

УДК 546.682.561

©1994

СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ТИП ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CuInSe_2

Г.К.Аверкиева, М.Е.Бойко, И.К.Полушина, В.Д.Прочухан

Возможна перекристаллизация CuInSe_2 через зону «Cu-In». Применение метода движущегося металлического растворителя позволило получить монокристаллические слитки CuInSe_2 , причем при температурах ниже 810°C были выращены монокристаллические образцы со структурой халькопирита, обладающие электронным типом проводимости. Установлены параметры отжига, позволяющие получить монокристаллы p -типа с заданной концентрацией дырок в диапазоне $p = 1.7 \cdot 10^{15} \div 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В полупроводниковых соединениях $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}_2^6$ существуют два типа отклонений от стехиометрического состава [1]. Первый — просто твердые растворы на разрезе $\text{A}_2^1\text{C}_6^6 - \text{B}_2^3\text{C}_3^6$, не связанные с отклонением от нормальной валентности, что не оказывает существенного влияния на электрические свойства кристаллов. Однако в случае твердых растворов с внедрением в междоузлия упомянутое влияние может быть существенным. Второй тип отклонений от стехиометрии связан с избытком или недостатком электронов (валентная нестехиометрия) и оказывает сильное влияние на электрические свойства кристаллов.

При исследовании температурной зависимости темновой проводимости пленок CuInSe_2 [2] обнаружены две области с различными энергиями активации, что авторы связывают с акцепторными уровнями V_{In} или Se_i . На температурной зависимости проводимости кристаллов $p\text{-CuInSe}_2$ также обнаружены два участка с разным наклоном, что указывает на наличие по крайней мере двух типов акцепторных дефектов [3].

Авторы [4], исходя из того, что Cu обладает высокой миграционной активностью, а Se — высокой упругостью пара, считают наиболее вероятными дефекты V_{Cu} , Cu_i , V_{Se} . Этому частично противоречат данные [5,6], где показано, что главными составляющими равновесного пара над CuInSe_2 являются Se_2 и In_2Se . Авторы [7], например, считают, что отжиг CuInSe_2 в парах Se дает акцепторные дефекты V_{Cu} и Se_i и удаляет донорные дефекты Cu_i и V_{Se} . В работе [1] на основе эксперимента и анализа литературных данных показано, что «упрямые» акцепторные дефекты можно связать с V_{In} и с антиструктурными дефектами Cu_{In} , а не с V_{Cu} , как это обычно делали.

Таким образом, природа собственных дефектов в CuInSe_2 еще недостаточно изучена, однако, исходя из общих соображений, можно по-

лагать, что к донорным дефектам относятся V_{Se} , Cu_i , In_{Cu} и $\ddot{C}u_{Cu}$, а к акцепторным — V_{Cu} , V_{In} , Cu_{In} и Se_i .

В аспекте образования собственных дефектов решетки рассмотрим два варианта технологии выращивания кристаллов и пленок $CuInSe_2$. Первый вариант — избыточная концентрация катионов, что адекватно дефициту аниона (Se); второй вариант — избыток Se.

Как было показано в [8], кривая ликвидуса разрезов $CuInSe_2 - Cu$, $CuInSe_2 - In$ и $CuInSe_2 - \langle Cu - In \rangle$ интенсивно понижается при увеличении концентрации металлов. Это открывает пути к использованию для выращивания монокристаллов $CuInSe_2$ метода движущегося растворителя. Используя данные [8], можно определить минимальную температуру кристаллизации и химический состав, при котором отсутствует расслаивание.

Метод движущегося растворителя представляет интерес, так как, по данным [8], $CuInSe_2$ плавится инконгруэнтно, причем максимальная $T_{пл} = 1005^\circ C$ имеет место при ~ 55 мол. % In_2Se_3 . Кроме того, в $CuInSe_2$ происходят фазовые переходы при 810 и $665^\circ C$ [9,10]. Фазовая диаграмма разреза $Cu_2Se - In_2Se_3$, по данным [4], относится к типу «А», т.е. к случаю, когда соединение $A^1B^3C_2^6$ имеет близкий к конгруэнтному характер плавления, но кристаллизуется сначала в структуре сфалерита, которая только при более низких температурах упорядочивается в структуру халькопирита. Область гомогенности сфалеритной фазы значительно шире области гомогенности халькопиритной фазы. Поэтому обычные методы, основанные на кристаллизации стехиометрического расплава, для выращивания совершенных кристаллов $CuInSe_2$ малопригодны.

Как было показано в [8], проекция изотермы ликвидуса, например, при $700^\circ C$ выходит из области расслаивания расплава системы $Cu - In - Se$ в однофазную область. Следовательно, возможна перекристаллизация $CuInSe_2$, например, при $700^\circ C$ через зону «Cu-In». Применяв метод движущегося металлического растворителя при разных температурах, мы получили монокристаллические слитки $CuInSe_2$.

Из слитков вырезались монокристаллические пластины без трещин, имеющие площадь более 1 см^2 . На полученных монокристаллах исследовались электрофизические свойства, кристаллическая структура, а также химический состав при помощи рентгеновского микроанализа. Типичные параметры монокристаллов $CuInSe_2$, полученных по вышеупомянутой методике, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства монокристаллов $CuInSe_2$, полученных с избытком катионов при различных температурах

$T_{хол}$, $^\circ C$	n , см^{-3}	μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Структура		Состав, ат. %		
			a , Å	c , Å	Cu	In	S
650	$5 \cdot 10^{16}$	400	5.784(2)	11.624(0)	25 ± 0.5	25 ± 0.5	50.5
680	$4.5 \cdot 10^{16}$	400	5.784(1)	11.623(3)	25 ± 0.5	25 ± 0.5	50.5
700	$7 \cdot 10^{16}$	410	5.784(1)	11.623(3)	25 ± 0.5	25 ± 0.5	50.5
830	$> 10^{18}$	< 1	5.784(4)	11.623(0)	26 ± 0.5	24 ± 0.5	50.5
Закалка							

Как видно из табл. 1, кристаллы CuInSe_2 , полученные в интервале температур кристаллизации $650\text{--}700^\circ\text{C}$, имеют практически одинаковые свойства, а гипотетический структурный переход при 665°C проявляется лишь в незначительном изменении тетрагонального сжатия решетки. В то же время структурный переход «сфалерит $\xrightarrow{810^\circ}$ халькопирит» проявляет себя очень сильно. Хотя при закалке в воду структура сфалерита успевает перейти в халькопирит, электрические свойства кристаллов резко изменяются. Химический состав сдвигается в сторону больших концентраций Cu_2Se в пределах области гомогенности сфалерита, концентрация электронов резко увеличивается, а их подвижность падает, что позволяет предположить, что избыточная медь внедряется в междоузлия (Cu_i).

Таким образом, методом движущегося металлического растворителя («Cu–In») при температурах ниже точки структурного перехода (810°C) могут быть получены монокристаллы CuInSe_2 , обладающие электронным типом проводимости, что в условиях относительного дефицита Se, вероятно, обусловлено образованием донорных дефектов V_{Se} .

Рассмотрим теперь свойства кристаллов CuInSe_2 , полученных в условиях избыточной концентрации Se. Как было показано в работе [11], на разрезе $\text{CuInSe}_2\text{--Se}$ имеет место метатектическое равновесие $\delta + \text{Ж} = \gamma$ (при 760°C). Система $\text{CuInSe}_2\text{--Se}$ при составе $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ попадает на разрез $\text{CuSe--In}_2\text{Se}_3$, который, однако, не является квазибинарным. Тем не менее существование областей твердых растворов на разрезе $\text{CuInSe}_2\text{--Se}$ позволяет предположить, что растворение Se в CuInSe_2 помимо образования акцепторных дефектов Se_i будет сопровождаться образованием донорных дефектов Cu_{Cu} (в обозначении Крегера), иными словами, появлением двухвалентных ионов меди.

Методика отжига CuInSe_2 в парах Se описана в ряде работ [5,9,12–14] и др. Установлено, что скорость диффузии Se в CuInSe_2 очень большая ($D \approx 10^{-5}$ см/с). При таких скоростях диффузии конверсия электронного типа проводимости в дырочный в небольших кристаллах происходит за считанные минуты.

Как было показано в работе [6], равновесная газовая фаза над CuInSe_2 состоит в основном из Se и In_2Se . Рассчитав по данным упомянутых авторов равновесную упругость пара Se над CuInSe_2 при температурах кристалла $500, 650$ и 700°C , можно показать, что эта упругость соответствует давлению пара над элементарным селеном, находящимся примерно при температурах $27, 87$ и 111°C . Можно показать также, что упругость пара In_2Se над CuInSe_2 , например, при 500°C превосходит упругость пара Se, что в условиях значительных температурных градиентов может приводить к конденсации In_2Se .

Нами более детально было исследовано изменение электрофизических свойств CuInSe_2 в зависимости от параметров его отжига в парах Se и In_2Se . Отжиги проводились в двухтемпературной печи, позволяющей задавать T_{CuInSe_2} и температуру вещества (холодная зона), создающего газовую фазу (T_{Se} и $T_{\text{In}_2\text{Se}}$).

Как видно из табл. 2, при $T_{\text{CuInSe}_2} = 600^\circ\text{C}$ и сравнительно высоком давлении пара Se длительные выдержки приводят в конечном счете к разрушению кристалла (образцы № 2, 3). Химическое взаимодействие

Влияние отжига в парах Se и In_2Se на свойства CuInSe_2

Но- мер обра- зца	T_{CuInSe_2} , °C	T_{Se} , °C	τ , ч	Тип про- води- мости	Концен- трация носителей, см^{-3}	Подвиж- ность носителей, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Примечание
1	-	-	0	<i>n</i>	10^{17}	300	Исходный кристалл
2	600	590	350	<i>p</i>	$5 \cdot 10^{18}$	45	Химическое взаимодействие с поверхностью
3	600	470	300	<i>p</i>	$3.5 \cdot 10^{17}$	27	
4	600	550	20	<i>p</i>	$0 \cdot 10^{18}$	27	
5	600	450	20	<i>p</i>	$2 \cdot 10^{18}$	40	Слабая зависимость $p = f(T_{\text{Se}})$
6	600	325	20	<i>p</i>	$1.5 \cdot 10^{18}$	50	
7	600	180	20	<i>p</i>	$1 \cdot 10^{18}$	40	
8	500	200	20	<i>p</i>	$6.5 \cdot 10^{18}$	35	
9	500	150	20	<i>p</i>	$7 \cdot 10^{16}$	30	Сильная зависимость $p = f(T_{\text{Se}})$
10	500	150	10	<i>p</i>	$1.4 \cdot 10^{16}$	22	
11	500	150	1	<i>p</i>	$1.7 \cdot 10^{15}$	170	
12	500	80	20	<i>p</i>	$3.2 \cdot 10^{15}$	30	
13	650	130	20	<i>p</i>	$1.3 \cdot 10^{17}$	40	Поверхность образца разъедена
14	700	130	20	<i>p</i>	$1 \cdot 10^{16}$	35	
	T_{CuInSe_2}	$T_{\text{In}_2\text{Se}}$					
15	-	-	0	<i>n</i>	$7 \cdot 10^{16}$	250	Исходный кристалл
16	500	480	20	<i>n</i>	$1.7 \cdot 10^{17}$	450	Травления нет
17	500	145	20	<i>n</i>	$1.7 \cdot 10^{17}$	600	

CuInSe_2 с Se приводит к образованию γ -фазы на разрезе CuInSe_2 -Se [11], иными словами, к появлению двухвалентных ионов меди. При уменьшении времени отжига и более низких давлениях пара Se, но значительно превосходящих равновесное, кристаллы не содержат визуальных следов разрушения и имеют высокую концентрацию дырок, слабо зависящую от давления Se (образцы № 4-7). Получить резкую зависимость равновесной концентрации дырок от давления пара Se удалось только при давлениях Se, близких к равновесному (образцы № 8-12).

При этом просматривается и динамика изменения свойств кристаллов во времени: в образцах № 9-11 концентрация дырок при увеличении времени отжига от 1 до 20 ч возрастает в 30 раз. Повышение температуры кристалла при близких к равновесным давлениях Se опять приводит к медленному разрушению поверхности кристалла, видимо, обусловленному заметным «выбросом» In_2Se для создания равновесной газовой фазы (образцы № 13, 14). Отжиг CuInSe_2 в присутствии In_2Se не нарушает зеркальной поверхности кристаллов, но и не сопровождается

конверсией типа проводимости в дырочный (образцы № 16,17). Напротив, концентрация свободных электронов даже несколько возрастает, что характерно для случая «избыток катионов».

Итак, установлены параметры отжига, позволяющие получать кристаллы CuInSe_2 с заданной концентрацией дырок в диапазоне $p = 1.7 \cdot 10^{15} \div 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Полученные данные могут быть использованы для выращивания монокристаллических подложек CuInSe_2 с заданным типом проводимости и создания на их основе гомодиодов.

Авторы выражают благодарность Т.Б.Поповой и О.В.Корняковой за выполнение микрорентгеновского анализа.

Список литературы

- [1] Von Bardeleben H.J. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56(2). P. 321.
- [2] Trykozko, Bacewicz R., Filipowicz J. // Solar Cells. 1986. V. 16. P. 351-356.
- [3] Арутюнян В.М., Димаксян М.Л., Маргарян А.Л., Варданян С.Х. // Неорг. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 1111.
- [4] Yamamoto N., Yokota K., Harinaka H. // J. Crystal Growth. 1990. V. 99. P. 747-751.
- [5] Migliorato P., Shay J.L., Kasper H.M., Wagner S. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 1777-1782.
- [6] Стрельченко С.С., Бондарь С.А., Молодык А.Д., Бергер Л.И., Баланевская А.Э. // Неорг. материалы: 1969. Т. 5. № 3. С. 593.
- [7] Tell B., Shay J.L., Kasper H.M. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2469-2470.
- [8] Fearheiley M.L. // Solar Cells. 1986. V. 16. P. 91-100.
- [9] Bachmann K.J., Fearheiley M., Shing Y.H., Tran N. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 407-409.
- [10] Becker K.D., Sigurd Wagner // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 5240-5949.
- [11] Конешова Т.И., Бабицына А.А., Калинин В.Т. // Неорг. материалы. 1982. Т. 18. № 9. С. 1483.
- [12] Parkers J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J. // J. Cryst. Growth. 1973. V. 20. P. 315-318.
- [13] Kazmerski L.L., Shich C.C. // Thin Solid Films. 1977. V. 41. P. 35-41.
- [14] Migliorato P., Tell B., Shay J.L., Kasper H.M. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. P. 227-228.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
2 ноября 1993.