

О структуре валентной зоны в халькопиритных пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

© А.С. Киндяк, В.В. Киндяк, Ю.В. Рудь*

Институт физики твердого тела и полупроводников Белорусской академии наук,
220072 Минск, Белоруссия

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

Исследована структура валентной зоны в точке Γ зоны Бриллюэна пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ на основе данных интерференционной спектроскопии и анализа структуры краевого поглощения в рамках квазикубической модели p - d -гибридизации валентных зон в халькопиритных соединениях. Определены основные параметры квазикубической модели, связанные с расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки (Δ_{cf}), спин-орбитального взаимодействия (Δ_{so}) и степени подмешивания (гибридизации) d -состояний меди к верхним p -уровням халькогена в халькопиритных пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Установлена зависимость прямых разрешенных переходов E_A , E_B , E_C от состава твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Введение

Сложные полупроводниковые соединения I-II-VI₂ и твердые растворы на их основе являются уникальными объектами как для исследования фундаментальных свойств халькопиритных полупроводников, так и для практического использования их в фотоэнергетике и оптоэлектронике [1–6]. В последние годы большое внимание исследователей привлекают тонкопленочные структуры на основе соединений I-III-VI₂ в связи с возможностью применения их для изготовления солнечных элементов с КПД, достигающим до 16–17% [2–6]. Особое место среди них занимают халькопиритные тонкие пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), обладающие высоким коэффициентом поглощения ($10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$) и оптимальной шириной запрещенной зоны (1.0–1.7 эВ). В связи с этим область частот вблизи края поглощения представляется участком спектра, наиболее важным для получения качественных и количественных сведений о зонной структуре вблизи энергетических экстремумов. Однако необходимо отметить, что систематические, детальные исследования тонких пленок CIGS в данном направлении практически отсутствуют, а имеющиеся в литературе сведения довольно противоречивы [2–5]. Неоднозначно интерпретируются энергетические переходы в пленках CIGS, не все переходы идентифицированы. Это связано прежде всего с тем, что оптические свойства тонких пленок CIGS особенно критичны к условиям их изготовления, кроме того в основном проводятся исследования только спектров пропускания.

Ранее нами были опубликованы данные о структуре краевого поглощения в лазерно-осажденных, стехиометрических пленках CuInSe_2 , CuGaSe_2 , твердых растворов на их основе и о наблюдаемых расщеплениях валентной зоны в них, связанных с тетрагональным полем кристаллической решетки и спин-орбитальным взаимодействием [7–11]. Цель данной работы — обобщение полученных ранее данных, изучение структуры валентной зоны тонких пленок CIGS в точке Γ зоны Бриллюэна с использованием данных интерференционных

спектров отражения, пропускания и анализа структуры краевого поглощения в рамках квазикубической модели p - d -гибридизации валентных зон в халькопиритных соединениях.

Образцы

Исследование структуры краевого поглощения проведено на пленках $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), полученных импульсным лазерным испарением, позволяющим выращивать многокомпонентные слои, состав которых воспроизводит состав мишени благодаря высокой скорости испарения и высокой степени пересыщения. Напыление пленок CIGS проводилось с использованием YAG(ND)-лазером, работающим в режиме свободной генерации (длина волны излучения $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$, длительность импульса $\tau = 10^{-3} \text{ с}$, $E = 150 \div 180 \text{ Дж}$) на стеклянных подложках, при температуре подложки $T_s = 350^\circ \text{C}$ [11,12].

С помощью рентгеновской дифрактометрии установлено, что полученные пленки обладают халькопиритной структурой и ориентированы в направлении (112). При этом степень разориентации кристаллитов в плоскости (112) по кривым качания для лучших образцов не превышала $2.0 \div 2.5^\circ$ [11,12]. Результаты определения состава полученных пленок методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) и обратного резерфордского рассеяния (RBS) показали, что он соответствует составу исходного материала в пределах погрешности измерений ($\pm 2\%$).

Эксперимент и расчеты

Оптические константы и коэффициенты поглощения пленок CIGS определялись на основе данных интерференционных спектров отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ в видимой и ближней инфракрасной области спектра (400–1700 нм) при комнатной температуре. Спектральное распределение коэффициента отражения $R(\lambda)$

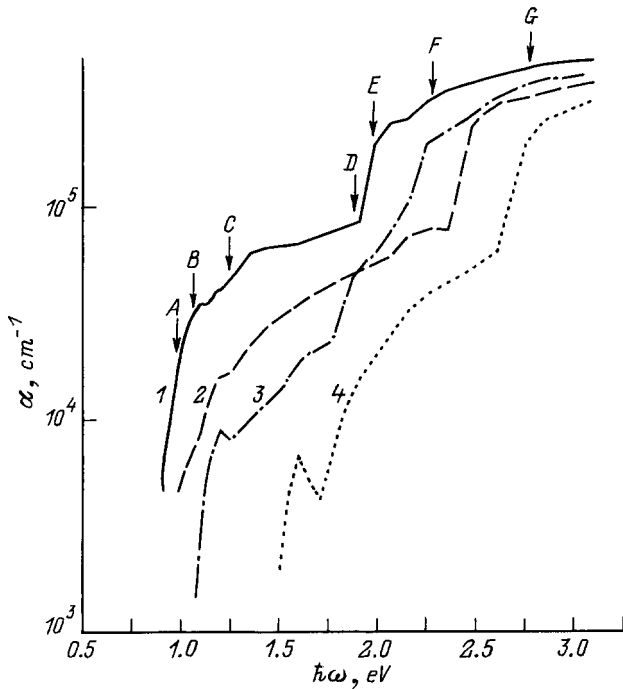


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. x : 1 — 1.0, 2 — 0.8, 3 — 0.5, 4 — 0.9.

измерялось на спектрофотометре Beckman-5240 с использованием спектрального вычислительного комплекса КСВУ-3М. Для измерений применялась специальная приставка с симметричным ходом лучей, при падении света на поверхность, близком к нормальному. Ошибка в амплитуде ΔR составляла $\sim 2\%$. Спектры пропускания снимались на спектрофотометре Perkin-Elmer-280. Толщина пленок составляла $0.6 \div 0.7$ мкм.

Известно, что учет всех оптических явлений в системе пленка–подложка, включая многократное отражение и интерференцию, приводит к сложным трансцендентным уравнениям, связывающим показатели преломления n_2 и поглощения k_2 пленки с измеренными $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ [7–10]. Однако, хотя решение этих уравнений может вызывать некоторые трудности, оно позволяет получить наиболее точную и полную информацию о сложной структуре краевого поглощения в тонких пленках CIGS, о зонной структуре халькопиритных соединений.

Система уравнений имеет вид

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

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

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;

$$A = \rho\tau \exp(\gamma k_2) + \delta\sigma \exp(-\gamma k_2) + 2S \cos(n_2\gamma) + 2t \sin(n_2\gamma),$$

$$B = \rho\sigma \exp(\gamma k_2) + \delta\tau \exp(-\gamma k_2) + 2q \cos(n_2\gamma) + 2r \sin(n_2\gamma),$$

$$C = \tau\sigma \exp(\gamma k_2) + \sigma\rho \exp(-\gamma k_2) + 2q \cos(n_2\gamma) + 2r \sin(n_2\gamma),$$

$$\sigma = (n_2 - n_3)^2 + k_2^2, \quad \rho = (n_2 + 1)^2 + k_2^2,$$

$$\tau = (n_2 + n_3)^2 + k_2^2, \quad r = 2k_2(n_3 - 1)(n_2^2 + k_2^2 + n_3),$$

$$\delta = (n_2 - 1)^2 + k_2^2, \quad t = 2k_2(n_3 + 1)(n_2^2 + k_2^2 - n_3),$$

$$S = (n_2^2 + k_2^2)(n_3^2 + 1) - (n_2^2 + k_2^2)^2 - n_3^2 + 4n_3k_2^2,$$

$$q = (n_2^2 + k_2^2)(n_3^2 + 1) - (n_2^2 + k_2^2)^2 - n_3^2 - 4n_3k_2^2,$$

$$\gamma = 4\pi d_2 / \lambda.$$

Решение системы уравнений (1) находилось итерационными методами. Предполагалось, что показатель преломления исходной (n_1) и конечной (n_4) фаз равен единице, а показатель преломления подложки $n_3 = 1.5 \pm 0.01$. Точность в определении n_2 и k_2 составляла ± 0.001 . Коэффициент поглощения α определялся из выражения $\alpha = 2\pi k / \lambda$. Спектральная зависимость $\alpha(\hbar\omega)$ пленок CIGS представлена на рис. 1.

Анализ и обсуждение результатов

Известно, что особенности соединений I–III–VI₂ со структурой халькопирита, в частности тетрагональное искажение кристаллической решетки, оказывают существенное влияние на формирование уровней валентной зоны в них [13]. Поскольку объем элементарной ячейки решетки халькопирита в 4 раза больше объема элементарной ячейки сфалерита, то валентная зона халькопиритных соединений будет состоять не из 3, а

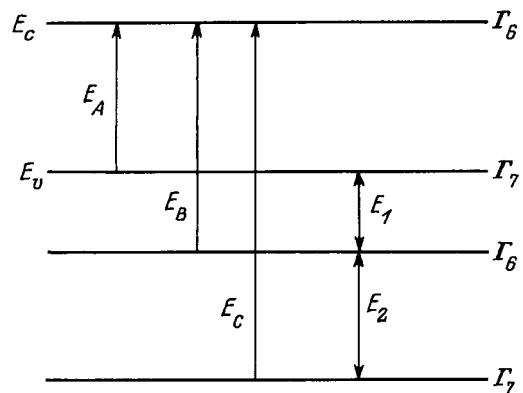


Рис. 2. Схема энергетических уровней в центре зоны Бриллюэна халькопиритных пленок CIGS.

Параметры валентной зоны тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$

x	E_A	E_B	E_C	E_D	E_E	E_F	E_G	$-\Delta_{cf}$	Δ_{so}	гибридизация, %
0.00	1.68	1.78	1.98	2.60	2.80	—	—	0.13	0.23	36
0.20	1.48	1.57	1.74	1.99	2.09	2.21	—	0.12	0.20	41
0.50	1.25	1.35	1.50	2.15	2.23	2.60	—	0.13	0.18	45
0.80	1.08	1.17	1.28	2.23	2.43	2.60	—	0.11	0.13	54
1.00	0.99	1.04	1.22	1.90	2.00	2.35	2.80	0.07	0.20	41

Примечание. Все значения энергетических параметров приведены в эВ.

из 12 ветвей, а в случае I–III–VI₂ из 16 ветвей. Переход от сфалерита к халькопириту можно представить как результат замены атомов металла на атомы металла двух сортов. В результате такой замены симметрия решетки понижается и ветви валентной зоны сфалерита деформируются и частично отщепляются друг от друга. Вершина валентной зоны, как и у сфалерита, находится в точке Γ зоны Бриллюэна. В этой точке у халькопирита развивается представление Γ_6 или Γ_7 (рис. 2).

При этом необходимо отметить, что результаты расчетов зонной структуры для соединений I–III–VI₂ отличаются от данных, полученных экспериментально [14–16]. Для объяснения этих различий и была выдвинута гипотеза p – d -гибридизации. В соединениях I–III–VI₂ верхние p -подобные валентные зоны подвержены влиянию близко расположенного d -уровня металла I группы. Квазикубическая модель Хопфилда удовлетворительно объясняет наблюдаемое расщепление валентной зоны в халькопиритных соединениях, связанное с тетрагональным полем кристаллической решетки (Δ_{cf}) и спин-орбитальным взаимодействием (Δ_{so}), p – d -гибридизацией валентной зоны под действием тетрагонального искажения кристаллической решетки халькопирита, приводящего к подмешиванию d -уровней меди к верхним p -уровням халькогена в валентной зоне [14–16].

Анализ зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ (рис. 1) тонких пленок CIGS в рамках квазикубической модели показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения пленок CIGS вносят прямые разрешенные переходы, определенные из соотношений $(\alpha\hbar\omega)^2 = A^2(\hbar\omega - E_g)$ (E_g — запрещенная зона, A — коэффициент) в различных энергетических интервалах: $E_A = 0.99 \div 1.68$ эВ — переход валентная зона–зона проводимости ($\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$); $E_B = 1.04 \div 1.78$ эВ — переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки ($\Gamma_6^v - \Gamma_7^c$); $E_C = 1.22 \div 1.98$ эВ — переход, связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны ($\Gamma_6^v - \Gamma_6^c$). Высокоэнергетичная структура (E_D, E_E, E_F, E_G), приводящая к увеличению α практически на порядок, обусловлена переходами электронов с d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням халькогена в валентной зоне, в зону проводимости под действием тетрагонального искажения кристаллической решетки. Степень подмешивания (гибридизации) d -уровней меди к p -уровням

халькогена в валентной зоне определяется как [14]

$$\Delta_{so}^{exp} = \beta\Delta_c + (1 - \beta)\Delta_d,$$

где Δ_c — рассчитанные значения Δ_{so}^{theor} , Δ_d — отрицательное спин-орбитальное расщепление d -уровней (для соединений меди принимается равным 0.13 эВ), $(1 - \beta)$ — процентное содержание d -уровней меди в валентной зоне.

Для пленок CIGS степень подмешивания d -уровней меди к p -уровням халькогена составляет $36 \div 41\%$ (см. таблицу), что хорошо согласуется с данными для соединений меди, приведенными в [14].

Основные параметры квазикубической модели, т.е. кристаллическое (Δ_{cf}) и спин-орбитальное (Δ_{so}) расщепления, определялись по данным наблюдаемых расщеплений валентной зоны из соотношений [17]

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cf} \right]^{1/2},$$

где $E_1 = E_B - E_A$, $E_2 = E_B - E_C$. Таким образом были определены энергии валентных зон Γ_7 относительно вершины зоны Γ_6 . Результаты расчетов Δ_{cf} и Δ_{so} для

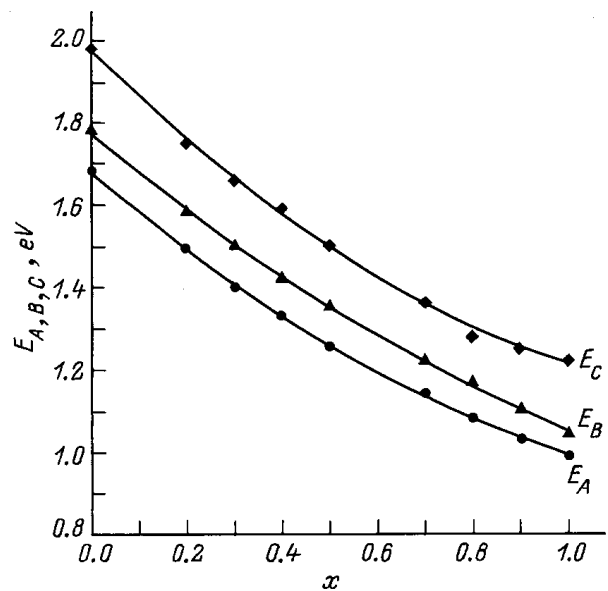


Рис. 3. Концентрационная зависимость переходов E_A, E_B, E_C в тонких пленках $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.

пленок CIGS, приведенные в таблице, хорошо совпадают с данными Δ_{cf} и Δ_{so} для монокристаллов [14].

Установлено также, что концентрационные зависимости переходов E_A , E_B , E_C имеют нелинейный вид и описываются квадратичными уравнениями (рис. 3):

$$E_A = 1.678 - 1.003x + 0.317x^2;$$

$$E_B = 1.772 - 0.966x + 0.244x^2;$$

$$E_C = 1.978 - 1.168x + 0.401x^2.$$

Параметр нелинейности для перехода E_A , равный 0.317, отличается от значения, приведенного в работе [5] (0.160), но хорошо совпадает с данными работы [18] (0.298).

Полученные в области фундаментального края поглощения значения энергий переходов в тонких пленках CIGS хорошо согласуются с экспериментальными значениями для объемных кристаллов и подтверждают модель p - d -гибридизации валентной зоны в халькопиритных соединениях.

Таким образом, в данной работе идентифицирована сложная структура краевого поглощения в тонких пленках CIGS. На основе анализа структуры краевого поглощения в рамках квазикубической модели p - d -гибридизации изучена структура валентной зоны тонких пленок CIGS в точке Γ зоны Бриллюэна. Определены основные параметры квазикубической модели, связанные с расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки, спин-орбитального взаимодействия и степени гибридации d -состояний меди с верхними p -уровнями халькогена в валентной зоне халькопиритных пленок CIGS.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Гременку за приготовление пленок, М.Я. Якушеву (Сэлфордский университет, Англия) за предоставленные данные по обратному резерфордскому рассеянию пленок CIGS.

Исследования частично финансировались Фондом фундаментальных исследований Белоруссии (грант № Ф94-289) и программой INTAS (грант № 94-3998).

Список литературы

- [1] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т.Каутса (М., Мир, 1988).
- [2] H. Neumann, B. Perl, N.A.K. Abdul-Hussein, R.D. Tomlinson, A.E. Hill. *Cryst. Res. Technol.*, **27**, 469 (1982).
- [3] J.R. Tuttle, D. Albin, R.I. Matson, R. Noufi. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4408 (1989).
- [4] Y. Aparna, R.S. Reddy, M.B. Srinivasulu, Reddy P. Jayarama. *Physica Scripta*, **44**, 310 (1991).
- [5] T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida. *Japan J. Appl. Phys.*, **31**, L603 (1992).
- [6] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard et. al. *23d IEEE Photovol. Spec. Conf.* (Louisville, 1993) p. 364.
- [7] В.В. Киндяк, А.С. Киндяк, В.Ф. Гременок, И.В. Боднар, Ю.В. Рудь, Г.А. Медведкин. *ФТП*, **27**, 1154 (1993).
- [8] V.V. Kindyak, A.S. Kindyak, V.F. Gremenok, I.V. Bodnar, Yu.V. Rud', G.A. Medvedkin. *Thin Sol. Films*, **250**, 33 (1994).
- [9] V.V. Kindyak, A.S. Kindyak, V.F. Gremenok, A.A. Kutas. *Thin Sol. Films*, **240**, 114 (1994).
- [10] A.S. Kindyak, V.V. Kindyak, V.F. Gremenok. *Mater. Lett.*, **28**, 273 (1996).
- [11] В.Ф. Гременок, В.В. Киндяк, Е.П. Зарецкая, А.С. Киндяк, И.А. Викторов, И.В. Боднар, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **29**, 1692 (1995).
- [12] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Bodnar, I.A. Victorov. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 3, 90 (1993).
- [13] В.А. Чалдышев, Г.Ф. Караваев. *Изв. вузов. Физика*, № 5, 103 (1963).
- [14] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Shiavone. *Phys. Rev. B*, **5**, 5003 (1972).
- [15] J.L. Shay, H.M. Kasper. *Phys. Rev. Lett.*, **29** 1162 (1972).
- [16] J.E. Rowe, J.L. Shay. *Phys. Rev. B*, **3**, 451 (1971).
- [17] J.L. Shay, E. Buecher, J.H. Wernick. *Phys. Rev. B*, **2**, 4104 (1970).
- [18] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Diamin, A.E. Hill, R.D. Tomlinson. *Phys. St. Sol.*, **133**, 533 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

On valence band structure in chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ films

A.S. Kindyak, V.V. Kindyak, Yu.V. Rud'*

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

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