

06.2;06.3;07;11;12

**ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В ОБЛАСТИ
ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ
В ЛАЗЕРНО-ОСАЖДЕННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ
CuIn(Te_{0.15}Se_{0.85})₂**

© В.В.Киндяк, А.С.Киндяк, Я.И.Латушко, В.Ф.Гременок

Халькопиритные полупроводники I-III-VI₂ в последнее время привлекают внимание исследователей как наиболее перспективные материалы для создания эффективных солнечных элементов [1-5]. Структуры с КПД более 17% были получены на основе пленок Cu(In, Ga)Se₂ используемых в качестве поглощающих слоев [3]. Однако при создании тонкопленочных структур возникают проблемы адгезии между пленкой и контактом, качество последнего играет важную роль как для электроники, так и для механических свойств солнечных элементов. Недавно авторы [4] сообщили о значительном улучшении свойств Mo/CuInSe₂ с использованием промежуточных слоев CuIn(Te_xSe_{1-x})₂, в частности с $x = 0.15$. В литературе практически отсутствуют сведения о получении и исследовании свойств твердых растворов на основе CuInSe₂, CuInTe₂, прежде всего в связи с трудностью получения однородных монокристаллов и пленок с помощью традиционных технологий [1-4].

В настоящей работе проведено исследование структуры краевого поглощения стехиометричных, высокоориентированных пленок CuIn(Te_{0.15}Se_{0.86})₂, полученных импульсным лазерным испарением, позволяющим выращивать совершенные многокомпонентные слои, состав которых воспроизводит состав мишени благодаря высокой скорости испарения и большой степени пересыщения. Напыление пленок проводилось Nd-YAG лазером, работающим в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau_{\text{имп}} = 10^{-3}$ с, $E_{\text{имп}} = 150-180$ Дж) на стеклянных подложках при $T = 350^\circ\text{C}$ [7].

Оптические константы тонких пленок CuIn(Te_{0.15}Se_{0.85})₂ определялись по интерференционным спектрам пропускания и отражения 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 спектрофотометрах "Specord-61 NIR" и "Specord UV-VIS". Для измерений использовалась стандартная приставка отражения с симметричным ходом лучей. Спектральное разрешение составляло

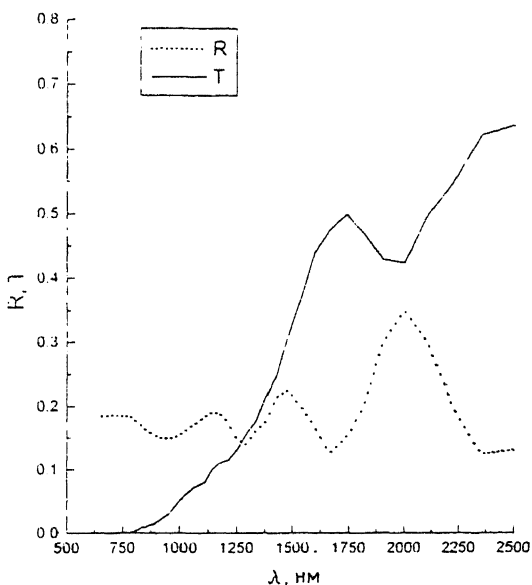


Рис. 1. Спектры отражения (R) и пропускания (T) тонких пленок $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$.

~ 0.8 мэВ в видимой области спектра и 0.5 мэВ в ближней ИК области. Погрешность измерения коэффициента отражения ΔR не превышала 2%. Толщина пленок составляла ~ 0.6 мкм.

Как известно [6], учет всех оптических явлений в системе пленка-подложка, включая интерференцию, приводит к трансцендентным уравнениям, связывающим показатель преломления n_2 и поглощения k_2 пленки с измеренными значениями коэффициентов отражения и пропускания. Решение этих уравнений позволяет получить наиболее полную и точную информацию о дисперсии оптических констант и характере энергетических переходов в тонких пленках, обладающих сложной структурой краевого поглощения:

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

Здесь $R_{12} = (n_2 - 1)^2 / (n_2 + 1)^2$ — френелевский коэффициент отражения на границе пленка-воздух; $R_a = C/A$; $R_a^1 = B/A$; $T_a = 16n_3(n_2^2 + k_2^2)/A$; T_{14} и R_{14} — измеренные коэффициенты пропускания и отражения системы пленка-подложка. Выражения для коэффициентов A , B и C в полном виде представлены в работе [7]. Показатели преломления n_1 и n_4 равны единице. Показатель преломления подложки $n_3 = 1.5$.

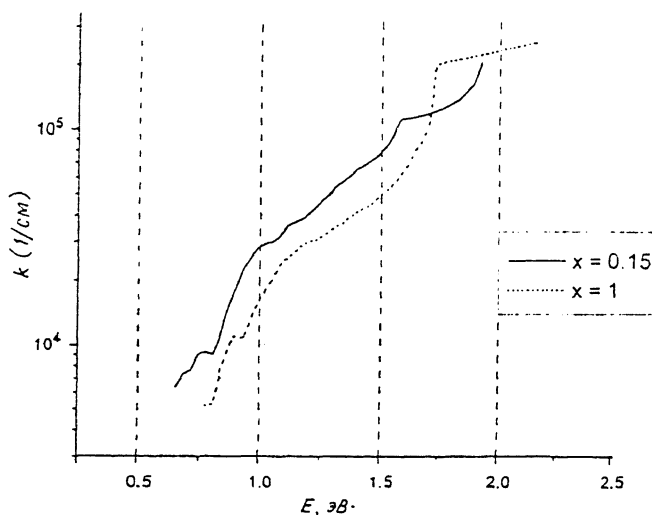


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких слоев $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$ ($x = 0.15$) и CuInTe_2 ($x = 1$) из работы [8].

Система уравнений (1) решалась итерационными методами. Погрешность в определении n_2 и k_2 составляла $\cong \pm 0.001$. Коэффициент поглощения, определенный из выражения $\alpha = 4\pi k_2/\lambda$, представлен на рис. 2. Видно, что исследуемые пленки обладают, как и крайние соединения, большим коэффициентом поглощения ($10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$).

Анализ полученной спектральной зависимости коэффициента поглощения пленок $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$, проведенный в рамках квазикубической модели $p-d$ -гибридизации валентных зон в халькопиритных соединениях [9], показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения данных слоев вносят прямые разрешенные переходы. Эти переходы определялись из соотношений $(\alpha_n \hbar\omega)^2 = A_n^2 (\hbar\omega - F_{gn})^2$ в различных энергетических интервалах: $E_A = 0.86 \text{ эВ}$ —

Энергетические переходы E_A , E_B и E_C в тонких пленках $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Состав x	$E_A, \text{эВ}$	$E_B, \text{эВ}$	$E_C, \text{эВ}$
0 [8]	0.99	1.04	1.22
0.15	0.86	0.95	1.10
1 [11]	0.96	1.05	1.18

переход валентная зона — зона проводимости ($\Gamma_{7v}^4 - \Gamma_{6c}^1$); $E_B = 0.95$ эВ — переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки ($\Gamma_{6v}^5 - \Gamma_{6c}^1$); переход $E_C = 1.10$ эВ, связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны ($\Gamma_{7v}^5 - \Gamma_{6c}^1$). Высокоэнергетическая структура, приводящая к увеличению α практически на порядок ($E_D = 1.50$; $E_E = 1.58$; $E_F = 1.70$; $E_G = 1.85$ эВ), обусловлена переходами электронов из d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням теллура в валентной зоне, в зону проводимости. Подобная структура краевого поглощения, характерная для халькопиритных соединений, наблюдалась нами ранее в тонких пленках CuInSe_2 и CuInTe_2 [8,11]. Необходимо отметить, что значения энергетических переходов E_A , E_B и E_C в пленках $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$ меньше по сравнению как с CuInSe_2 , так и с CuInTe_2 (см. таблицу). Аналогичная зависимость наблюдалась в [12] на монокристаллических образцах $\text{CuIn}(\text{Se}, \text{Te})_2$.

Таким образом, впервые идентифицирована сложная структура краевого поглощения в тонких пленках $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$. Полученные значения энергетических переходов в тонких пленках $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$ хорошо согласуются с выводами группового анализа зонной структуры соединений халькопиритной модификации [13] и подтверждают модель p - d -гибридизации валентной зоны в халькопиритных соединениях.

Авторы выражают благодарность И.В. Боднару и И.А. Викторову за помощь в приготовлении мишени для напыления пленок.

Выполнение данной работы было поддержано Фондом фундаментальных исследований Беларуси, грант № Ф94-289.

Список литературы

- [1] Diaz R., Leon M., Rueda F. // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 3675-3679.
- [2] Neumann H., Perlt B., Horig, Kuh N.G. // Thin Solid Films. 1989. V. 182. P. 115-119.
- [3] Hedstrom J., Ohlsen H., Bodegard M. et al. // 23rd IEEE Photovol. Spec. Conf. Louisville. 1993. P. 364.
- [4] Basol B.M., Kapur V.K., Halani A., Leidholm C. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1993. V. 29. P. 163-167.
- [5] Yamaguchi T., Matsufusa J., Yoshida A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. L703-L705.
- [6] Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М., 1975.
- [7] Kindyak V.V., Kindyak A.S., Gremenok V.F. et al. // Thin Solid Films. 1994. V. 250. P. 33-36.

- [8] *Киндяк В.В., Киндяк А.С., Гременок В.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 7. С. 60-64.*
- [9] *Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Shrivane L.M. // Phys. Rev. 1972. V. B5. P. 5003.*
- [10] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / Под ред. Т. Каутса. М.: Мир, 1988. 307 с.*
- [11] *Kindyak V.V., Kindyak A.S., Gremenok V.F., Kutay A.A. // Thin Solid Films. 1994. V. 240. P. 114.*
- [12] *Боднарь И.В., Забелина И.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 1994. Т. 60. № 3-4. С. 320-323.*
- [13] *Чалдышев В.А., Караваев Г.Ф. // Изв. вузов. Сер. физ. 1963. № 5. С. 103-112.*

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
15 мая 1996 г.