

©1995 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ ПЛЕНОК CuGa_xIn_{1-x}Se₂ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ

*В.Ф.Гременок, В.В.Киндяк, Е.П.Зарецкая, А.С.Киндяк,
И.А.Викторов, И.В.Боднар, Ю.В.Рудь**

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Беларуси,
220072, Минск, Беларусь

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 декабря 1994 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Импульсным лазерным испарением получены стехиометричные, высокоориентированные пленки CuGa_xIn_{1-x}Se₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 1$). Установлено, что они, как и объемные монокристаллы, обладают высоким коэффициентом поглощения ($\alpha = 10^4 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$), являются прямозонными полупроводниками и проявляют вблизи фундаментального края поглощения сложную структуру, характерную для кристаллов упорядоченных соединений I-III-VI₂.

Введение

Трехкомпонентные соединения меди I-III-VI₂ и твердые растворы на их основе, в частности CuGa_xIn_{1-x}Se₂, признаны перспективными материалами для фотоэнергетики [1-7]. Их коэффициенты поглощения чрезвычайно велики по сравнению со всеми известными полупроводниками ($10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$), и значения ширины запрещенной зоны близки к оптимальным при создании солнечных элементов ($E_g - 1.0 - 1.7 \text{ эВ}$). Однако использование традиционных технологий для наращивания слоев Cu(Ga,In)Se₂ не дает возможности получать гомогенные, стехиометричные пленки. В литературе имеются сведения о наращивании только поликристаллических слоев CuGa_xIn_{1-x}Se₂ с отклонением от стехиометрии [2-7].

Ввиду этого до сих пор не удалось получить однозначных данных об оптических свойствах тонких пленок CuGa_xIn_{1-x}Se₂, значительно влияющих на параметры и эффективность фотопреобразователей на их основе [2-7].

В настоящей работе тонкие пленки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ получены импульсным лазерным испарением, оказывающим существенное влияние на степень совершенства кристаллической структуры пленок благодаря предельно чистым условиям вакуумного испарения, высоким скоростям конденсации, большим пересыщениям и возможности получения многокомпонентных пленок с сохранением стехиометрии [8,9]. Исследована кристаллическая структура, состав и оптические свойства полученных пленок.

Образцы

Напыление пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 1$) приводилось в вакуумной камере при давлении $(2-4) \cdot 10^{-5}$ Тор с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau_{\text{imp}} = 10^{-3}$ с, $E_{\text{imp}} = 150-180$ Дж). В качестве подложек использовались химически очищенные стекла, температура которых T_s изменялась от 50 до 400 °С. Скорость конденсации составляла $(3-6) \cdot 10^5$ Å/с. Толщина пленок на активной площади $2 \text{ см}^2 \simeq 0.4-1.5$ мкм. В качестве распыляемой мишени использовались слитки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ стехиометрического состава диаметром 16 мм [10].

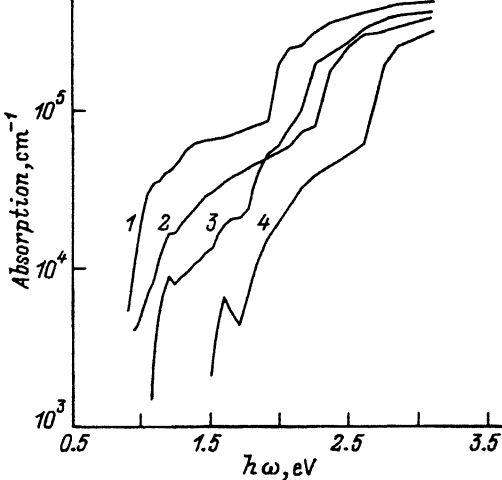
Эксперимент, расчеты и обсуждение результатов

Исследование зависимости структуры и фазового состава пленок от температуры подложки проведено с помощью рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что в исследуемом температурном интервале растут однофазные слои $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ халькопиритной структуры [11]. Причем увеличение T_s приводит к образованию слоев, ориентированные в направлении $\langle 112 \rangle$. При $T_s \simeq 300-350$ °С растут высокоориентированные пленки, полуширина дифракционного рефлекса (112) которых составляет $0.21-0.23^\circ$, а степень разориентации кристаллитов в плоскости (112) по кривым качания не превышает для лучших образцов $2-2.5^\circ$. В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки твердых растворов мишени и пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

Количественный поэлементный анализ исходного материала и осажденных слоев проводился с помощью рентгеновского микроанализатора Самеса-МВХ. Установлено, что состав полученных пленок идентичен стехиометрическому составу мишени.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки мишени и пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

Состав, x	Мишень		Пленка	
	a , Å	c , Å	a , Å	c , Å
0	5.785	11.62	5.781	11.61
0.1	5.768	11.54	5.765	11.56
0.2	5.739	11.44	5.748	11.42
0.6	5.706	11.23	5.712	11.23
1.0	5.616	11.02	5.618	11.01



Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (x : 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.5, 4 — 1).

Проведено исследование структуры краевого поглощения высокоориентированных пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$), полученных на стеклянных подложках при оптимальной температуре. Необходимо отметить, что данные по изучению оптических свойств тонких пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, приведенные в литературе, довольно противоречивы. Неоднозначно интерпретируются переходы, обусловленные расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального искажения решетки халькопиритных соединений. Не все переходы установлены. Изучались только поликристаллические пленки и в основном по спектрам пропускания [2-7].

Оптические константы пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (действительная n и мнимая k части показателя преломления и коэффициент поглощения) определялись по интерференционным спектрам отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ в видимой и ближней инфракрасной области спектра (400-1700 нм) при комнатной температуре. Спектральное распределение коэффициента отражения $R(\lambda)$ измерялось на спектрофотометре Векман-5240 с использованием вычислительного комплекса КСВУ-3М. Для измерения применялась специальная приставка с симметричным ходом лучей, близким к нормали. Спектральное разрешение установки в коротковолновой области спектра составляло 0.6 нм. Ошибка в амплитуде $\Delta R = 3\%$. Толщина пленок составляла 0.6 мкм. Интерференция на спектрах отражения и пропускания свидетельствует так же, как и данные рентгеновских дифракционных исследований, о совершенстве полученных слоев.

Используемая для расчетов оптических констант тонких пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ система трансцендентных уравнений приведена ранее в [12,13]. Решения находились итерационными методами на компьютере. Точность в определении n и k составляла ± 0.001 . Коэффициент поглощения определялся из выражения $\alpha = 2\pi k/\lambda$ (см. рисунок). Установлено, что пленки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, как и объемные кристаллы, обладают высоким коэффициентом поглощения ($\alpha = 10^4 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$), являются прямозонными полупроводниками и проявляют вблизи фундаментального края поглощения сложную структуру.

Таблица 2. Значения энергетических переходов в области краевого поглощения в пленках $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

Состав, x	E_A , эВ	E_B , эВ	E_C , эВ	E_D , эВ	E_E , эВ	E_F , эВ
0	0.99	1.04	1.22	1.90	2.00	2.35
0.2	1.08	1.17	1.28	2.23	2.43	2.60
0.5	1.25	1.35	1.50	2.15	2.23	2.80
1.0	1.68	1.78	1.98	2.60	2.80	

Детальный анализ зависимости $\alpha(h\nu)$ показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения пленок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ вносят прямые разрешенные переходы, определенные из соотношений

$$(\alpha_d h\nu)^2 = A_d^2 (h\nu - E_g d)$$

в различных энергетических интервалах и приведенные в табл. 2: $E_A = 0.99-1.68$ эВ — переход валентная зона-зона проводимости ($\Gamma_7^v \rightarrow \Gamma_6^c$); $E_B = 1.04-1.78$ эВ — переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки ($\Gamma_6^v \rightarrow \Gamma_6^c$, $\Delta_{cf} = 0.05-0.1$ эВ); переход $E_C = 1.22-1.98$ эВ, связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны ($\Gamma_7^v \rightarrow \Gamma_6^c$, $\Delta_{so} = 0.23-0.3$ эВ). Высокоэнергетическая структура (E_D, E_E, E_F , табл. 2), приводящая к увеличению α практически на порядок, обусловлена переходами электронов из d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням халькогена в валентной зоне, в зону проводимости.

Полученные в области фундаментального края поглощения значения энергетических переходов в тонких пленках $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ хорошо согласуются с выводами теоретико-группового анализа зонной структуры соединений халькопиритной модификации [14], совпадают с данными для объемных кристаллов и подтверждают модель p - n -гибридизации валентной зоны в халькопиритных соединениях [15,16], согласно которой расщепление валентной зоны в них является результатом гибридации d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням халькогена в валентной зоне под действием тетрагонального искажения кристаллической решетки.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе впервые получены высокоориентированные, стехиометричные тонкие пленки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ и идентифицирована сложная структура краевого поглощения в них.

Исследования профинансированы Фондом фундаментальных исследований Беларуси, проект № Ф5-051.

Список литературы

- [1] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т. Каутов (М., Мир, 1988).
- [2] W. Hörig, H. Neuman, B. Skuman, C. Kuhn. *Phys. St. Sol. (b)*, **85**, K57 (1978).
- [3] Reddy K.T. Ramakrichna, Reddy P. Jayarama. *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 110 (1989).
- [4] H. Neuman, B. Perl, N.A.K. Abdul-Husuein, R.D. Tomlimson, A.E. Hill. *Cryst. Res. Technol.*, **27**, 469 (1982).

- [5] J.R. Tuttle, D. Albin, R.I. Matson, R. Noufi. *J. Appl. Phys.*, **6**, 4406 (1986).
- [6] Y. Aparma, R.S. Reddy, M.B. Srinivasulu, Reddy P. Jayarama. *Physica Scripta*, **44**, 310 (1991).
- [7] T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, L703 (1992).
- [8] I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.A. Victorov. *Thin Sol. Films*, **207**, 54 (1992).
- [9] В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая, В.В. Киндяк, А.С. Киндяк, И.В. Боднар, И.А. Викторов. *Письма ЖТФ*, **20**, 49 (1994).
- [10] I.V. Bodnar, A.P. Bologna. *Crys. Res. Technol.*, **17**, 339 (1982).
- [11] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Bodnar, I.A. Victorov. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 3, 90 (1993).
- [12] В.В. Киндяк, А.С. Киндяк, В.Ф. Гременок, И.В. Боднар, Ю.В. Рудь, Г.А. Медведкин. *ФТП*, **27**, 1154 (1993).
- [13] V.V. Kindyak, A.S. Kindyak, V.F. Gremenok, I.V. Bodnar, Yu.V. Rud', G.A. Medvedkin. *Thin Sol. Films*, **250**, 33 (1994).
- [14] В.А. Чалдышев, Г.Ф. Караваев. *Изв. вузов. Физика*, № 5, 103 (1963).
- [15] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Shiavone. *Phys. Rev. B*, **5**, 5003 (1972).
- [16] J.L. Shay, H.M. Kasper. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 1162 (1972).

Редактор В.В. Чалдышев

Fabrication of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ films by pulse laser evaporation

*V.F. Gremenok, V.V. Kindyak, E.P. Zaretskaya, A.S. Kindyak, I.A. Victorov, I.V. Bodnar, Yu. V. Rud'**

Institute of Physics of the Solid State and Semiconductors, Belarus Academy of Sciences, 220072 Minsk, Belarus

*A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Stoichiometric, highly oriented $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 1$) were prepared by pulse laser evaporation. The films, as well as bulk single crystals, proved to be direct gap semiconductors having a high absorption coefficient ($\alpha = 10^4 \div 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$) and exhibited a complex energy band structure at the fundamental absorption edge.