

Спектры пропускания пленок тройного соединения CuGa_3Se_5 в области края собственного поглощения

© И.В. Боднар[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 5 августа 2010 г. Принята к печати 14 сентября 2010 г.)

Методом лазерного осаждения при температурах подложки 480 и 580 К получены пленки тройного соединения CuGa_3Se_5 . Исследован их состав и структура. Установлено, что как кристаллы, так и пленки соединения CuGa_3Se_5 кристаллизуются в структуре дефектного халькопирита. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения определены значения энергий оптических переходов и их природа. В соответствии с квазикубической моделью Хопфилда рассчитаны величины энергий кристаллического (Δ_{cr}) и спин-орбитального (Δ_{SO}) расщепления валентной зоны для тройного соединения CuGa_3Se_5 .

1. Введение

Соединение CuGa_3Se_5 относится к тройным полупроводникам типа $\text{CuB}_3^{\text{III}}\text{C}_5^{\text{VI}}$ (где $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$), которые образуются на разрезах $\text{A}_2\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$. Большинство из этих соединений кристаллизуются в структуре дефектного халькопирита (пространственная группа $P4_2c$). Указанные соединения являются перспективными материалами для изготовления излучателей видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов света, солнечных элементов, широкополосных преобразователей естественного излучения и других приборов полупроводниковой и квантовой электроники [1–6]. В данной работе представлены результаты исследования спектров пропускания пленок CuGa_3Se_5 в области длин волн 500–3000 нм, полученных методом лазерного осаждения при температурах подложки 480 и 580 К.

2. Экспериментальная часть

В качестве мишени использовали монокристаллы CuGa_3Se_5 , выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера. Предварительно указанное соединение синтезировали двухтемпературным методом из элементарных компонентов полупроводниковой степени чистоты. Поликристаллические слитки соединения CuGa_3Se_5 перегружали в графитизированные двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. Температуру зоны расплава поддерживали $\sim 1400\text{--}1420$ К, зоны отжига $\sim 1100\text{--}1120$ К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение ~ 24 ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью ~ 0.18 мм/ч при градиенте температуры ~ 40 К/см. После кристаллиза-

ции всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч. Полученные монокристаллы CuGa_3Se_5 имели диаметр ~ 14 мм и длину ~ 40 мм.

Напыление пленок проводили в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $t_{\text{pulse}} = 10^{-3}$ с, $E_{\text{pulse}} = 150\text{--}180$ Дж). Скорость конденсации составляла $(2\text{--}4) \cdot 10^5$ Å/с при температурах подложки 480 и 580 К. Лазерный луч фокусировался на поверхность мишени с помощью стеклянной призмы с фокусным расстоянием 500 мм. Испаряемый материал располагался под углом 45° к направлению лазерного луча. Подложками служили химически очищенные стекла. Толщина полученных пленок на активной площади ~ 2 см² составляла ~ 1.3 мкм.

Состав полученных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Cameca-MBX100“.

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов и пленок устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором.

Спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре „Cary-500“ при $T = 300$ К.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа представлены в таблице. Видно, что содержание элементов в выращенных монокристаллах согласуется с составом осажденных пленок и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках как кристалла, так и пленок, что свидетельствует об их однородности.

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1. Из представленных дифрактограмм пленок (в зависимости от температуры подложки) и объемного кристалла CuGa_3Se_5 видно, что осажденные пленки являются однофазными и кристаллизуются, как и

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

Результаты микронного рентгеноспектрального анализа кристаллов и пленок тройного соединения CuGa_3Se_5

Соединение	Cu, ат%		Ga, ат%		Se, ат%	
	I	II	I	II	I	II
CuGa_3Se_5 (кристалл)	11.11	10.98	33.33	33.16	55.51	55.86
CuGa_3Se_5 (пленка 480 К)	11.11	10.80	33.33	34.18	55.51	55.02
CuGa_3Se_5 (пленка 480 К)	11.11	11.22	33.33	33.92	55.51	54.86

Примечание. I — расчет, II — эксперимент.

объемные кристаллы в структуре дефектного халькопирита. Из рис. 1 следует, что с ростом температуры подложки ширина рефлекса (112) уменьшается и при $T = 580$ К становится почти сравнимой с рефлексом объемного кристалла. Сказанное свидетельствует об увеличении зерна пленок и улучшении их кристаллической структуры.

Спектры пропускания пленок соединения CuGa_3Se_5 при $T = 480$ и 580 К представлены на рис. 2. Видно, что с повышением температуры происходит сдвиг края полосы собственного поглощения в коротковолновую область, при этом также увеличивается пропускание полученных пленок. Сказанное, по-видимому, можно объяснить увеличением степени кристаллическости осажденных пленок с повышением температуры подложки.

По зарегистрированным спектрам рассчитывали коэффициент поглощения по формуле, учитывающей мно-

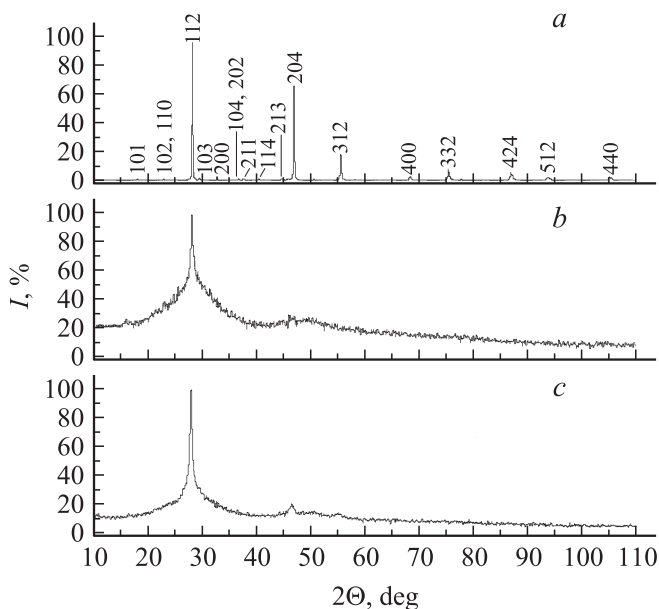


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов (a) и пленок (b, c) CuGa_3Se_5 для температур подложки $T_{\text{sub}} = 480$ (b) и 580 К (c).

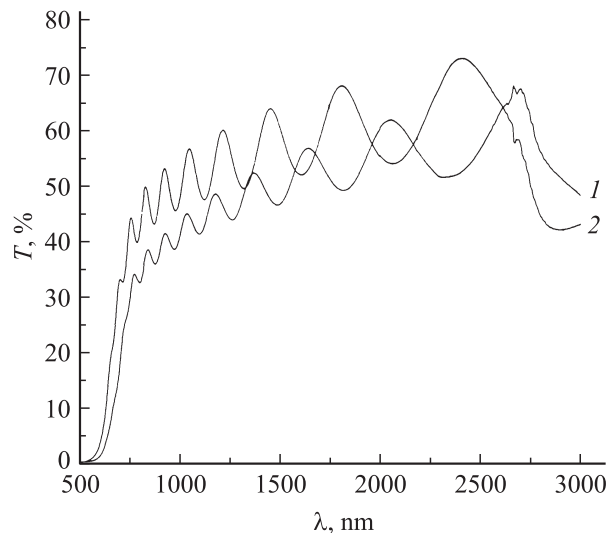


Рис. 2. Спектры пропускания пленок CuGa_3Se_5 при температурах подложки $T_{\text{sub}} = 480$ (1) и 580 К (2).

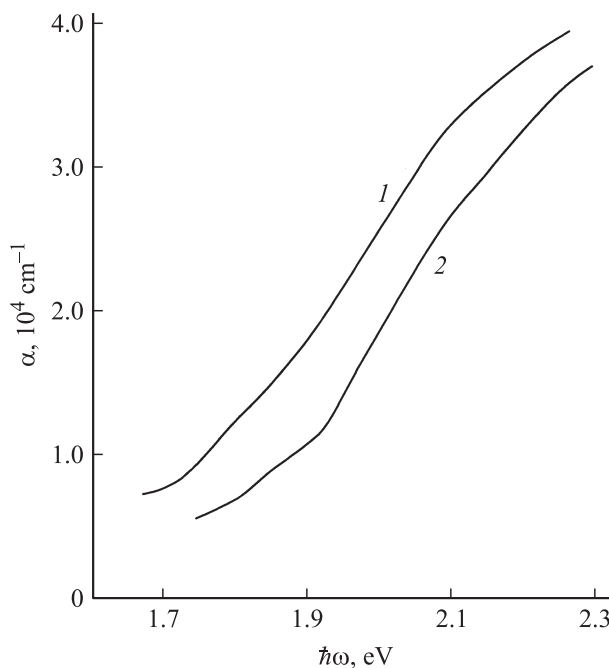


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения (α) пленок CuGa_3Se_5 при температурах подложки $T_{\text{sub}} = 480$ (1) и 580 К (2).

гократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [7]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}. \quad (1)$$

Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения (α) от энергии фотона ($\hbar\omega$) представлена на рис. 3. Видно, что полученные пленки в исследуемой области энергий обладают высоким значением коэффициента поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) и имеют сложную

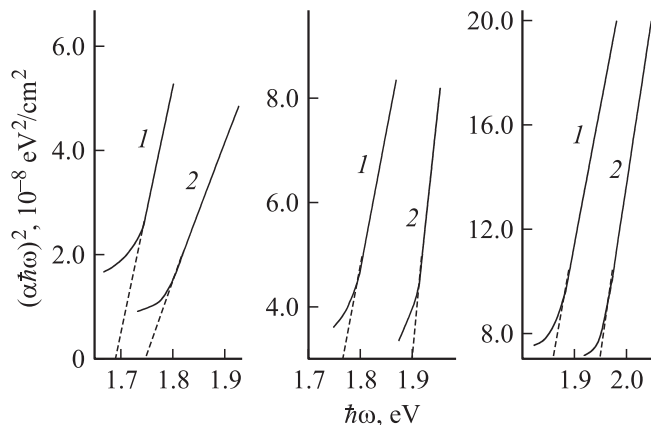


Рис. 4. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотонов для пленок CuGa_3Se_5 при температурах подложки $T_{\text{sub}} = 480$ (1) и 580 К (2).

структуру края собственного поглощения. В соответствии с квазикубической моделью Хопфилда [8] для тройных соединений, содержащих медь, такая зависимость обусловлена p - d -гибридизацией валентной зоны в указанных соединениях. Анализ зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ показал, что основной вклад в структуру краевого поглощения пленок CuGa_3Se_5 вносят слагаемые, определяемые выражением

$$\alpha = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E)^{1/2}. \quad (2)$$

На рис. 4 представлены спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$, по которым были определены энергии межзонных переходов путем экстраполяции прямолинейных участков этих зависимостей до пересечения с осью абсцисс. Видно, что с ростом температуры подложки увеличивается и энергия оптических переходов: E_{g_1} — от 1.69 до 1.75 эВ, E_{g_2} — от 1.77 до 1.90 эВ и E_{g_3} — от 1.86 до 1.95 эВ. Такой сдвиг энергии оптических переходов с температурой можно связать с увеличением степени кристалличности осажденных пленок.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что переход с энергией E_{g_1} соответствует переходу $\Gamma_7^v \rightarrow \Gamma_6^c$ (переход валентная зона—зона проводимости), переход E_{g_2} связан с расщеплением валентной зоны под действием поля кристаллической решетки (Δ_{cr}) $\Gamma_6^v - \Gamma_6^c$ и переход E_{g_3} обусловлен спин-орбитальным (Δ_{SO}) расщеплением валентной зоны $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$.

Исходя из полученных экспериментальных данных были рассчитаны величины энергий кристаллического (Δ_{cr}) и спин-орбитального (Δ_{SO}) расщепления валентной зоны по следующим соотношениям:

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

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

где $E_1 = E_{g_1} - E_{g_2}$, $E_2 = E_{g_3} - E_{g_2}$. Для пленок CuGa_3Se_5 указанные величины равны: $\Delta_{\text{cr}} = -0.099$ эВ,

$\Delta_{\text{SO}} = 0.109$ эВ при $T_{\text{sub}} = 480$ К и $\Delta_{\text{cr}} = -0.167$ эВ, $\Delta_{\text{SO}} = 0.067$ эВ при $T_{\text{sub}} = 580$ К.

4. Заключение

Методом лазерного импульсного осаждения при температурах подложки 480 и 580 К получены тонкие пленки тройного соединения CuGa_3Se_5 . Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав, рентгеновским методом — структура полученных кристаллов и пленок. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения определены энергии межзонных переходов для пленок CuGa_3Se_5 . По полученным экспериментальным данным рассчитаны величины энергий кристаллического (Δ_{cr}) и спин-орбитального (Δ_{SO}) расщепления валентной зоны.

Список литературы

- [1] W. Hönle, G. Kühn, U.-C. Boehnke. Cryst. Res. Technol., **23**, 1347 (1988).
- [2] S.M. Wasim, C. Rincon, G. Marin. Phys. Status Solidi A, **194**, 244 (2002).
- [3] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada, T. Hirao. Appl. Phys. Lett., **67**, 825 (1995).
- [4] C. Rincon, G. Marin, S.M. Wasim, I. Molina. J. Appl. Phys., **93**, 780 (2003).
- [5] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zinger. Phys. Rev. Lett., **78**, 4059 (1970).
- [6] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ЖПС, **69**, 520 (2002).
- [7] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [8] T.J. Shay, H.M. Kasper. Phys. Rev. Lett., **29**, 1162 (1972).

Редактор Т.А. Полянская

Transmission spectra of films ternary compound CuGa_3Se_5 in the fundamental absorption edge

I.V. Bodnar

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

Abstract Films of CuGa_3Se_5 ternary compound at temperatures of substrate 480 and 580 K were prepared by pulsed laser deposition. Their composition and structure were investigated. It is established that both crystals, and films of CuGa_3Se_5 ternary compound crystallize in a defect chalcopyrite structure. On transmission spectra in the field of intrinsic absorption edge values of energies of optical transitions and their nature have been determined. According to the Hopfield quasi-cubic model, values of energies of crystal (Δ_{cr}) and spin-orbit (Δ_{SO}) splitting of the valence band for CuGa_3Se_5 ternary compound have been calculated.