

06.0
©1994

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuInSe₂ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ

*В.Ф.Гременок, Е.П.Зарецкая,
В.В.Киндяк, А.С.Киндяк, И.В.Бондарь, И.А.Викторов*

Среди новых перспективных полупроводниковых материалов следует выделить трехкомпонентные соединения меди I-III-VI₂ со структурой халькопирита и в первую очередь CuInSe₂, интерес к которому в последнее время значительно возрос в связи с возможностью получения на его основе тонкопленочных солнечных элементов с КПД более 12% [1]. Применение для наращивания слоев CuInSe₂ таких технологий, как ионное распыление, осаждение из трех источников, электроосаждение и селенизация, не дает возможности контролировать гомогенность и стехиометрию состава пленок [1,2]. Импульсное лазерное испарение позволяет получать совершенные многокомпонентные пленки, состав которых воспроизводит состав мишени благодаря высокой скорости испарения и большой степени пересыщения [3].

В настоящей работе исследованы кристаллическая структура, состав и оптические свойства тонких пленок CuInSe₂, полученных импульсным лазерным испарением.

Нанесение пленок проводилось в вакуумной камере при давлении $(2 - 4) \cdot 10^{-5}$ Тор с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau_{\text{имп}} = 10^{-3}$ с, $E_{\text{имп}} = 150 - 180$ Дж) [4]. В качестве подложек использовались химически очищенные стекла, температура которых изменялась от 50 до 400° С. Скорость конденсации составляла $(3 - 6) \cdot 10^5$ Å/с. Толщина пленок CuInSe₂ на активной площади 2 см² была 0.4 - 1.5 мкм. В качестве распыляемой мишени использовались слитки CuInSe₂ стехиометрического состава диаметром 16 мм [5].

Исследование зависимости структуры и фазового состава пленок от температуры подложки проведено методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в исследуемом температурном интервале растут однофазные слои CuInSe₂ халькопиритной структуры, что хорошо согласуется с результатами для поликристаллических пленок, полученных другими методами [1,6,7]. При этом увеличение тем-

температуры подложки приводит к улучшению их морфологии и увеличению преимущественной ориентации в направлении $\langle 112 \rangle$. Оптимальная температура подложки составляла $300\text{--}350^\circ\text{C}$. О высоком совершенстве пленок говорит тот факт, что полуширина рефлекса (112) составляла $0.20\text{--}0.22^\circ$, а угол рассеяния оси текстуры c , определенный по кривым качания, не превышал $2\text{--}2.5^\circ$. Уменьшение полуширины линии (112) с ростом температуры подложки говорит о возрастании размера зерна пленок, который был определен по методике, предложенной в работе [7]. В исследуемом температурном интервале он изменялся от 0.02 до 1 мкм. Размер зерна очень важен для изготовления тонкопленочных солнечных элементов. Ховел показал в [8], что эффективность таких элементов увеличивается с размером зерна в пленках. Параметры кристаллической решетки, рассчитанные из дифрактограмм, были $a = 5.783 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 11.61 \pm 0.01 \text{ \AA}$ и $c/a = 2.01$, что хорошо согласуется с литературными данными [1,5-7].

Состав пленок CuInSe_2 исследовался методом рентгеновского микроанализа с помощью установки "Самеса МВХ". Установлено, что пленки были стехиометрического состава и рассчитанные атомные % Cu, In и Se составляли 25.424, 24.619, 50.582 соответственно, что хорошо совпадает с данными для исходного материала.

Удельное сопротивление тонких пленок CuInSe_2 , полученных в температурном интервале $280\text{--}350^\circ\text{C}$, находилось в пределах $10\text{--}100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Температурная зависимость удельной проводимости свидетельствует о том, что в интервале $78\text{--}300 \text{ К}$ имеет место примесная проводимость. Термоэлектрические измерения показали, что пленки всегда имели p -тип проводимости.

По спектрам отражения $R(\lambda)$, снятым на спектрофотометре "Beckman-5240" и пропускания $T(\lambda)$ — "Perkin-Elmer-280" в области $400\text{--}1700 \text{ нм}$ при комнатной температуре (рис. 1), с учетом интерференции проведен расчет оптических констант пленок CuInSe_2 на основе решения системы трансцендентных уравнений, приведенной ранее в [9,10]. Интерференция на спектрах $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ свидетельствует, как и рентгеновские исследования, о совершенстве полученных слоев.

Установлено, что пленки CuInSe_2 , как и объемные монокристаллы, обладают высоким коэффициентом поглощения ($\alpha \sim 10^4, - 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$), являются прямозонными полупроводниками и проявляют вблизи фундаментального края поглощения сложную структуру (рис. 2), обусловленную, согласно квазикубической модели Хопфилда [11-12], p - d ги-

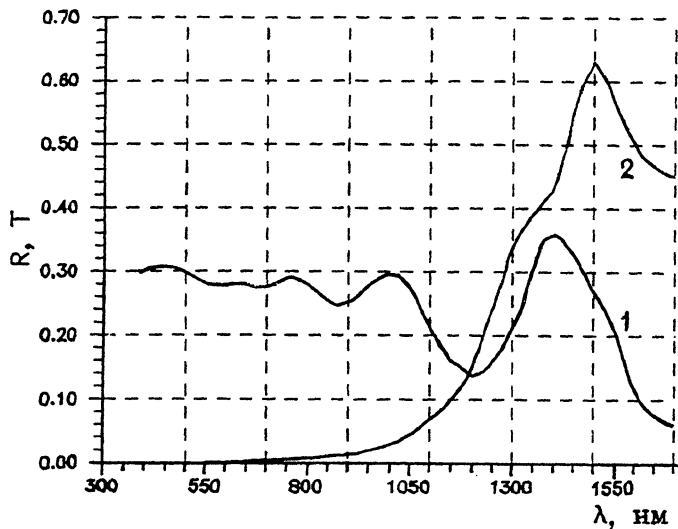


Рис. 1. Спектры отражения (1) и пропускания (2) тонких пленок CuInSe_2 .

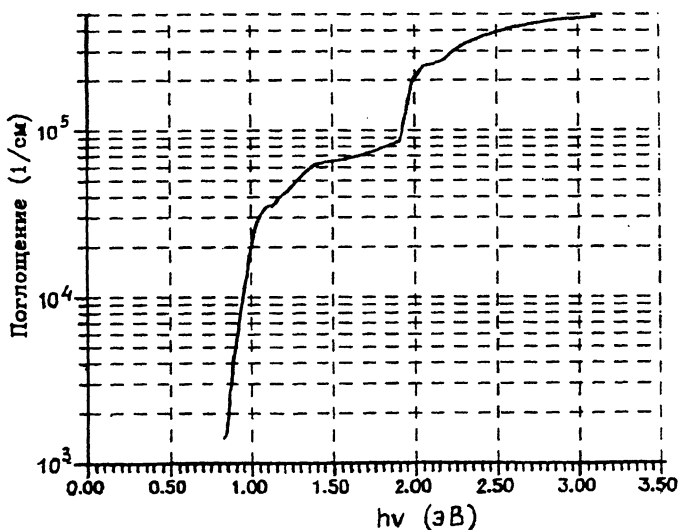


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких слоев CuInSe_2 .

бридизацией валентной зоны (некоторым подмешиванием d -уровней меди к верхним p -уровням селена в валентной зоне, $\sim 40\%$ для CuInSe_2) в соединениях I-III-VI₂ со структурой халькопирита.

Необходимо отметить, что результаты исследований краевого поглощения тонких пленок CuInSe_2 , приведенные в литературе, довольно противоречивы. Переход, связанный с расщеплением валентной зоны под действием спинорбитального взаимодействия, авторы [13] относят к прямому запрещенному переходу, авторы [14] — к прямому разрешенному переходу. Оптическая структура, обусловленная расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки и переходами с участием d -уровней меди, в пленках CuInSe_2 не была установлена. Изучались только поликристаллические пленки и в основном по спектрам пропускания.

Детальный анализ зависимости $\alpha(\hbar\omega)$, проведенный в настоящей работе, показал, что существенный вклад в структуру краевого поглощения пленок CuInSe_2 вносят прямые разрешенные переходы, определенные из соотношений $(\alpha_n \hbar\omega)^2 = A_n(\hbar\omega - E_{gn})$ в различных энергетических интервалах вплоть до 3.3 эВ: $E_{g1} = 0.99$ эВ (переход валентная зона–зона проводимости), переход $E_{g2} = 1.04$ эВ, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки ($\Delta_{\text{кр}} = 0.05$ эВ), переход $E_{g3} = 1.22$ эВ, связанный со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны ($\Delta_{\text{со}} = 0.23$ эВ) и высокоэнергетическая структура (1.90, 2.00, 2.35 и 2.80 эВ), обусловленная переходами электронов из d -уровней меди, подмешанных к верхним p -уровням селена, в валентной зоне в зону проводимости. Полученные значения переходов в тонких пленках CuInSe_2 достаточно хорошо совпадают с данными [12] для объемных кристаллов и подтверждают модель p - d гибридизации валентной зоны в халькопиритных соединениях.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе впервые импульсным лазерным испарением получены высокоориентированные стехиометрические тонкие пленки CuInSe_2 и исследованы их свойства.

Установлено, что в области краевого поглощения тонкие пленки CuInSe_2 проявляют, как и объемные кристаллы, сложную оптическую структуру, характерную для халькопиритных соединений. Переход, обусловленный расщеплением валентной зоны под действием тетрагонального поля кристаллической решетки и структура спектра $\alpha(\hbar\omega)$ в высокоэнергетической области, связанная с переходами с участием d -уровней меди, в тонких пленках CuInSe_2 идентифицированы впервые.

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

Список литературы

- [1] Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / Под ред. Т.Каутса. М.: Мир, 1988. 307 с.
- [2] *Rockett A., Birkmire R.W.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. N 7. P. R81-97.
- [3] *Пилякевич А.Н., Быковский Ю.А., Лоцинин М.Б.* Лазерное напыление тонких плёнок. Киев. 1980. 84 с.
- [4] *Bodnar I.V., Gremenok V.F., Zaretskaya E.P., Victorov I.A.* // *Thin Solid Films.* 1992. N 207. P. 54-56.
- [5] *Bodnar I.V., Bologna A.P.* // *Cryst. Res. Technol.* 1982. V. 17. N 3. P. 339-344.
- [6] *Kapur V.K., Basol B.M., Tseng E.S.* // *Solar Cells.* 1987. N 21. P. 65-72.
- [7] *Pern P.J., Nouti R., Mason A.* // *Thin Solid Films.* 1991. N 202. P. 299-314.
- [8] *Hovel H.J.* // *Semiconductors and Semimetals.* 1975. V. 11. P. 107.
- [9] *Кундяк В.В., Мусеенко В.В., Кундяк А.С. и др.* // *ФТП.* 1991. В. 9. С. 1655-1656.
- [10] *Кундяк В.В., Кундяк А.С., Грменок В.Ф.* // *Докл. АНБ.* 1992. Т. 36. В. 11-12. С. 988-990.
- [11] *Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Shiavonel L.M.* // *Phys. Rev.* 1972.. В. 5. P. 5003-5005.
- [12] *Shay T.L., Kasper H.M.* // *Phys. Rev. Letters.* 1972. V. 29. P. 1162-1164.
- [13] *Neumann H., Perlz B., Abdul-Hussein N.A.K., Tomlinson R.D., Hill A.E.* // *Cryst. Res. Technol.* 1982. V. 17. P. 469-474.
- [14] *Tuttle J.R., Albin D., Matson R.J., Noufi R.* // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 66. P. 4408-4417.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
18 октября 1993 г.