ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 1 (2000) с. 43–47

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 1 (2000) p. 43–47

ГУСТИНА ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ У СПОЛУКАХ $A^{\mathrm{I}}B^{\mathrm{III}}C_2^{\mathrm{VI}}$

Р. Гой, Б. Лукіянець
Державний університет "Львівська Політехніка"
електрофізичний факультет,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 4 лютого 1999 р.; в остаточному вигляді — 15 червня 1999 р.)

У рамках кластерного наближення досліджено якісні зміни густини електронних станів у $CuInSe_2$, викликані заміщенням атома індію ізовалентними атомами Al та Ga. Проаналізовано ефект релаксації в результаті заміщення та зміни розмірів кластера. Отримано, що головним ефектом такої заміни є розширення "валентної зони", зміщення її центра та дна "зони провідности".

Ключові слова: $CuInSe_2$, густина електронних станів, кластерне наближення.

PACS number(s): 36.40.–c

I. ВСТУП

Останнім часом об'єктом різнопланових наукових досліджень стали напівпровідникові сполуки $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ [1]. Причиною уваги до них є перспектива використання їх як фотоперетворювачів. Уже на сьогодні на полікристалічних тонкоплівкових сонячних комірках з $CuInSe_2$ отримано к.к.д. фотоперетворення $\sim 17\%$. Та, незважаючи на прогрес у технічному використанні сполук, дуже мало відомо про механізми, що визначають такі технічні характеристики приладів [2]. Тому поступ у практичному використанні цих сполук може бути можливим лише за умови глибокого як теоретичного, так і експериментального вивчення їх характеристик та явищ у них.

Запропонована праця присвячена дослідженню якісних змін в електронному спектрі $CuInSe_2$, викликаних домішками заміщення In в ньому. Технологія створення сонячних комірок у вигляді плівок на основі полікристалічних напівпровідників належить до числа високоекономічних [3, 4], а низька вартість у цьому випадку є наслідком малих витрат напівпровідникового матеріялу та економічности самої технології. Проте пошуки оптимізації сонячних комірок мають емпіричний характер. Це пояснюється тим фактом, що сьогодні переважна більшість досліджень фундаментальних характеристик таких сполук здійснена на монокристалах, тобто ідеальних кристалічних структурах [5–9]. Насправді, створення фотоперетворювачів у вигляді плівок, крім геометричного фактора (квазідвовимірність), супроводжується відхиленням від стехіометрії та появою різних дефектів. Однак часто дефекти мають тенденцію до сеґреґації на поверхні чи внутрішніх поверхнях, таких, як площини двійкування [10]. Усе це лише підкреслює складність задачі в цьому випадку. Для досягнення глибшого розуміння властивостей матеріялу слід учинити так, як це робиться у всіх галузях фізики — відділити визначальні фактори властивостей від тих, якими можна знехтувати. Це вимагає вибору моделі чи альтернативних моделей для такого критичного аналізу. Зокрема, підхід до вивчення електронного спектра в $A^{\mathrm{I}}B^{\mathrm{III}}C_2^{\mathrm{VI}}$ у цитованих вище працях [4, 5] неефективний, оскільки він застосовний до кристалів із крайовими умовами Борна–Кармана, яких немає в плівкових фотопристроях.

Тому для вивчення ефектів зміни електронних станів, викликаних впливом заміщення атома в сполуках, необхідно використовувати одну й ту саму, хай навіть і просту, модель. У цьому випадку найпростіша модель, не претендуючи на точність абсолютних значень, може дати чітку тенденцію відносних якісних змін в електронному спектрі різних сполук.

Для розв'язку цієї проблеми ми вибрали просту модель — модель молекулярного кластера (МК). Відомо, що кластерне наближення вже використовували для розв'язання різних задач, пов'язаних із кристалічною поверхнею, адсорбції, X– і фотоспектрів. Метод МК повніше, ніж зонний підхід,ураховує характеристики окремих атомних компонент, і, з іншого боку, він не вимагає трансляційної інваріянтности. Порівняння результатів розрахунку електронних станів методом МК та зонного наближення вказує на деякі їхні відмінності (див. [8, 9]). Ефективність методу МК значно визначається тим, наскільки коректно вибраний сам кластер [11]. Якщо підсумовувати плюси й мінуси методу МК, то можна дійти висновку, що при нинішньому його стані оптимальною задачею, яку можна розв'язати в його рамках, є отримання не стільки кількісних (абсолютних) результатів, скільки змін, що супроводжуються змінами в самому кластері — його розміром (див., напр. [9]), складом тощо.

II. МОЛЕКУЛЯРНИЙ КЛАСТЕР

$CuInSe_2$ має просторову симетрію D_{2d}^{12} [12]. Його елементарна комірка (див. рис. 1) містить 16 атомів. Оскільки нашою метою є дослідження ефектів заміни індію в кластері сторонніми атомами, то In був вибраний за центр такого кластера. На рис. 1 заштрихована область — МК, із центром у вузлі In, оточеному двома координаційними сферами. Він містить дев'ять атомів: один атом In та по чотири Cu і Se.

Першим кроком до розв'язку сформульованої проблеми є вибір атомів як домішок заміщення атома індію. Відомо, що сторонні атоми поводять себе як домішки заміщення при певних умовах [13]: 1) йони, що заміняють один одного, повинні мати однаковий заряд; 2) відмінність між їхніми атомними радіусами не повинна перевищувати 15 %.

У таблиці 1 наведено атомні радіуси ряду елементів II, III, IV груп системи елементів та відносну різницю цих радіусів щодо In [13, 14].

Елементи	In	Mg	Cd	Si	G	Sn	Al	Ca	C	Ti	Tl	B
$r_A,(A)$	1.62	1.40	1.48	1.17	1.22	1.40	1.26	1.97	0.77	1.44	1.71	0.82
$(r_{In} - r_A)/r_A\%$	0	15	-8.6	27	22	13.5	11	-32.7	41.3	11	-5.5	33.9

Таблиця 1. Ковалентні радіуси елементів.

Як видно з таблиці 1, елементи II–ої групи Mg, Cd і елементи IV–ої групи Sn, Ti мають досить близькі до In атомні радіуси, але вони не задовольняють умову 1. Атоми Ga і Al задовольняють обидві умови, і тому вони були вибрані в ролі домішок заміщення.

III. ОБЧИСЛЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ МК

Для обчислень ми використали метод Гюккеля, який є однією з модифікацій методу МО–ЛКАО (молекулярних орбіталей — лінійної комбінації атомних орбіталей). Математичний бік цієї проблеми — розв'язок стаціонарного рівняння Шредингера:

$$\hat{H}\psi_s = E_s\psi_s, \tag{1}$$

де $\hat{H}$ — гамільтоніян, а ψ_s — хвильові функції молекулярних орбіталей. Ці функції в методі МО–ЛКАО можуть бути зображені лінійними комбінаціями атомних функцій ϕ_j:

$$\psi_s = \sum_j C_{sj}\phi_j, \tag{2}$$

де $j = (\alpha, n)$, α описує атомні стани, а n є індексом радіуса–вектора $\mathbf{r_n}$. Використання (2) дозволяє рівняння (1) звести до секулярного детермінанта:

$$|\hat{H} - E\hat{S}| = 0, \tag{3}$$

у якому $\hat{H}$, $\hat{S}$ — матриці; H_{ij} — матричні елементи, побудовані на локалізованих функціях, а

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \tag{4}$$

— інтеґрал перекриття.

Для обчислення H_{ij} ми скористалися виразом, який запропонували Вольсберґ та Гельмгольц [15]:

$$H_{ij} = \frac{1}{2}kS_{ij}(H_{ii} + H_{jj}), \tag{5}$$

де H_{ii} був вибраний рівним узятому з протилежним знаком потенціялові йонізації електронів відповідного стану ϕ_j ізольованого атома, k — константа (ми взяли $k = 1.8$).

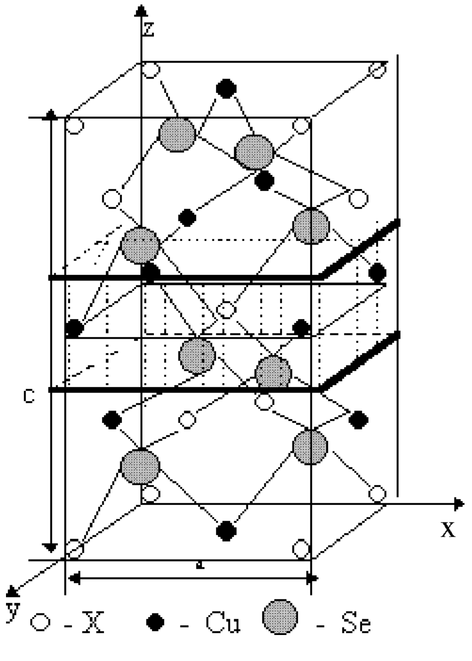

Рис. 1. Елементарна комірка $CuInSe_2$.

Для розрахунку валентних станів МК були вибрані такі рівні ізольованих атомів: $4s$–стан Cu (з енерґією йонізації -6.9 еВ), Cu $3d$– (-10.1 еВ), Ga $4s$– (-11.4 еВ), In $5s$– (-10.1 еВ), Se $4p$– (-9.5 еВ), Al $3s$– (-10.7 еВ). Їхні потенціяли йонізації наведені в таблиці 2 [16].

S_{ij} були обчислені з використанням функцій Слетера за методикою, наведеною в [17].

Елементи	Cu	Se	In	Ga	Al
1–ий потенціял йонізації (eB)	7.72	9.55	5.79	5.99	5.98
2–ий потенціял йонізації (eB)	20.29	21.5	18.87	20.51	18.82

Таблиця 2. Потенціяли йонізації.

Урахуємо деякі особливості розрахунку збуджених станів, не виходячи за рамки запропонованої схеми. Відомо [18], що в цьому випадку для отримання точніших результатів необхідно враховувати сусідні стани, а це ускладнює математичний бік задачі. Проте якщо мова йде про найнижчі збуджені стани, то існує процедура, що спрощує сформульовану задачу [19]. Суть цієї процедури — побудувати молекулярну орбіталь, ортогональну до відомої атомної орбіталі. З метою побудови молекулярної орбіталі збуджених станів були вибрані такі стани: $4p$–стан для Cu, $4s$— для Al, $5s$– для Ga, $6s$— для In і $5s$– для Se [20].

Молекулярну орбіталь вибираємо у вигляді:

$$\alpha_s^c(\mathbf{r}) = \sum_i \tilde{f}_{i'}^c(\mathbf{r})\alpha_{i's}^c, \tag{6}$$

де $\tilde{f}_{i'}^c$ — перенормована процедурою ортогоналізації хвильова функція збудженого стану атома $f_i^c(\mathbf{r})$, а саме:

$$\tilde{f}_i^c(\mathbf{r}) = f_i^c - \sum_{i'} \alpha_{i'}^V(\mathbf{r})\nu_{i'i}, \tag{7}$$

де

$$\nu_{i'i} = \langle \alpha_{i'}^V(\mathbf{r}) | f_i^c(\mathbf{r})\rangle. \tag{8}$$

Тут $\alpha_{i'}^V$–молекулярна орбіталь валентного стану, тобто функція (2). Аналогічно, як це робилося для валентних станів, використовуючи (6), можна отримати секулярне рівняння.

IV. ЕФЕКТИ, ПОВ'ЯЗАНІ З РОЗМІРОМ МК І ЙОГО РЕЛАКСАЦІЄЮ

Очевидним є те, що при збільшенні розмірів МК його енерґетичні стани будуть наближатися до енерґетичних станів, отриманих із зонного наближення [21]. Однак збільшення розмірів МК пов'язане зі значними математичними труднощами. Тому залежно від мети досліджень обмежуються молекулярним кластером скінчених, більших чи менших, розмірів. У запропонованій праці ми обмежилися МК з двома координаційними сферами, що містять 9 атомів. Покажемо, що такі розміри є оптимальними в нашій задачі.

Роглянемо валентні стани для $\mathrm{CuInSe_2}$–МК у трьох випадках: однієї (5 атомів), двох (9 атомів) і трьох координаційних сфер (17 атомів). Для більшої наочности результати розрахунків отриманих дискретних рівнів зобразимо у формі густини станів $\rho(E)$. При цьому ми замінимо δ–функції у точному виразі для $\rho(E)$,

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - E_i), \tag{9}$$

ґауссівськими функціями з параметром ширини σ [22], а саме

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sum_i \exp\left(-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma^2}\right). \tag{10}$$

Зрозуміло, що збільшення розмірів МК приведе до збільшення кількости рівнів. Тому передусім ми звернемо увагу на а) положення піків $\rho(E)$ на енерґетичній шкалі і б) їх взаємне розташування.

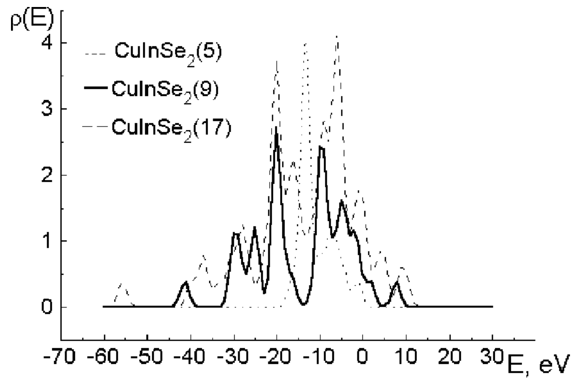

Рис. 2. Ефект збільшення розміру МК.

З рис. 2 видно, що розташування максимумів $\rho(E)$ 5–ти атомного МК на енерґетичній шкалі є відмінним від розташування максимумів $\rho(E)$, отриманих для випадку 9–ти та 17–ти атомних молекулярних кластерів, а для останніх, то і положення піків (абсолютне і відносне), і їхня форма дуже подібні.

Вище ми іґнорували релаксацію атомів у МК, тобто зміну відстаней між атомами при заміні одного з них іншим. Указана перебудова має локальний характер [23], залежить від різних чинників — як від МК, так і від домішкового атома. Припускалося, що такий крок у нашому випадку виправданий незначною відмінністю радіусів атомів, що заміняють один одного.

Обґрунтованість такого припущення підтверджується розрахунками валентних станів 9–ти атомного кластера $CuTlSe_2$ у випадку МК з відстанями, що збігаються з відстанями в МК $CuInSe_2$, і з МК, у якому відстані збільшені на 10%. Отримані результати (див. рис. 3) вказують на те, що енерґетичний спектр міняється неістотно. А тому релаксацією можна знехтувати.

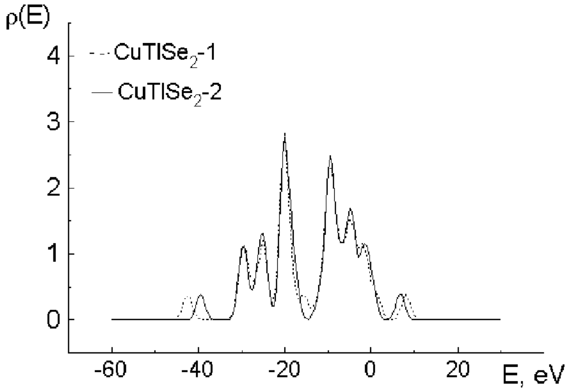

Рис. 3. Ефект атомної релаксації: 1 — без релаксації, 2 — із атомною релаксацією.

V. РЕЗУЛЬТАТИ, ОБГОВОРЕННЯ

З точки зору симетрії МК $CuInSe_2$ володіє точковою групою симетрії D_{2d}. Незвідні зображення цієї групи є одно– та двовимірними. Оскільки заміна центрального атома МК (атома In) іншими атомами (Ga чи Al) не міняє його симетрії, висновки про природу рівнів залишаються без змін (наприклад, вироджених станів). Єдина відмінність — це положення таких вироджених рівнів на енерґетичній шкалі в кожному конкретному випадку. Тому вироджені стани можуть бути корисними для аналізу енерґетичних змін.

Проаналізуємо отримані енерґетичні стани МК. Вони представлені на рис. 4.

В області $\sim (0, -30)$ еВ зображена густина валентних станів, а вище ~ 5 еВ — показана густина збуджених станів. Положення піків, їхня форма у випадку заміни In атомом Al як валентних, так і збуджених станів міняються неістотно. При заміні In на Ga — зміни $\rho(E)$ відчутніші. Зокрема, нагадуючи форму піків $\rho(E)$ МК з In та Al, у цілому $\rho(E)$ для МК з Ga зміщена в область вищих енерґій. Зміщення $\rho(E)$ для збуджених станів при цьому особливо відчутне.

З аналізу дискретних рівнів і $\rho(E)$ випливає, що три піки $\rho(E)$ в МК з In пов'язані з двома чотирикратновиродженими з точністю до 10^{-6} еВ рівнями при -20.20 еВ і -9.50 еВ і триплету при -4.72 еВ. Такі виродження не пов'язані з симетрією (див. вище).

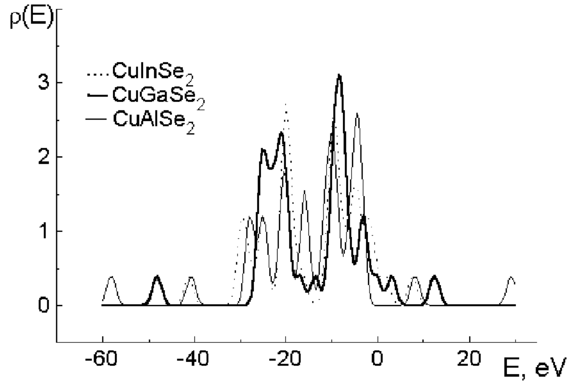

Рис. 4. Густина станів в МК з In, Ga, Al.

В МК з Al всі ці вироджені стани залишаються без зміни, а в МК з Ga не міняються лише чотирикратновироджені стани, а трикратновироджені стани спостерігаються при $E = -8.17$ еВ.

Збуджені стани для всіх МК, отримані застосуванням процедури ортогоналізації, мають чітко виражені найнижчі стани (дно "зони провідности"). Їх положення піднімається на енерґетичній шкалі при заміні в МК In на атоми Al та Ga.

Розглянемо внесок атомних орбіталей у формування деяких молекулярних орбіталей. Аналіз коефіцієнтів у (3), (5) дозволяє зробити такі висновки:

основний внесок у формування вироджених станів з енерґією -20.20 еВ належить $3d$–орбіталі міді, що міститься в кожному з МК, які ми розглядали;

основний внесок у формування триплету з енерґією -9.50 еВ належить $4p$–орбіталі Se в усіх МК;

триплет з енерґією -8.17 еВ в МК з Ga визначається, в основному, $4p$–орбіталлю Se, триплет з енерґією -24.98 еВ — $3d$–орбіталлю Cu, а триплет з -4.72 еВ в МК з In та Al — $4p$–орбіталлю Se;

атоми In, Ga, Al відповідальні за синґлети в середині области "валентної зони" (зокрема в області $-16 \sim -10$ еВ) і відщеплені синґлети від такої зони. Очевидно, що останні беруть участь у формуванні збуджених станів.

[1] J. R. Tuttle, J. S. Ward, A. Duda, T. A. Beren *et al.*, Res. Soc. (USA) **426**, 143 (1996).

[2] M. Burgelman, F. Engelhardt, J. F. Guillemides *et al.*, Progr. Photovoltaic Research and Applications **5**, 120 (1997).

[3] J. R. Tuttle, D. S. Albin, A. Tennant, A. M. Gabor *et al.*,

Solar Energy Materials and Solar Cells **35**, 193 (1996).
[4] T. Walter, D. Braunger, H. Dittrich *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells **41/42**, 355 (1996).
[5] А. С. Поплавский, Ю. И. Полыганов, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. мат. **7**, № 10, 1711 (1971).
[6] А. С. Поплавский, Ю. И. Полыганов, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. мат. **7**, № 10, 1714 (1971).
[7] J. L. Shay, B. Tell, Surf. Sci. **37**, 748 (1973).
[8] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Schiavone, Phys. Rev. B. **5**, 5003 (1973).
[9] K. Yoodee, J. C. Wolley, V. Sayakanit, Phys. Rev. B **30**, 5904 (1983).
[10] D. Shmid, M. Ruckh, H. W. Schock, Appl. Surf. Sci. **103**, 409 (1996).
[11] В. А. Губанов и др., Изв. Сибир. Отд. Акад. Наук СССР. Сер. Хим. **4**, 18 (1975).
[12] W. Pearson, *The crystal chemistry and physics of metals and alloys* (Toronto, 1972).
[13] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications* (John Willey and Sons Ltd., London, 1984).
[14] Г. С. Жданов, *Физика твердого тела* (Москва, Изд–во МГУ, 1961).
[15] R. S. Drago, *Physical Method in Chemistry* (W. B. Saunders Co, New–York, 1977).
[16] *Химическая энциклопедия, т. 2, 3, 4* (Москва, 1992).
[17] С. С. Бацанова, Р. А. Звягина, *Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов* (Новосибирск, Наука, 1966).1, 386
[18] С. Фудзинага, *Метод молекулярных орбиталей* (Москва, Мир, 1983).
[19] J. A. Verges, C. Tejedor, J. Phys. C **12**, 499 (1979).
[20] М. А. Ельяшевич, *Атомная и молекулярная спектроскопия* (Москва, Физматгиз, 1962).
[21] Р. А. Эварестов, Е. А. Котомин, А. Н. Ермолкин, *Молекулярная модель точечных дефектов в широкощелевых твердых телах* (Рига, 1983).
[22] R. P. Messer, Phys. Rev. B **15**, 1811 (1977).
[23] A. S. Damask, G. J. Dienes, *Point Defects in Metals* (Gordon and Breach Sci. Publ., N. Y., London, 1963).

DENSITY OF ELECTRON STATES IN COMPOUNDS $A^{\mathrm{I}}B^{\mathrm{III}}C_2^{\mathrm{VI}}$

R. Hoy, B. Lukiyanets
State University "Lvivska Polytechnica", Department of Physics,
12 Bandery Str., Lviv, UA–79013, Ukraine

The qualitative changes in density of states of electrons in $CuInSe_2$ induced by substitution of an atom by another one in the frame of the simple model are presented. The Huckel model in cluster–type calculation was used. Effects of relaxation of the molecular cluster and its size are analysed. From the obtained results it follows that the main effect of the substitution is widening the "valence band" and shifting both its centre and "conduction band" bottom.