

02;06.3;07;11;12

Энергетические переходы в халькопиритных пленках $\text{CuIn}(\text{Te},\text{Se})_2$ вблизи фундаментального края поглощения

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

Институт физики твердого тела и полупроводников
АН Беларуси, Минск

Поступило в Редакцию 10 января 1997 г.

Исследована структура краевого поглощения в тонких халькопиритных пленках $\text{CuIn}(\text{Te},\text{Se})_2$. Идентифицированы энергетические переходы, обусловленные расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки и спин-орбитального взаимодействия. Установлены их концентрационные зависимости.

Тонкопленочные структуры на основе халькопиритных соединений CuInSe_2 и CuInTe_2 обладают высоким коэффициентом поглощения ($\alpha \approx 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$) и оптимальной шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 1 \text{ эВ}$) для изготовления эффективных солнечных элементов [1–5], а твердые растворы $\text{CuIn}(\text{Te},\text{Se})_2$ (CITS) кроме применения их в качестве поглощающих слоев могут использоваться как промежуточные слои для улучшения механических и оптических свойств структуры Mo/CuInSe_2 [6]. Представляет значительный интерес исследование физических свойств тонких пленок CITS, в частности их оптических характеристик, природы энергетических переходов в них вблизи фундаментального края поглощения. В литературе практически отсутствуют сведения об исследовании оптических свойств тонких пленок CITS в связи с трудностью получения стехиометрических слоев традиционными методами напыления.

Ранее нами сообщалось о получении стехиометрических тонких пленок CuInSe_2 , CuInTe_2 и $\text{CuIn}(\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$ импульсным лазерным напылением и исследовании структуры краевого поглощения в них [7–10]. В настоящей работе приводятся результаты исследования спектральной зависимости краевого поглощения стехиометрических (по результатам

анализа спектров обратного резерфордского рассеяния с точностью до 2%) халькопиритных тонких пленок $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$), полученных методом импульсного лазерного испарения, подробно описанного ранее в [7–10]. Установлен характер зависимости переходов, связанных с прямыми разрешенными переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости и переходами, обусловленными расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки и спин-орбитального взаимодействия от состава твердых растворов CITS.

Спектральное распределение коэффициента отражения R и пропускания T пленок CITS на стеклянных подложках измерялось при комнатной температуре в видимой и ближней инфракрасной области (500–1700 нм) на спектрофотометрах "Specord-61 NIR" и "Specord-UV-VIS". Для измерений использовалась стандартная приставка отражения с симметричным ходом лучей. Спектральное разрешение составляло ≈ 0.8 мэВ в видимой области спектра и 0.5 мэВ в ближней инфракрасной области. Погрешность измерения коэффициента отражения ΔR не превышала 2%. Толщина пленок составляла ≈ 0.6 мкм.

Оптические константы тонких пленок CITS определялись решением системы уравнений с использованием экспериментальных данных $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ и с учетом интерференции в системе пленка–подложка:

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

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

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;

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

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

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

$$\begin{aligned} \sigma &= (n_2 - n_3)^2 + k_2^2, & \rho &= (n_2 + 1)^2 + k_2^2, \\ \tau &= (n_2 + n_3)^2 + k_2^2, & r &= 2k_2(n_3 - 1)(n_2^2 + k_2^2 + n_3), \\ \delta &= (n_2 - 1)^2 + k_2^2, & t &= 2k_2(n_3 + 1)(n_2^2 + k_2^2 - n_3), \\ S &= (n_2^2 + k_2^2)(n_3^2 + 1) - (n_2^2 + k_2^2)^2 - n_3^2 + 4n_3k_2^2, \\ q &= (n_2^2 + k_2^2)(n_3^2 + 1) - (n_2^2 + k_2^2)^2 - n_3^2 - 4n_3k_2^2, \\ \gamma &= 4\pi d_2/\lambda. \end{aligned}$$

Решение системы уравнений (1) находилось итерационными методами. Предполагалось, что показатель преломления исходной (n_1) и конечной фаз (n_4) равен единице, а показатель преломления подложки

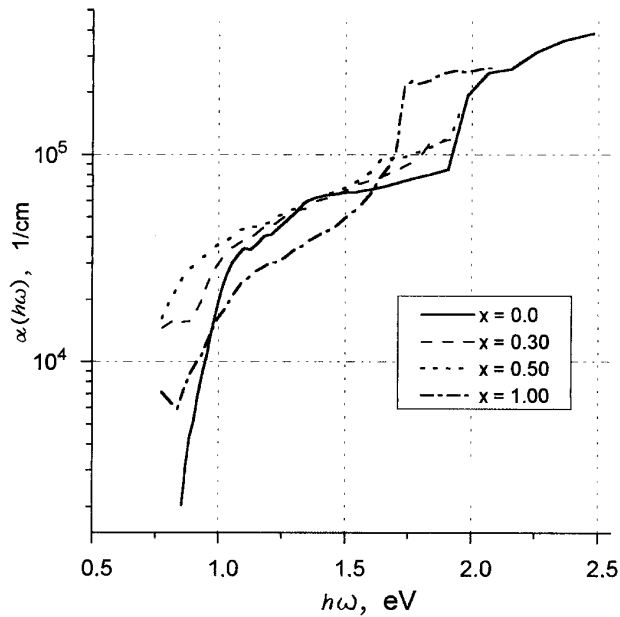


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких слоев $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

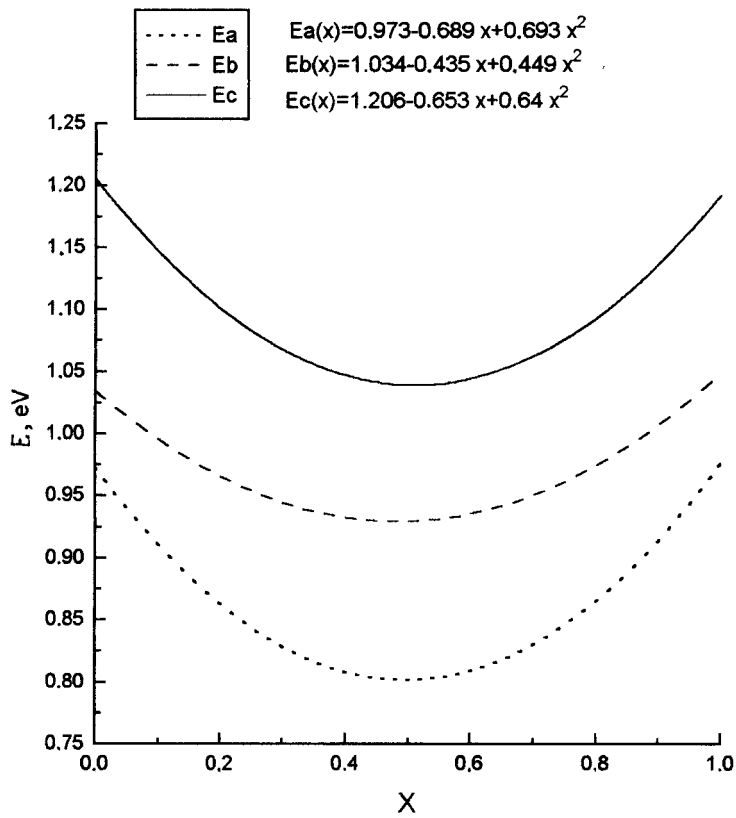


Рис. 2. Концентрационные зависимости переходов E_A , E_B и E_C .

$n_3 = 1.5 \pm 0.01$. Точность в определении n_2 и k_2 составляла ± 0.001 . Коэффициент поглощения α определялся из выражения $\alpha = 2\pi k/\lambda$.

Анализ полученных зависимостей $\alpha(h\omega)$ для пленок CITS (рис. 1) согласно квазикубической модели $p-d$ гибридизации валентных зон в халькопиритных соединениях [11] показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения пленок CITS вносят прямые разрешенные переходы, определенные из соотношений $(\alpha h\omega)^2 = A_n^2(h\omega - E_{gn})$ в различных энергетических интервалах: E_A — переход валентная зона–

зона проводимости ($\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$); E_B — переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки ($\Gamma_6^v-\Gamma_6^c$); E_C — переход, связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны ($\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$). Концентрационные зависимости, полученные для пленок CITS переходов E_A , E_B , E_C , имеют нелинейный вид с минимумом для эквимольного состава твердого раствора (рис. 2) и описываются квадратичными уравнениями:

$$E_A(x) = 0.973 - 0.689x + 0.693x^2;$$

$$E_B(x) = 1.034 - 0.436x + 0.449x^2;$$

$$E_C(x) = 1.206 - 0.653x + 0.64x^2.$$

Параметры нелинейности C_A , C_B и C_C составляют соответственно 0.693, 0.449 и 0.64 и для пленок CITS определены впервые. Можно предположить, что нелинейный характер зависимостей E_A , E_B , E_C от состава твердых растворов CITS связан с нелинейными свойствами кристаллического поля твердых растворов, однако это требует проведения дополнительных исследований методом псевдопотенциала. Необходимо отметить, что вид зависимости E_A от состава твердых растворов с минимумом при $x = 0.5$ для пленок хорошо совпадает с данными работы [12] для кристаллов CITS.

В заключение необходимо отметить, что сложная структура краевого поглощения в тонких пленках CITS идентифицирована в данной работе впервые.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Гременку и И.А. Викторову за изготовление пленок и определение их состава.

Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Беларуси (грант № Ф94-289).

Список литературы

- [1] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики* / Под ред. Т. Каутса. М.: Мир, 1988. 307 с.
- [2] Diaz R., Leon M., Rueda F. // *Jap.J. Appl. Phys.* 1992. V. 31. P. 3675–3679.
- [3] Neumann H., Perlt B., Horig, Kuh N.G. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 182. P. 115–119.

- [4] *Hedstrom J., Ohlsen H., Bodegard M. et al. // 23d IEEE Photovol. Spec. Conf. Louisville. 1993. P. 364.*
- [5] *Yamaguchi T., Matsufusa J., Yoshida A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V.31.L703–L705.*
- [6] *Basol B.M., Kapur V.K., Halani A., Leidholm C. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1993. V. 29. P. 163–167.*
- [7] *Kindyak V.V., Kindyak A.S., Gremenok V.F. et al. // Thin Solid Films. 1994. V250. 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] *Kindyak A.S., Kindyak V.V., Hill A.E. et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31S. P. 193–196.*
- [10] *Киндяк В.В., Киндяк А.С., Латушко Я.И. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 14. С. 90–94.*
- [11] *Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Shiavone L.M. // Phys. Rev. 1972. V. B5. P. 5003.*
- [12] *Боднарь И.В., Забелина И.А. // Журн. прикл. спектроскоп., 1994. Т. 60. № 3–4. С. 320–323.*
- [13] *Чалдышев В.А., Караваев Г.Ф. // Изв. вузов. Сер. физ. 1963. № 5. С. 103–112.*