

ОПТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ЛАЗЕРНООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CuGaSe_2 ВБЛИЗИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

В. В. Киндяк, А. С. Киндяк, В. Ф. Гременок, И. В. Бондарь,
Ю. В. Рудь, Г. А. Медведкин

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси, 220726, Минск, Беларусь
(Получена 28 января 1993 г. Принята к печати 26 февраля 1993 г.)

Приводятся результаты расчета оптических констант высокоориентированных лазерноосажденных пленок CuGaSe_2 по интерференционным спектрам отражения и пропускания. Изучена структура краевого поглощения в тонких пленках CuGaSe_2 .

В последнее время значительно возросло внимание к тонкопленочным структурам на основе халькопиритных полупроводников I—III—VI₂, обладающих высоким коэффициентом поглощения, хорошей технологичностью и перспективных для создания на их основе эффективных солнечных элементов. К этой группе материалов относится и тройное соединение CuGaSe_2 , объемные кристаллы которого изучены довольно подробно [^{1, 2}]. Однако до настоящего времени существует проблема получения совершенных пленок CuGaSe_2 стехиометрического состава. В литературе имеются сведения о получении и исследовании только поликристаллических слоев CuGaSe_2 с отклонениями от стехиометрии [^{3, 4}]. Ввиду этого до сих пор не удалось получить однозначных данных об оптических свойствах тонких пленок CuGaSe_2 , особенно критичных к условиям их изготовления и оказывающих существенное влияние на параметры и эффективность фотопреобразователей на их основе.

В настоящей работе исследованы оптические свойства высокоориентированных стехиометрических пленок CuGaSe_2 , полученных на стеклянных подложках при оптимальной $T_s = 375^\circ\text{C}$ методом импульсного лазерного испарения, описанного ранее в [^{5, 6}]. Напыление пленок CuGaSe_2 проводилось в вакуумной камере при давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Тор с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации с длиной волны 1.06 мкм, длительностью импульса 1.1 мкс и энергией в импульсе 160—200 Дж.

Оптические константы пленок CuGaSe_2 (действительная n и мнимая k части показателя преломления, коэффициент поглощения α и диэлектрическая проницаемость ϵ) определялись по интерференционным спектрам отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (400÷1700 нм) при комнатной температуре. Спектральное распределение коэффициента отражения $R(\lambda)$ измерялось на спектрофотометре Beckman-5240 с использованием спектрального вычислительного комплекса КСВУ-3М. Для измерения применялась специальная приставка с симметричным ходом лучей, близким к нормали. Спектральное разрешение установки в коротковолновой области спектра составляло 0.5 нм. Ошибка в амплитуде $\Delta R \approx 3\%$. Спектры пропускания пленок CuGaSe_2 на прозрачной подложке снимались на спектрофотометре Perkin—Elmer-280. Толщина пленок составляла 0.6 мкм. Интерференция на спектрах отражения и пропускания свидетельствует, так же как и данные

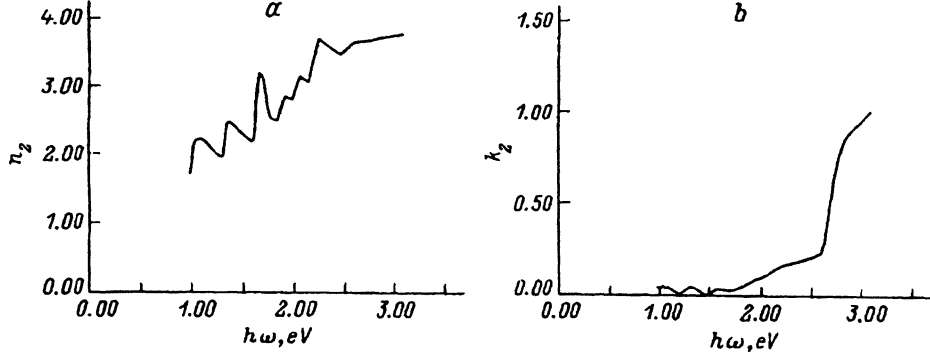


Рис. 1. Дисперсия действительной (а) и мнимой (б) частей показателя преломления для плёнки CuGaSe₂.

рентгеновских дифракционных исследований, о совершенстве полученных слоев CuGaSe₂.

Как известно, учет всех оптических явлений в системе пленка—подложка, включая интерференцию, приводит к сложным трансцендентным уравнениям, связывающим показатели преломления n и поглощения k пленки с измеренными $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ [7–9]. Использование компьютера дает возможность успешно решать данную задачу, что в свою очередь позволяет получить наиболее полную информацию о дисперсии оптических констант в тонких слоях, о зонной структуре тонкопленочных полупроводников и в данном случае о структуре краевого поглощения в пленках CuGaSe₂.

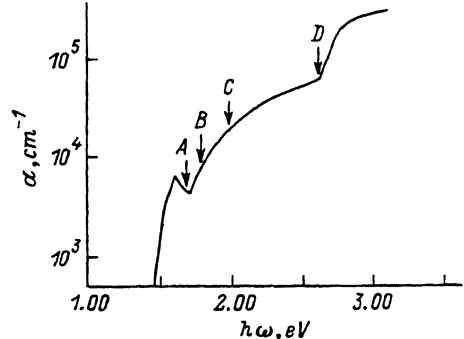
Используемая для расчетов оптических констант тонких пленок система уравнений имеет вид [10]

$$T_{14} = \frac{1 - R_{12}}{1 - R_{12}R_a},$$

$$R_{14} = \frac{R_{12}T_a^2}{1 - R_{12}R_a} + R_a. \quad (1)$$

Здесь $R_{12} = (n_2 - 1)^2 / (n_2 + 1)^2$ — френелевский коэффициент отражения на границе пленка—воздух, $R_a = C/A$, $R'_a = B/A$, $T_a = 16n_3(n_2^2 + k_2^2)/A$, T_{14} и R_{14} — измеренные коэффициенты пропускания и отражения системы пленка—подложка. Показатель преломления исходной (n_1) и конечной (n_4) фаз равен единице. Показатель преломления подложки $n_3 = 1.50$. Выражения для коэффициентов A , B и C приведены в [9, 10].

Решение системы уравнений (1) для определения оптических констант тонких пленок CuGaSe₂ находилось итерационными методами на компьютере. Для получения точного решения (1) необходимо правильно выбрать область начальных значений для n_2 и k_2 , иначе можно получить решение, не имеющее физического смысла. Для этой цели нами были проведены расчеты n_2 и k_2 методом последовательных приближений [9, 10]. В этом методе для расчетов используется только интерференционный спектр пропускания системы пленка—подложка и значения искоемых величин находят в точках экстремумов. Результаты решения системы уравнений (1) представлены на рис. 1, 2. Коэффициент поглощения α определялся из выражения $\alpha = 2\pi k/\lambda$, действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости — из выражений $\epsilon_1 = 2nk$, $\epsilon_2 = n^2 - k^2$. Необходимо отметить, что спектральный ход



зависимостей n , k , α и их абсолютные значения хорошо совпадают с аналогичными данными для объемных кристаллов ($n \cong 2.4 \div 3.4$, $\alpha \cong 10^4 - 10^5$ см⁻¹) [1]. В ближней ИК области спектра наблюдается аномальный ход дисперсионных зависимостей оптических констант в совершенных тонких пленках. Его можно объяснить прежде всего

интерференцией света в этих слоях, поскольку оптические постоянные в них фактически зависят от фазовой толщины пленки $\varphi = 4\pi nd/\lambda$ (d — геометрическая толщина пленки). Как было установлено ранее, наиболее сильные нерегулярности оптические константы тонких пленок обнаруживают в дальней инфракрасной области спектра [8, 10].

Известно, что CuGaSe₂ является прямозонным полупроводником, проявляющим вблизи фундаментального края поглощения сложную структуру, обусловленную расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки (Δ_{cr}) и спин-орбитального взаимодействия (Δ_{so}) [12, 13]. Энергетические переходы валентная зона—зона проводимости, обычно обозначаемые A , B , C , соответствуют переходам $\Gamma_7^- \rightarrow \Gamma_6^+$, $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$ и $\Gamma_7^- \rightarrow \Gamma_6^+$. Согласно квазикубической модели [12], расщепление валентной зоны в CuGaSe₂ является результатом гибридизации d -уровней меди и p -уровней селена, характерной для халькопиритных структур, в частности для CuGaSe₂. Теоретически предсказаны и экспериментально установлены из спектров λ -модулированного и электроотражения на монокристаллах CuGaSe₂ [12, 13] следующие энергетические переходы: $E_g = 1.68$ эВ, $\Delta_{cr}^{th} = -0.03$, $\Delta_{cr}^{ex} = -0.09$, $\Delta_{so}^{th} = 0.44$, $\Delta_{so}^{ex} = 0.23$ эВ и высокоэнергетический переход $E_D = 2.68$ эВ, обусловленный переходами электронов из $3d$ -уровня меди в валентной зоне в зону проводимости.

Необходимо отметить, что результаты исследований краевого поглощения тонких пленок CuGaSe₂, приведенные в литературе, довольно противоречивы. Переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки, авторы [3, 4] относят к прямому запрещенному переходу в отличие от авторов [12, 13]. Некоторые переходы в [3, 4] на поликристаллических пленках вообще не были установлены, а исследования проводились с использованием только спектров пропускания.

Анализ зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ (рис. 2), проведенный в настоящей работе, показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения пленок CuGaSe₂ вносят прямые разрешенные переходы, определенные из соотношений $(\alpha_n \hbar\omega)^2 = A_n^* (\hbar\omega - E_{gn})$ в различных энергетических интервалах вплоть до 3 эВ: переход A , соответствующий переходу валентная зона—зона проводимости с $E_A = 1.68$ эВ; переход B , обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки $E_B = 1.78$ эВ ($\Delta_{cr} = 0.10$ эВ); переход C , связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны с $E_C = 1.98$ эВ ($\Delta_{so} = 0.30$ эВ), и высокоэнергетический переход D с $E_D = 2.60$ эВ, обусловленный переходами электронов из $3d$ -уровня меди в валентной зоне в зону проводимости.

Полученные значения переходов в тонких пленках CuGaSe₂ достаточно хорошо совпадают с данными [12, 13] для подъемных кристаллов.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе впервые проведен расчет оптических констант высокоориентированных лазерноосажденных пленок CuGaSe_2 по спектрам пропускания и отражения в видимой и ближней ИК областях решением системы трансцендентных уравнений с учетом интерференции в системе пленка—подложка. Установлено, что в области краевого поглощения тонкие пленки CuGaSe_2 , как и объемные монокристаллы, имеют сложную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. Lawrence. *J. Phys. Chem. Sol.*, **27**, 1 (1966).
- [2] L. Mandel, K. D. Toulinson, M. J. Hampsgire. *J. Cryst. Growth*, **36**, 152 (1976).
- [3] W. Horing, H. Neumann, B. Shumann, G. Kuhn. *Phys. St. Sol. (b)*, **85**, K57 (1978).
- [4] K. T. Ramakrishna Reddy, P. Jayarama Reddy. *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 110 (1989).
- [5] J. V. Bodnar, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, I. A. Victorov. *Thin Sol. Films*, **207**, 54 (1992).
- [6] И. В. Боднар, В. Ф. Гременок, И. А. Викторов, Е. П. Зарецкая. Тез. докл. VIII Всес. конф. по росту кристаллов, 284. Харьков (1992).
- [7] И. Е. Потапов, А. В. Раков. *ЖПС*, **14**, 140 (1971).
- [8] С. Метфессель. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. М. (1963).
- [9] В. В. Киндяк, В. В. Моисеенко, А. С. Киндяк, В. Ф. Гременок, Н. Н. Корень, К. П. Григорьев. *ФТП*, **25**, 1655 (1991).
- [10] В. В. Киндяк, А. С. Киндяк, В. Ф. Гременок. Докл. АНБ, № 12 (1992).
- [11] А. В. Раков. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М. (1975).
- [12] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Shrivane. *Phys. Rev. B*, **5**, 5003 (1972).
- [13] B. Tell, P. M. Bridenbaugh. *Phys. Rev. B*, **12**, 3330 (1975).

Редактор В. В. Чалдышев
