

06:07:12

Исследование свойств тонких пленок CuGaTe_2

© И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, И.А. Викторов, Д.Д. Криволап

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь
Институт физики твердого тела и полупроводников, Минск, Беларусь

Поступило в Редакцию 11 июля 1997 г.

Методом импульсного лазерного напыления получены тонкие пленки тройного соединения CuGaTe_2 . Рентгеновским методом определена их структура и параметры элементарной ячейки. По спектрам пропускания в области края основной полосы поглощения определены энергии межзонных оптических переходов и рассчитаны величины кристаллического ($\Delta_{\text{кр}}$) и спин-орбитального ($\Delta_{\text{со}}$) расщепления.

Тройное соединение CuGaTe_2 относится к классу соединений I–III–VI₂, кристаллизующихся в структуре халькопирита (пространственная группа $D_{2d}^{12}-142d$) и является перспективным материалом для использования его в различных устройствах оптоэлектроники [1]. Указанное соединение является малоизученным материалом, что связано с трудностями получения его качественных монокристаллов и пленок. В работе [2] нами были изучены электрические, оптические и тепловые свойства кристаллов CuGaTe_2 , полученных двухтемпературным методом.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и оптических свойств тонких пленок CuGaTe_2 , полученных импульсным лазерным испарением. В качестве мишени применялись кристаллы, синтезированные направленной кристаллизацией расплава [3].

Напыление пленок проводилось в вакууме $(2-4) \cdot 10^{-5}$ Торг с помощью лазера Nd:YAG ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau_{\text{имп}} = 10^{-3}$ s, $E_{\text{имп}} = 150-180$ J) [4]. Подложками служили химически очищенные стекла, температура которых поддерживалась ~ 690 К. Толщина пленок CuGaTe_2 , составляла $\sim 0.6 \mu\text{m}$.

Состав пленок устанавливали с помощью микрозондового рентгено-спектрального анализа. Согласно полученным данным, атомный состав

(в пределах погрешности измерений $\sim 4\%$) соответствует формуле соединения CuGaTe_2 и воспроизводился при диагностике различных участков пленки.

Структуру и параметры полученных кристаллов и пленок определяли рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на рентгеновском аппарате "ДРОН-3М" в Cu K_α -излучении с никелевым фильтром. Проведенные исследования показали, что на дифрактограммах пленок (как и кристаллов CuGaTe_2) присутствовала система линий, соответствующая структуре халькопирита. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рефлексам, для которых $2\Theta > 65^\circ$, равны: $a = 6.023 \pm 0.005 \text{ \AA}$ и $c = 11.92 \pm 0.01 \text{ \AA}$, что согласуется с данными для объемных кристаллов ($a = 6.024 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 11.93 \pm 0.01 \text{ \AA}$) [2,3,5].

Электрические измерения пленок CuGaTe_2 показали, что они обладают p -типом проводимости и удельным сопротивлением $\sim 4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

На пленках CuGaTe_2 проведены измерения спектрального распределения коэффициентов пропускания и отражения в области края основной полосы поглощения. Спектры регистрировались на спектрофотометре "Beckman-5270" и "Specord-GINIR" при 293 К в спектральном диапазоне 500–2000 nm. Коэффициент поглощения рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(A + \sqrt{A^2 + R^2} \right), \quad (1)$$

где d — толщина образца, $A = (1 - R)^2 / 2T$, T — пропускание, R — коэффициент отражения в интервале 0.5–1.3 μm , величина постоянная и равная $\sim 30\%$ [6].

На рис. 1, *a* представлен спектр пропускания пленок CuGaTe_2 . Значительная величина пропускания в области края основной полосы поглощения (более 40%) и четкая интерференционная картина свидетельствуют о совершенстве осажденных пленок.

На рис. 1, *b* приведена спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения (α) от энергии фотона. Видно, что полученные пленки соединения CuGaTe_2 обладают высоким коэффициентом поглощения в исследованной области ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) и имеют сложную структуру края собственного поглощения, что в соответствии с моделью Хопфилда [7] для соединений $A^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ обусловлено $p-d$ -гибридизацией валентной зоны в этих соединениях.

Анализ указанной зависимости показывает, что основной вклад в структуру поглощения пленок CuGaTe_2 вносят прямые разрешенные

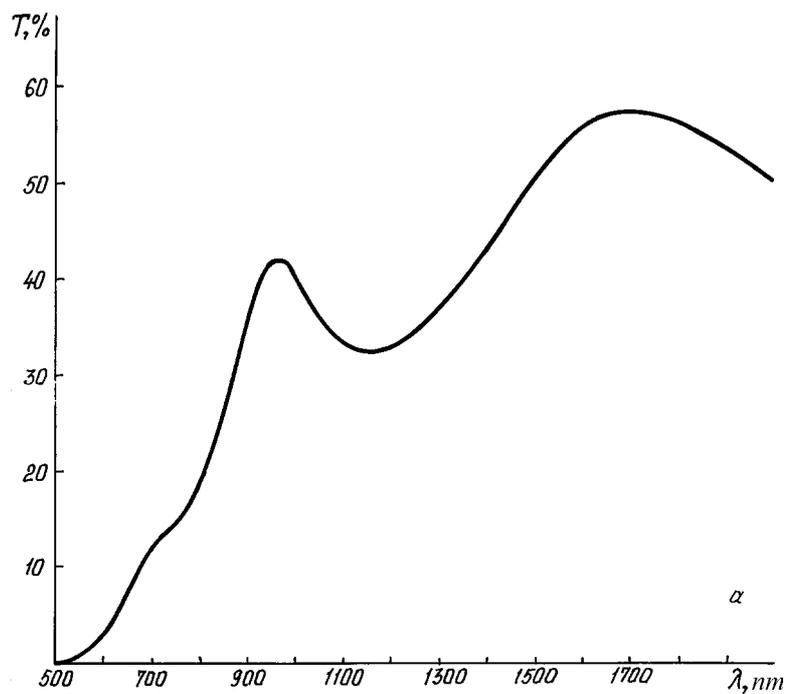


Рис. 1. *a* — спектры пропускания пленок CuGaTe_2 . Толщина пленок $0.6 \mu\text{m}$; *b* — зависимость коэффициента поглощения (α) от энергии фотона ($h\nu$).

переходы, определенные из зависимости

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (2)$$

Зависимость $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии фотона, по которой определялись энергии межзонных переходов, приведена на рис. 2. Полученные нами значения энергий оптических переходов для CuGaTe_2 составляют: $E_{g1} = 1.35 \pm 0.01 \text{ eV}$, $E_{g2} = 1.43 \pm 0.01 \text{ eV}$, $E_{g3} = 1.88 \pm 0.01 \text{ eV}$, что согласуется с результатами [5] по исследованию фотолюминесценции объемных кристаллов.

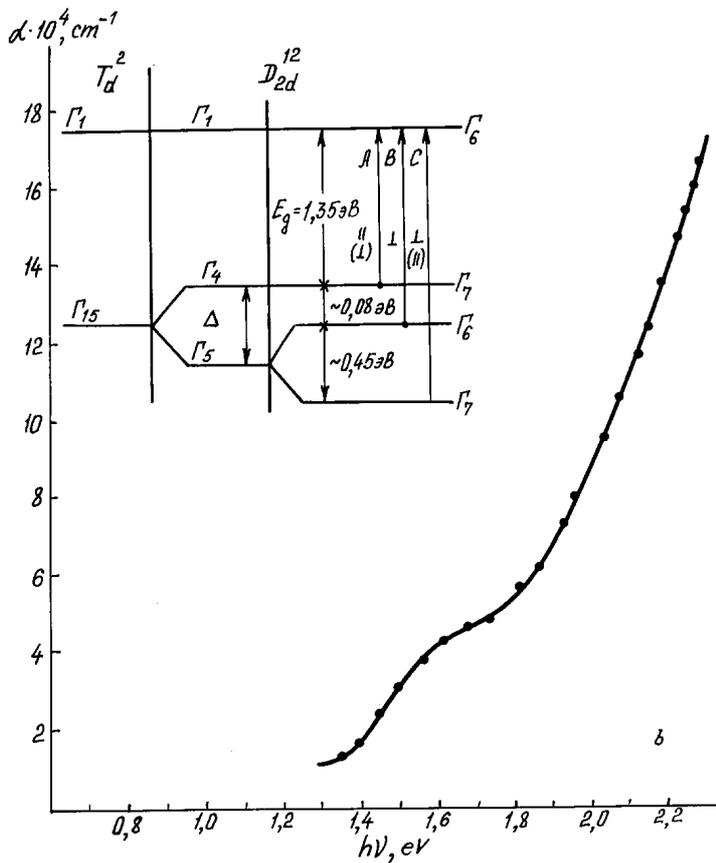


Рис. 1 (продолжение).

Исходя из полученных нами результатов и данных [5,6], можно заключить, что переход с энергией $E_{g1} = 1.35 \text{ eV}$ соответствует переходу $\Gamma_7^V - U_6^C$ (переход валентная зона-зона проводимости). Переход $E_{g2} = 1.43 \text{ eV}$ связан с расщеплением валентной зоны под действием поля кристаллической решетки ($\Delta_{кр}$) $\Gamma_6^V - \Gamma_6^C$ и переход $E_{g3} = 1.88 \text{ eV}$ обусловлен спин-орбитальным ($\Delta_{со}$) расщеплением валентной зоны $\Gamma_7^V - \Gamma_6^C$.

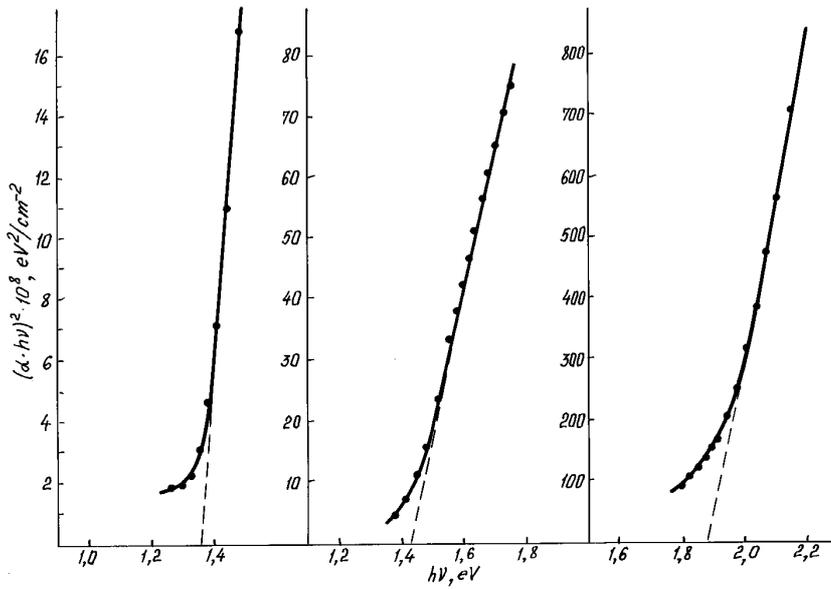


Рис. 2. Спектральная зависимость $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии фотона.

В соответствии с квазикаubicеской моделью Хопфилда величины энергий кристаллического и спин-орбитального расщепления валентной зоны были рассчитаны по следующим соотношениям [6]:

$$\Delta_{\text{кр}} = \frac{E_2 + E_1}{2} - \frac{1}{2} [(E_2 + E_1)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{со}} = \frac{E_2 + E_1}{2} + \frac{1}{2} [(E_2 + E_1)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}, \quad (4)$$

где $E_1 = E_{g1} - E_{g2}$; $E_2 = E_{g3} - E_{g2}$.

Для пленок CuGaTe_2 указанные величины равны: $\Delta_{\text{кр}} = -0.115 \text{ eV}$, $\Delta_{\text{со}} = 0.485 \text{ eV}$.

Выводы.

На пленках тройного соединения CuGaTe_2 , полученных лазерным напылением, исследованы структурные и оптические свойства. Показано, что пленки CuGaTe_2 , как и объемные кристаллы, кристаллизуются в структуре халькопирита. Определены значения параметров элементарной ячейки для указанных кристаллов и пленок, величины энергий межзонных переходов и рассчитаны величины кристаллического и спин-орбитального расщепления.

Список литературы

- [1] Коутс Т., Микин Дж. // Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. М.: Мир, 1988. С. 307.
- [2] Боднарь И.В. // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. С. 2068–2071.
- [3] Bodnar I.V., Orlova N.S. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 8. P. 1091–1095.
- [4] Bodnar I.V., Gremenok V.F., Zaretskaya E.P., Victorov I.A. // Thin Solid Films. 1992. V. 207. N 1. P. 54–56.
- [5] Masse G., Djessas K., Yarzhou // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 1370–1381.
- [6] Shay J.L., Wernick J.H. // Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Pergamon Press, Oxford, 1975. P. 244.
- [7] Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Shiovane L.M. // Phys. Rev. (B). 1972. V. 5. N 12. P. 5003–5005.