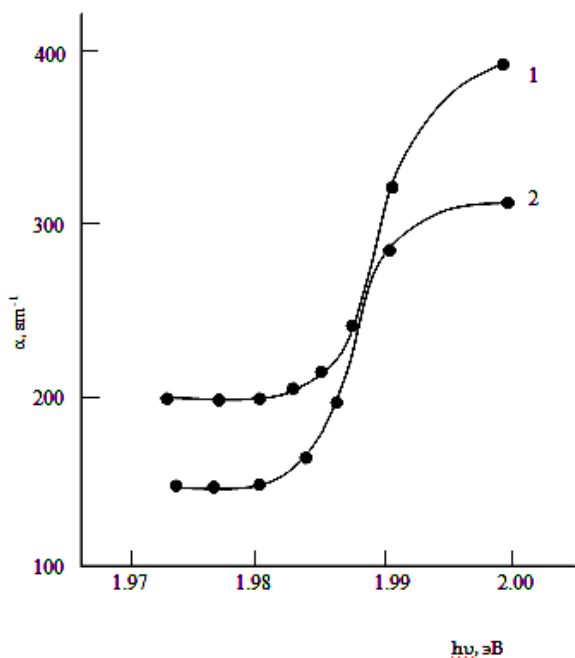


Рис. 2. Спектр отражения образца Cu_2O , полученного высокотемпературным окислением при 1030°C и дополнительно отожженного при 500°C на воздухе. ($T=300\text{K}$).

При изготовлении солнечных элементов на основе Cu_2O с целью уменьшения удельного сопротивления важным является отжиг пленок Cu_2O на воздухе при 500°C [7]. Поэтому для изучения влияния отжига на воздухе на оптические свойства Cu_2O снят также спектр отражения при 300K . Как видно, минимум на спектре отражения приходится на длину волны 0.630 мкм , что соответствует собственному поглощению света в Cu_2O . Видно, что отжиг на воздухе при 500°C не изменяет оптические свойства соединения Cu_2O , что коррелирует со стабильностью состава и электрических параметров.

О наличии поверхностных состояний на границе между Cu_2O и Cu свидетельствует сопоставление результа-

тов спектральных зависимостей фототока короткого замыкания и напряжения холостого хода [13], а также зависимости фотоотклика (\sqrt{R}) от энергии падающего излучения (рис.3). Из экстраполяции прямолинейной части, согласно теории Фаулера, было получено значение высоты барьера $\varphi_B \approx 0,7\text{эВ}$, тогда как значение высоты барьера, вычисленное из формулы

$$I_0 = AT^2 \exp(-q\varphi_B / kT) \quad (2)$$

где $A=120A \cdot \text{см}^{-2} \text{ K}^{-2}$ - постоянная Ричардсона для электронов, $\varphi_B \approx 0,707\text{эВ}$. Из емкостных измерений солнечного элемента $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ видно, что при значениях $U = 0 \div 0,18\text{В}$ зависимость $1/C^2$ от U является линейной, а в интервале $0,18 \div 0,45\text{В}$ емкость барьера практически не изменяется, что свидетельствует о наличии поверхностных состояний на границе раздела [13]. Сопоставляя экспериментальные и теоретически рассчитанные в рамках адекватных физических моделей значения высот барьера, можно сказать, что в зависимости от изменения приповерхностного заряда происходит изменение плотности электронных состояний на границе раздела и распределение их по запрещенной зоне [14]. Так, значение высоты барьера, полученное экстраполяцией прямолинейной зависимости $\frac{1}{C^2} \sim U$ на ось абсцисс $\sim 0,6$ эВ, занижается на $0,18$ эВ наличием ловушек на поверхности.

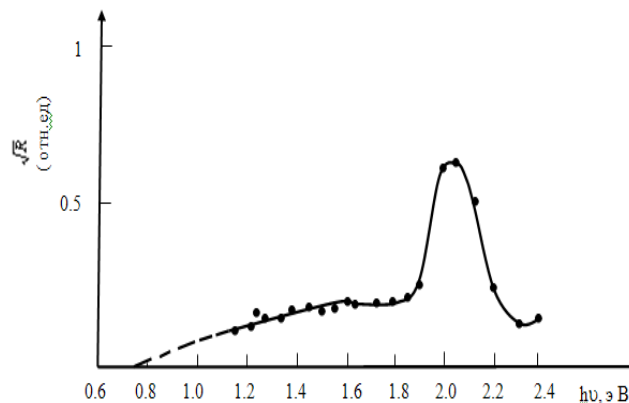


Рис. 3. Зависимость фотоотклика \sqrt{R} от энергии падающего излучения. ($T=300\text{K}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, можно сделать вывод, что отжиг в вакууме приводит к незначительному увеличению коэффициента поглощения, однако отжиг в вакууме улучшает резкость края поглощения и смещает его в сторону коротких волн. Последнее связано с уменьшением поверхностных состояний, обусловленных адсорбированными атомами кислорода и улучшением структуры пленок Cu_2O с отжигом. Отжиг на воздухе при 500°C не изменяет оптические свойства соединения Cu_2O , что коррелирует со стабильностью состава и электрических параметров.

- [1]. *C.Fernando, L. De Silva, R. Mehra and K.I.Takahashi*, Semicond. Sci.Technol, 16 , 2001, p.433-439.
- [2]. *N. Serin and T. Serin*, Semicond. Sci.Technol, 17 , 2002, p.1162-1167.
- [3]. *В.К. Мухоморов*. Оптика и спектроскопия т.84 №3, 1998, с.481-485.
- [4]. *А. Бобрыцева, М. Шмиглюк, В. Павлов*. ФТТ , т.39, №5 ,1997, с.235-237.
- [5]. *А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Винглик, С.В. Наумов, В.Р. Галахов и др.* ФТТ, т.40, №2, 1998, с.295-298.
- [6]. *М.И. Заргарова, Н.М. Мустафаев, С.А. Мехтиева, Н.С. Шустер*. Неорганические материалы, т. 33, 10,1997, с.1235 -1238.
- [7]. *Э.Н Заманова., А.Г Абдуллаев, Л.А Алиева*. Деп В ВИНТИ, Москва,1987, с.1-8
- [8]. *Э.Н Заманова., Л.А Алиева*. Fizika, Баку, №1, 1999, с.23-25.
- [9]. *R.Elliot Phys .Rew.*, v.124, №2, 1961, p.340-345.
- [10]. *Ю.И. Уханов* Оптические свойства полупроводников. Монография, Москва: Наука, 1977, 366с.
- [11]. *С.Н. Шестацкий, В.В. Соболев*. ФТТ, 11, №9, 1969, с. 2708-2710.
- [12]. *H.I Ralph.*,Solid State Comm., в.7, №16, 1969, p. 1129-1130.
- [13]. *Э.Н Заманова., Л.А Алиева*. Физика, т.6 , №3 Ба-кы,2000.с.52-54
- [14]. *В.Г. Литовченко, В.Г. Попов*. Физика поверхности и микроэлектроника. Новое в жизни, науке, технике. Москва, «Знание», 1990, с. 50-53.

Received: 10.02.2007