

- [3] Мамырин Б. А., Алексеев С. А., Аруев Н. Н. ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 6, с. 2125—2131.
 [4] Ажулов Ю. А., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Юденич В. С. ПТЭ, 1985, № 2, с. 173—175.
 [5] Бакулина И. Н., Блашенко Н. М., Лаврентьев Г. Я. и др. Письма в ЖТФ, т. 1, № 4, с. 170—173.
 [6] Шустров Б. Н. ЖТФ, 1960, т. 30, № 7, с. 860—864.
 [7] Мамырин Б. А., Шустров Б. Н. ПТЭ, 1962, № 5, с. 135—141.
 [8] Гвоздовер С. Д. Теория электронных приборов сверхвысоких частот. М.: ГИТТЛ, 1956, с. 527.
 [9] Алексеев С. А., Аруев Н. Н., Мамырин Б. А. Метрология, 1974, № 4, с. 54—62.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 1 сентября 1987 г.

Журнал технической физики, т. 58, в. 8, 1988

ОТРАЖЕНИЕ И ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ CuInS_2

Т. Л. Макарова, Г. А. Медведкин, Ю. В. Рудь, М. А. Таиров

Тройные медьсодержащие соединения Cu—In—VI_2 в последнее время привлекают внимание как одни из наиболее перспективных кандидатов для тонкопленочных солнечных фотопреобразователей [1]. Они обладают высоким коэффициентом оптического поглощения ($\alpha \geq 10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$) в диапазоне спектра солнечного излучения и прямыми энергетическими зазорами при энергии 1—1.5 эВ. Материалы типа CuInSe_2 и CuInS_2 могут быть получены высокотехнологичными методами вакуумного напыления с электронной и дырочной проводимостью, с концентрацией свободных носителей, необходимой для фотопреобразователей [1, 2].

Оптические свойства реальной поверхности полупроводников играют определяющую роль в процессах фотопреобразования, так как уже при отражении может теряться до 30—40 % мощности падающего излучения.

Оптические свойства CuInS_2 были освещены в ряде работ [3—5]. Экситонные состояния наблюдались для CuInS_2 и других соединений I—III—VI₂ в спектрах отражения, поглощения и фотолюминесценции при низких температурах 2—7 К [6, 7].

В настоящей работе сообщается о спектрах коэффициента отражения в области фундаментального края поглощения и оптических константах кристаллов CuInS_2 с естественной и предварительно обработанной поверхностью.

Исследовались монокристаллы CuInS_2 с естественной зеркальной гранью {112}, выращенные газофазным методом. Легкой механической полировкой на бархатной ткани и химической обработкой в CCl_4 с последующей промывкой в этиловом спирте и дистиллированной воде, были получены зеркальные плоскости {112} высокого оптического качества.

Коэффициент отражения измеряли на спектральном вычислительном комплексе КСВУ-3М. Кристалл закреплялся в приставке зеркального отражения, угол падения луча составлял $\sim 15^\circ$. Оптические константы свежеобработанной поверхности CuInS_2 определяли эллипсометрическим методом на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Измерения вели на длине волны 632.8 нм при двух углах падения — 50 и 70°.

В спектрах отражения кристаллов CuInS_2 (рис. 1) при комнатной температуре в области края поглощения наблюдается единственный максимум. Для естественной грани {112} (кривая 1) спектральное положение максимума R соответствует энергии минимального энергетического зазора $E_G = 1.53 \text{ эВ}$ при 300 К [6, 8]. Спектральный контур кривой 1 отвечает особой точке Ван Хофа типа M_0 для функции ϵ_r [8], которая характеризует прямой оптический переход в кристалле. Резкость пика $R(\hbar\omega)$ позволяет предположить наличие экситонов. Пик отражения от полированной грани (кривая 2) менее резкий и смещен относительно E_G в область длинных волн $\hbar\omega = 1.48 \text{ эВ}$. Абсолютное значение R возрастает для полированной грани по сравнению с естественной в среднем на 2—5 % в диапазоне 1.3—2.1 эВ. Это можно объяснить тем, что механическая полировка убирает окисную пленку, образовавшуюся на естественной грани монокристалла в результате взаимодействия CuInS_2 с кислородом воздуха.

Одновременно на обработанной поверхности образуется нарушенный слой, хаотические электрические микрополя в котором приводят к распаду экситона и смещению пика в длинноволновую область (рис. 1, 2). Ранее экситонное отражение наблюдалось для CuInS_2 только при низких температурах [6]. Обнаружение резкой структуры в области $\hbar\omega = E_G$ при $T = 300$ К для этого материала (рис. 1) также может быть связано с экситонным отражением. Это согласуется с величиной удельного сопротивления $\rho \approx 10^6$ Ом·см (300 К) и измерениями оптического пропускания кристаллов CuInS_2 , в которых не было обнаружено мелких уровней $E_A = 0.02 \div 0.05$ эВ. Кроме того, для ближайшего тройного аналога — CuInSe_2 — в [7] обнаружен аналогичный CuInS_2 (рис. 1) близкравный контур $R(\hbar\omega)$, указывающий на экситонную природу пиков отражения. Отсутствие на кривой $R(\hbar\omega)$ коротковолнового минимума, характерного для одноосцилляторной модели в ионных кристаллах, очевидно, связано с температурным уширением спектра и влиянием окисной пленки.

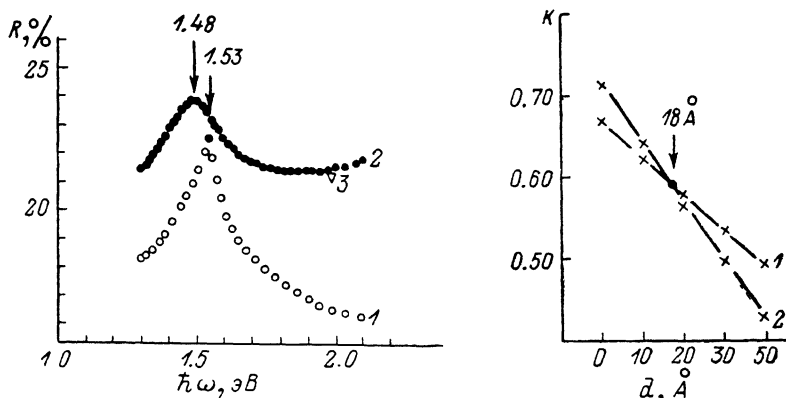


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения кристаллов CuInS_2 {112}.

1 — естественная грань, 2 — механически полированная грань. Точка 3 получена из эллипсометрических данных.

Рис. 2. Зависимости вычисленного показателя экстинкции кристалла CuInS_2 {112} от предполагаемой толщины окисного слоя для углов падения 50 (1) и 70° (2).

В водородоподобном приближении энергия связи и борковский радиус экситона в CuInS_2 могут быть оценены из формул

$$E_{\text{экс}}^n = m_r^* e^4 / 2n^3 \hbar^2 \varepsilon_0^2, \quad a = \hbar^2 \varepsilon_0 / e^2 m_r^*$$

где m_r^* — приведенная масса экситона, $1/m_r^* = 1/m_c^* + 1/m_v^*$, ε_0 — низкочастотная диэлектрическая проницаемость, n — квантовое число экситонного состояния.

Принимая значения $m_c = 0.16m_0$, $m_v = 1.3m_0$, $\varepsilon_0 = 11$ из [6] и $n=1$, получаем $E_{\text{экс}}^1 = 16$ мэВ, $a = 4.1$ нм. Поскольку $E_{\text{экс}}^1 < kT = 25.9$ мэВ (300 К), то экситон при комнатной температуре не должен наблюдаться, однако контур экспериментального спектра $R(\hbar\omega)$ (кривая 1) говорит об обратном. Следовательно, можно полагать, что энергия связи экситона близка к значению kT при комнатной температуре, а величина $\varepsilon_0 = 11$ несколько завышена. Аналогичная ситуация наблюдалась и для CuInSe_2 [7], что может указывать на неприменимость к данным материалам простого водородоподобного приближения.

Измерение эллипсометрических параметров Δ и ψ позволило рассчитать комплексный показатель преломления для свежеполированной поверхности CuInS_2 . При двух углах падения 50 и 70° получены различные значения показателя экстинкции K (рис. 2). Поэтому предполагалось, что на поверхности кристалла образуется окисная пленка, аналогичная собственному окислу In_2O_3 на поверхности CuInSe_2 с $n = 2.12$ [9]. Специально проведенные измерения оптического отражения и пропускания CuInS_2 в линейно-поляризованном излучении показали, что для кристаллов с малым тетрагональным сжатием решетки халькопирита ($c/a \approx 2$) также крайне малы оптическая анизотропия и двулучепреломление [6]. Поэтому была принята модель изотропной поглощающей подложки с атомарно-гладкой поверхностью, а затем в расчетах учитывалось наличие прозрачного слоя окисла толщины d (рис. 2). Из рис. 2 следует, что пересечение прямых $k(d)$, полученных для углов падения 50 и 70°, дает величины $d = 18 \pm 1$ Å и $k = 0.59 \pm 0.02$. Рассчитанное в данной модели значение действительного показателя преломления CuInS_2 $n = 2.55 \pm 0.01$ ($\lambda = 632.8$ нм) оказалось несколько ниже значения $n_{\text{ср}} = 2.78$ ($\lambda = 900$ нм) [6]. Это может быть связано с образованием вследствие механической

полировки нарушенного слоя Γ на поверхности кристалла, что приводит одновременно с занижением n к завышению показателя экстинкции $[10]$.

Коэффициент отражения, рассчитанный из формулы

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

с использованием эллипсометрических данных, хорошо согласуется с экспериментальными данными $R(h\omega)$ для тех же кристаллов CuInS_2 (рис. 1).

Таким образом, спектры отражения и эллипсометрические данные показывают, что на естественной грани $\{112\}$ кристалла CuInS_2 существует тонкий окисный слой, а в результате механической полировки образуется дополнительно нарушенный слой. В области края поглощения CuInS_2 наблюдается резкий пик отражения, который для естественной грани кристалла может быть связан с существованием экситонов. Для свежеполірованной зеркальной поверхности характерны более высокий коэффициент отражения и комплексный показатель преломления $N=2.55-i 0.59$.

Литература

- [1] Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М.: Наука, 1986. 144 с.
- [2] Zweibel K., Mitchell R., Hermann A. 18th IEEE Photovolt. Spec. Confer., Las Vegas, Nev., Oct. 21—25, 1985. New York, 1985. p. 1393—1398.
- [3] Hsu T. M., Fan S. F., Hwang H. L. Phys. Lett., 1983, v. 99A, N 5, p. 255—257.
- [4] Barradas R. T., Gonzalez J., Rincon C. Phys. Stat. Sol. (b), v. 118, N 2, p. K103—K106.
- [5] Turowski M., Kisiel A., Tomlinson K. D. Nuovo Cimento D (Italy), 1983, v. 2D, ser. 1, N 6, p. 2064—2068.
- [6] Shay J. L., Wernick J. H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Pergamon Press. Oxford. New York, 1975. 244 p.
- [7] Rincon C., Gonzalez J., Perez G. S. Solid State Commun., 1983, v. 48, N 12, p. 1001—1002.
- [8] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. 416 с.
- [9] Медведкин Г. А., Амбраязицус Г. А., Яковенко А. А. Поверхность, 1987, № 2, с. 81—87.
- [10] Свиташева С. Н., Свиташев К. К., Семенов Е. В., Васильев А. Г. Поверхность, 1983, № 12, с. 64—71.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
2 сентября 1987 г.

УДК 548.732

Журнал технической физики, т. 58, в. 8, 1988

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ В УСЛОВИЯХ АСИММЕТРИЧНОЙ БРЭГГОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ С РАВНОМЕРНО РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

В. А. Бушугев

Неупругое рассеяние (НР) при дифракции рентгеновских лучей в совершенных кристаллах характеризуется рядом важных особенностей, связанных с тем, что в результате когерентной суперпозиции падающей и отраженной волн в кристалле формируется стоячая рентгеновская волна $[1-7]$. Угловая зависимость неупругого комптоновского (КР) и теплового диффузного (ТДР) рассеяния определяется пространственной структурой стоячей волны, распределением электронной плотности и особенностями глубины проникновения l ($\Delta\phi$) поля в кристалл.

В области полного отражения величина l ($\Delta\phi$) спадает от $l_\phi = \gamma_0/\mu$ до глубины экстинкции L_e , что проявляется в виде резкого провала в угловой зависимости НР (μ — линейный коэффициент поглощения, γ_0 — косинус угла падения). При меньших углах скольжения в геометрии Брэгга реализуется аномально глубокое проникновение $l > l_\phi$ рентгеновских лучей в кристалл, так как поле в этом случае сосредоточено между атомными плоскостями и фотопоглощение ослаблено. Поскольку основной вклад в КР и ТДР дают разные группы