

06.2;06.3;07;11;12

©1995

О СТРУКТУРЕ КРАЕВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ТОНКИХ ЛАЗЕРНООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНКАХ CuInTe_2

*В.В.Киндяк, А.С.Киндяк, В.Ф.Гременок,
И.В.Боднарь, Я.И.Латушко*

Данные исследования представляют собой продолжение наших работ по изучению оптических свойств медь-содержащих халькопиритных полупроводниковых пленок I–III–VI₂, перспективных для создания на их основе эффективных солнечных элементов [1–4]. Среди них особое внимание уделяется соединению CuInTe_2 , обладающему большим коэффициентом поглощения ($\alpha \cong 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$), однако до сих пор малоизученному в связи с трудностью получения гомогенных монокристаллов и пленок [5–9]. Имеющиеся в литературе данные об оптических свойствах CuInTe_2 довольно противоречивы. Авторы [6,8] относят данное соединение к полупроводникам с прямыми оптическими переходами. В [7] край основной полосы поглощения имеет форму, характерную для непрямых переходов. Значение ширины запрещенной зоны E_g при комнатной температуре, по данным различных авторов, меняется в пределах 0.82–1.03 эВ [5–9]. Неоднозначно интерпретируется сложная оптическая структура в области краевого поглощения, характерная для соединений халькопиритной модификации. Оптические свойства тонких пленок CuInTe_2 изучались только на поликристаллических образцах с нарушением стехиометрии и в основном по спектрам пропускания [9].

В настоящей работе нами исследована структура краевого поглощения стехиометричных, высокоориентированных, лазерноосажденных тонких пленок CuInTe_2 . Результаты интерпретируются в рамках квазикубической модели $p-d$ гибридизации валентной зоны в халькопиритных соединениях.

Оптические константы тонких пленок CuInTe_2 , полученных импульсным лазерным испарением [2] на стеклянных подложках, определялись по интерференционным спектрам отражения и пропускания в видимой и ближней ИК области спектра (500–2500 нм) (рис. 1). Спектральное распределение коэффициента отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ измерялось при комнатной температуре на спектрофотоме-

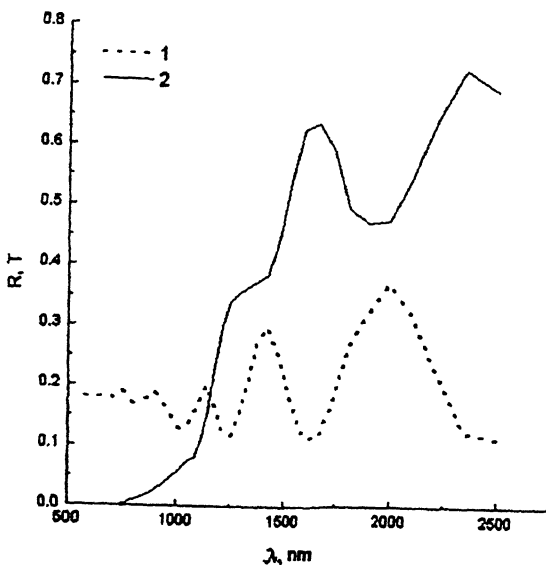


Рис. 1. Спектры отражения (1) и пропускания (2) тонких пленок CuInTe_2 .

трах "Specord-61NIR" и "Specord UV-VIS". Для измерений использовалась стандартная приставка отражения с симметричным ходом лучей. Спектральное разрешение составляло $\cong 1$ мэВ в видимой области спектра и 0.8 мэВ в ближней ИК области. Погрешность измерения коэффициента отражения ΔR не превышала 2%. Толщина пленок составляла $\cong 0.6$ мкм.

Используемая для расчетов оптических констант тонких пленок система уравнений имеет вид

$$T_{14} = \frac{1 - R_{12}}{1 - R_{12}R'_a},$$

$$R_{14} = \frac{R_{12}T_a^2}{1 - R_{12}R'_a} + R_a.$$

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, n_2 — показатель преломления пленки. Показатель преломления подложки $n_3 = 1.50$. Выражения для коэффициента A, B, C приведены в [4]. Решение приведенной системы уравнений находилось итерационными методами на

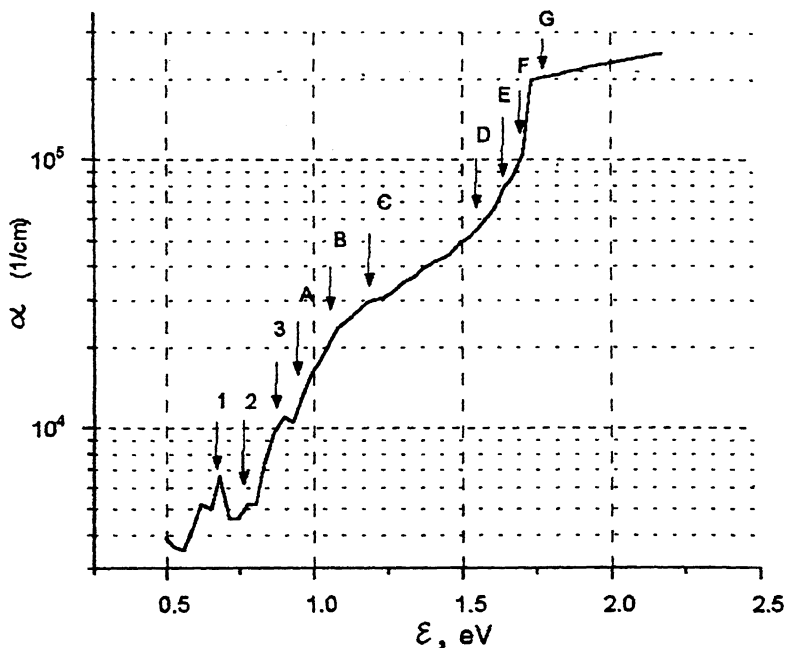


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких слоев CuInTe_2 .

компьютере. Погрешность в определении n и k составляла $\Delta n, \Delta k = \pm 0.001$.

Коэффициент поглощения α определялся из выражения $\alpha = 2\pi k/\lambda$. Установлено, что пленки CuInTe_2 , как и объемные кристаллы, обладают высоким коэффициентом поглощения ($10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$) (рис. 2).

Детальный анализ зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения пленок CuInTe_2 вносят прямые разрешенные переходы, определенные из соотношений

$$(\alpha_n \hbar\omega)^2 = A_n^2 (\hbar\omega - E_{gn})$$

в различных энергетических интервалах: $E_A = 0.96 \text{ эВ}$ — переход валентная зона-зона проводимости ($\Gamma_7^V - \Gamma_6^C$); $E_B = 1.05 \text{ эВ}$ — переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки ($\Gamma_6^V - \Gamma_6^C$, $\Delta_{cf} = 0.09 \text{ эВ}$); переход $E_C = 1.18$, связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны ($\Gamma_7^V - \Gamma_6^C$, $\Delta_{so} = 0.23 \text{ эВ}$). Высокоэнергетическая структура, приводящая к увеличению α практически

на порядок ($E_D = 1.54$ эВ; $E_E = 1.68$ эВ; $E_F = 1.70$ эВ; $E_G = 1.78$ эВ), обусловлена переходами электронов из d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням теллура, в валентной зоне в зону проводимости.

Полученные в области фундаментального края поглощения значения энергетических переходов в тонких пленках CuInTe_2 хорошо согласуются с выводами теоретико-группового анализа зонной структуры соединений халькопиритной модификации [10] и подтверждают модель p - d гибридизации валентной зоны в халькопиритных соединениях, согласно которой расщепление валентной зоны в них является результатом гибридизации d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням халькогена в валентной зоне под действием тетрагонального искажения кристаллической решетки.

Дополнительное поглощение, наблюдаемое вблизи края основной полосы в области малых значений α ($1 - 0.68$ эВ; $2 - 0.78$; $3 - 0.88$ эВ) (рис. 2), требует более подробного исследования при низких температурах с целью выяснения природы данных переходов. Возможно, они связаны с эффектом Дау-Рэдфилда, согласно которому под влиянием электрического поля на границах зерен в пленках изменяются поглощательные свойства материала [5]. Этот эффект обычно наблюдается в соединениях I-III-VI₂ при малых значениях α в области "хвоста" спектральной характеристики $\alpha(\hbar\omega)$ (переход зона-зона с участием фононов [11]).

В заключение необходимо отметить, что сложная структура краевого поглощения в совершенных, стехиометричных, лазерноосажденных тонких пленках CuInTe_2 с использованием интерференционных спектров отражения и пропускания идентифицирована в данной работе впервые.

Авторы выражают благодарность Зарецкой Е.П. и Викторову И.А. за помощь в приготовлении мишени CuInTe_2 для напыления пленок.

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

Список литературы

- [1] Кундяк В.В., Кундяк А.С., Гременок В.Ф., Боднарь И.В., Рудь Ю.В., Медведкин Г.А. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 7. С. 1154-1157.
- [2] Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П., Кундяк В.В., Кундяк А.С., Боднарь И.В., Викторова И.А. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 1. С. 49-53.
- [3] Kindyak V.V., Kindyak A.S., Gremenok V.F., Kutas A.A. // Thin Solid Films. 1994. V. 240. P. 114-115.
- [4] Kindyak V.V., Kindyak A.S., Gremenok V.F., Bodnar I.V., Rud'Yu.V., Medvedkin G.A. // Thin Solid Films. 1994. V. 250. P. 33-36.

- [5] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики* / Под ред. Т. Каутса. М.: Мир, 1988. 307 с.
- [6] *Кошкин В.М., Гальчинецкий А.А., Карась В.Р.* и др. // УФЖ. 1970. Т. 15. № 2. С. 210–215.
- [7] *Черняевский В.П., Полягалов Ю.И., Поплавной А.С.* // УФЖ. 1972. Т. 17. № 9. С. 1535–1539.
- [8] *Боднарь И.В., Борисенко Т.Е., Корзун Б.В.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1810–1813.
- [9] *Diaz Raguél, Leon Maximo, Rueda Fernando* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 3675–3679.
- [10] *Чалдышев В.А., Караваев Г.Ф.* // Изв. ВУЗов. Сер. Физ. 1963. № 5. С. 103–112.
- [11] *Rincon C., Gonzalez J.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1983. V. 114. K21–K23.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
8 декабря 1994 г.