

Молекулярно-статическая модель кристалла CuInSe_2 : энергетические свойства некоторых структурных дефектов

© А.Н. Вараксин^{*,**}, А.В. Постников^{***}, А.Б. Соболев^{**}, М.В. Якушев^{****}, Р.Д. Томлинсон^{****}

*Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

**Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург, Россия

***Universität Osnabrück, FB Physik, 49069 Osnabrück, Deutschland

****University of Salford, Physics Department, Salford M5 4WT, UK

E-mail: varaksin@ecko.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 1999 г.)

В окончательной редакции 21 февраля 2000 г.)

Построена молекулярно-статическая модель кристалла CuInSe_2 и рассчитаны энергии образования изолированных дефектов. Анализ взаимодействия между дефектами показывает, что при высоких концентрациях дефектов (более 1%) энергии взаимодействия между дефектами могут существенно превышать значения, получаемые в приближении сплошной среды. Отмечено, что в квантово-химических расчетах, использующих модель суперячеек (периодический дефект), роль взаимодействия между дефектами существенно недооценивается.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант N 96-0634) и РФФИ (грант № 98-03-33195 а).

CuInSe_2 (CIS) является одним из наиболее перспективных материалов для поглощающего слоя солнечных батарей [1]. По таким параметрам как эффективность и радиационная стойкость этот материал является лидирующим среди тонкопленочных преобразователей солнечной энергии. Эффективность преобразования, полученная в лабораторных условиях, достигла 18.8% [2]. В последнее время большое внимание уделяется анализу связи дефектообразования с наблюдаемыми свойствами CuInSe_2 [3–6]. Основными задачами исследований обычно являются проблемы выявления механизмов пассивации дефектов при имплантации ионов, определение происхождения радиационной стойкости кристаллов CuInSe_2 и др. Необходимым этапом решения этих задач является определение энергий образования E_f и взаимодействия E_{int} основных дефектов. Знание этих энергий позволяет определить концентрацию дефектов в исходном кристалле (если известны условия выращивания кристалла); величины E_f и E_{int} определяют также состояние кристалла в результате перераспределения дефектов, например, при термическом отжиге после облучения.

1. Молекулярно-статическая квазионная модель кристалла CuInSe_2

Молекулярно-статическая модель кристалла CuInSe_2 основана на концепции парных ион-ионных взаимодействий (потенциалов). Кристалл CuInSe_2 является полупроводником; поэтому описание его свойств на основе ионных потенциалов является приближенным. Степень приближенности оказывается разной для различных

свойств кристалла. Как показано в ряде работ, квазионная модель может применяться для оценки величин энергий образования и взаимодействия дефектов в полупроводниковых материалах [7].

Парный потенциал конструируется из кулоновской и короткодействующей составляющих. Кулоновская часть определяется зарядами ионов, которые мы выбрали равными +1 для иона меди, +3 для иона индия и –2 для иона селена (в единицах заряда электрона). Такие величины зарядов находят определенное теоретическое и экспериментальное подтверждения [8].

При наличии соглашения о величине зарядов ионов построение молекулярно-статической модели сводится к определению параметров короткодействующей части Φ_{sh} парного потенциала, представляемого обычно в виде Борна–Майера–Ван-дер-Ваальса

$$\Phi_{\text{sh}}(r) = B \exp(-r/r_0) - C/r^6.$$

Для кристалла CuInSe_2 искомые параметры B , r_0 и C должны обеспечивать:

- воспроизведение структуры идеального кристалла (координат ионов в элементарной ячейке);
- нулевое давление в кристалле (или минимум полной энергии кристалла при данных размерах элементарной ячейки);
- воспроизведение экспериментальных значений модуля всестороннего сжатия и диэлектрических постоянных кристалла;
- воспроизведение изменений полной энергии кристалла при изменении параметра Δ (смещение ионов селена из положения симметрии), полученных полнопотенциальным зонным методом ЛМТО (LMTO — Linear Combination of Muffin-Tin Orbitals); использован вариант метода, приведенный в [9].

Таблица 1. Параметры короткодействующей части парного потенциала

| Пары ионов | B, eV | $r_0, \text{Å}$ | $C, \text{eV} \cdot \text{Å}^6$ |
|------------|--------------------|-----------------|---------------------------------|
| Se–Se | 0.0 | 0.0 | 341.0 |
| Se–Cu | $1.078 \cdot 10^4$ | 0.220 | 0.0 |
| Se–In | $1.848 \cdot 10^3$ | 0.390 | 0.0 |

При параметризации молекулярно-статической модели потенциалы взаимодействия между катионами (Cu–Cu, Cu–In, In–In) полагались равными нулю вследствие большого расстояния между ними (гораздо большего, чем между разноименными ионами Se–Cu и Se–In), а также резкого убывания этих потенциалов с увеличением расстояния между ионами (гораздо более резкого чем для Se–Cu и Se–In). Ван-дер-Ваальсовская часть потенциала взаимодействия Se–Se была взята из работы [10], выполненной для кристалла ZnSe. Таким образом, была выполнена подгонка потенциалов Se–Se, Se–Cu и Se–In под требования, сформулированные выше. Результаты приведены в табл. 1.

Данные параметры парных потенциалов обеспечивают устойчивость структуры идеального кристалла, удовлетворяют условию нулевого давления, дают значение модуля всестороннего сжатия $G = 0.69 \cdot 10^{12} \text{ erg/cm}^3$, близкое к экспериментальному ($G = 0.71 \cdot 10^{12} \text{ erg/cm}^3$ [3]), и позволяют воспроизвести в молекулярно-статическом расчете данные ЛМТО с хорошей точностью (ошибка менее 2% для всех значений параметра Δ).

Для воспроизведения диэлектрических свойств кристалла использовалась оболочечная модель иона Дика–Оверхаузера. При использовании оболочечных параметров иона селена, полученных Хардингом [10] для кристалла ZnSe (заряд оболочки равен $q^s = -3.0$, константа связи “ядро–оболочка” равна $K_{sc} = 11.3 \text{ eV/Å}^2$), имеем для диэлектрических постоянных: $\epsilon_0 = 8.6$; $\epsilon_\infty = 4.6$.

Не составляет труда, варьируя оболочечными параметрами иона индия (ионы меди обычно считают неполяризуемыми), воспроизвести в расчетах экспериментальные значения ϵ_0 порядка 13.6 и ϵ_∞ порядка 8. Например, при заряде оболочки иона индия, равном $q^s = -1.0$, и константе связи “ядро–оболочка”, равной 45.0 eV/Å^2 , имеем $\epsilon_0 = 16.1$; $\epsilon_\infty = 8.0$.

Оказалось, однако, что любые оболочечные параметры иона индия, воспроизводящие экспериментальные значения диэлектрических постоянных, приводят к “поляризационной катастрофе” — ядра ионов индия “отрываются” от оболочек, когда в кристалле образуется заряженный дефект, например вакансии. Таким образом, в предлагаемой модели ионы меди и индия считаются неполяризуемыми; при этом значения диэлектрических постоянных оказываются заниженными, а расчетные значения энергий образования дефектов — завышенными.

2. Энергии образования изолированных дефектов

С использованием параметров табл. 1 были проведены расчеты энергий образования изолированных (одиночных) структурных дефектов в CuInSe_2 (табл. 2). Рассмотрены такие традиционные дефекты, как вакансии и дефекты Френкеля, а также антиузельный дефект In–Cu (ионы индия и меди поменялись местами, расстояние между ними равно бесконечности) и предложенный в [4–5] дефект $2V(\text{Cu}) + \text{In}(\text{Cu})$, представляющий компактную группу из двух вакансий меди и иона индия в узле меди. Термином “Cu–Френкелевская пара” в табл. 2 обозначен комплекс “вакансия меди и междоузельный ион меди”, находящиеся на расстоянии вторых соседей (на расстоянии ближайших соседей френкелевская пара неустойчива и аннигилирует), термином “(In–Cu)-антиузельная пара” обозначен антиузельный дефект (In–Cu) на ближайшем расстоянии между In и Cu. За счет взаимодействия между компонентами дефектного комплекса энергия образования Cu–френкелевской пары существенно ниже, чем энергия образования Cu–дефекта Френкеля (то же самое — для In–Cu–антиузельной пары).

Сравнение данных наших расчетов, выполненных методом молекулярной статики (Mott–Littleton approach) по программе MOLSTAT [12], с расчетами Неймана [11], выполненными в двузонной диэлектрической модели кристалла, показывает неплохое совпадение для дефектов с низкой энергией образования, которыми являются вакансии меди и (In–Cu)-антиузельный дефект. Неожиданно высокой в схеме [11] оказывается энергия образования дефекта Френкеля в медной подрешетке.

Отметим отрицательную величину энергии образования дефекта $2V(\text{Cu}) + \text{In}(\text{Cu})$, полученную методом молекулярной статики (MC). В методе MC это энер-

Таблица 2. Энергии образования изолированных дефектов в CuInSe_2

| Дефект | Энергия образования, eV | | |
|--|-------------------------|-------------|------------|
| | Наши расчеты | Данные [11] | Данные [5] |
| Вакансия Cu | 2.3 | 2.9 | 0.63 |
| Вакансия Se | 4.6 | 2.6 | – |
| Вакансия In | 7.4 | 2.8 | 4.29 |
| Cu-дефект Френкеля | 3.1 | 7.3* | 2.67* |
| Se-дефект Френкеля | 10.1 | 25.0* | – |
| In-дефект Френкеля | 10.9 | 11.9* | – |
| (In–Cu)-антиузельный дефект | 3.6 | 2.9* | 4.26* |
| $2V(\text{Cu}) + \text{In}(\text{Cu})$ | –9.63 | – | – |
| Cu-френкелевская пара | 1.24 | – | – |
| (In–Cu)-антиузельная пара | 0.25 | – | – |

* Данные значения получены путем суммирования приведенных в [11] и [5] энергий образования компонент, составляющих этот дефект.

Таблица 3. Изменение энергии образования (eV) дефектных комплексов в CuInSe_2 при изменении числа ионов в расчетной ячейке N

| Число ионов РЭЯ N | Cu-френкелевская пара | | $2V(\text{Cu})+\text{In}(\text{Cu})$ | | $(\text{In}-\text{Cu})$ -антиузельная пара | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| | Метод МС | Формула Кулона (1) | Метод МС | Формула Кулона (1) | Метод МС | Формула Кулона (1) |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 16 | +0.36 | -0.0476 | +1.04 | -0.0884 | +0.01 | -0.1670 |
| 32 | +0.04 | -0.0213 | +0.13 | -0.0531 | +0.04 | -0.0562 |
| 64 | +0.07 | -0.0315 | +0.07 | -0.0330 | +0.02 | -0.0239 |
| 128 | -0.06 | -0.0142 | -0.06 | -0.0122 | -0.02 | -0.0048 |

гия, необходимая для удаления трех ионов меди на бесконечность, и выигрыш в энергии при размещении трехвалентного иона индия в узле меди. В реальности энергия образования такого дефекта должна включать также энергию ионизации атома индия до трехвалентного иона, которая не может быть рассчитана методом МС. Таким образом, приведенное в табл. 2 значение энергии образования дефекта $2V(\text{Cu})+\text{In}(\text{Cu})$ является условным и будет использовано лишь для оценки взаимодействия между дефектами (см. далее).

Представляет интерес сравнение энергий образования дефектов, рассчитанных в молекулярно-статической модели, с данными квантово-химических расчетов [4–6]. Хорошее совпадение имеет место для электрически нейтральных дефектных комплексов (Cu-дефект Френкеля, In–Cu-антиузельный дефект); для заряженных дефектов (вакансии меди и индия) количественного совпадения нет, однако квантово-химические расчеты подтверждают значительно большую энергию образования вакансии индия по сравнению с вакансией меди (например, в модели [11] энергии образования всех вакансий примерно равны).

Табл. 2 дает ответ на вопрос о доминирующем типе дефектов в кристалле CuInSe_2 : по нашим данным, основным дефектом при термическом разупорядочении должна быть $(\text{In}-\text{Cu})$ -антиузельная пара, обладающая наименьшей энергией образования и не нарушающая стехиометрию кристалла; другим дефектом с низкой энергией образования, по данным [4,5], может быть комплекс $2V(\text{Cu})+\text{In}(\text{Cu})$, который, однако, нарушает стехиометрию кристалла (абсолютная величина энергии образования данного дефекта не может быть рассчитана методом МС (см. выше)).

На основании данных результатов выполненную параметризацию молекулярно-статической модели можно считать успешной. Применим ее для решения задачи о взаимодействии между дефектами в CuInSe_2 .

3. Взаимодействие между дефектами

Для оценки взаимодействия между дефектами в методе молекулярной статистики использовалась модель периодического дефекта, когда один дефект помещается в расширенную элементарную ячейку (РЭЯ), содержащую

N ионов решетки, и периодически транслируется в пространстве. Расчеты проведены для $N = 16, 32, 64$ и 128 ионов. При больших N такие расчеты возможны в настоящее время, по-видимому, только методом молекулярной статистики.

Поскольку в методе молекулярной статистики РЭЯ должна быть электронейтральна, расчеты проведены для трех дефектов: Cu-френкелевская пара, $2V(\text{Cu})+\text{In}(\text{Cu})$ - и $(\text{In}-\text{Cu})$ -антиузельная пара. В табл. 3 приведены результаты расчета энергий взаимодействия между дефектами, расположенными в различных РЭЯ, т.е. изменения энергий образования дефектов при изменении N . При $N \rightarrow \infty$ энергия взаимодействия между дефектными комплексами стремится к нулю, а энергия образования дефектного комплекса, рассчитанная в модели периодического дефекта, стремится к энергии образования изолированного дефекта (см. табл. 2).

В колонках 2, 4 и 6 табл. 3 представлены энергии взаимодействия между периодически повторенными дефектами, рассчитанные по формуле (1) в приближении сплошной среды

$$E_{\text{int}} = \sum_{ij} Q_i Q_j / \epsilon_0 R_{ij}, \quad (1)$$

где Q_i, Q_j — заряды компонентов дефектного комплекса, $\epsilon_0 = 13.6$ — статическая диэлектрическая постоянная CuInSe_2 , R_{ij} — расстояния между компонентами дефектного комплекса в различных расчетных ячейках. Поскольку все дефекты представляют собой нейтральные комплексы, энергия взаимодействия между ними мала (не превосходит 0.17 eV); отрицательные значения E_{int} (1) указывают на то, что в приближении сплошной среды энергия образования периодического дефекта меньше, чем энергия образования изолированного дефекта.

Расчет тех же энергий методом молекулярной статистики (колонки 1, 3 и 5 табл. 3) с точным микроскопическим учетом всех взаимодействий дает иной результат: вследствие перекрытия полей деформации соседних дефектов энергия их взаимодействия оказывается положительной и достаточно значимой по сравнению с энергией образования изолированного дефекта. Так, для Cu-френкелевской пары при $N = 16$ (минимальный размер РЭЯ) энергия взаимодействия $E_{\text{int}} = +0.36$ eV не является пренебрежимо малой по сравнению с энергией

образования изолированного дефекта (1.24 eV). Только для очень большой расчетной ячейки ($N = 128$ ионов) энергия взаимодействия, рассчитанная методом МС, оказывается отрицательной и близкой к величине, определяемой формулой (1). Примерно такая же ситуация имеет место для дефекта $2V(\text{Cu})+\text{In}(\text{Cu})$, только увеличение энергии образования при сближении дефектов еще больше (+1.04 eV при $N = 16$, см. колонку 3 табл. 3).

Совсем по-другому ведет себя (In–Cu)-антиузельная пара. Уже из данных табл. 2, где приведены энергии образования изолированных дефектов, можно было отметить резкое (на 3.35 eV) падение энергии образования при переходе от (In–Cu)-антиузельного дефекта ($E_f = 3.60$ eV) к (In–Cu)-антиузельной паре ($E_f = 0.25$ eV). Для сравнения изменение энергии при переходе от Cu-френкелевского дефекта к Cu-френкелевской паре составляет всего 1.86 eV (от $E_f = 3.10$ до 1.24 eV). В принципе понятна физическая причина такого различия: для френкелевской пары компоненты пары однократно заряжены на фоне идеальной решетки, а в случае антиузельной пары — двукратно; кроме того, для антиузельной пары расстояние между компонентами пары существенно меньше, чем для френкелевской пары. Следовательно, взаимодействие "внутри" (In–Cu)-антиузельной пары существенно больше, чем у Cu-френкелевской пары, что и объясняет столь низкую энергию образования (In–Cu)-антиузельной пары.

Из табл. 3 следует также необычное поведение (In–Cu)-антиузельной пары при образовании периодического дефекта. Например, при минимальном размере расчетной ячейки $N = 16$, т.е. при максимальном перекрытии полей деформации соседних дефектов энергия образования данного дефекта увеличивается всего на 0.01 eV; для сравнения аналогичное увеличение энергии составляет 0.36 eV для Cu-френкелевской пары и 1.04 eV для дефекта $2V(\text{Cu})+\text{In}(\text{Cu})$. Также невелико изменение энергии образования (In–Cu)-антиузельной пары при других N (колонка 5 табл. 3).

По данным табл. 3 можно сделать вывод, что взаимодействие между рассмотренными дефектами не способствует образованию дефектов с концентрацией выше 1% (один дефект на расчетную ячейку из 100 ионов), поскольку при $N < 100$ энергия взаимодействия между дефектами становится положительной и возрастает с увеличением концентрации дефектов.

Полученные в данном разделе результаты позволяют также сделать следующие замечания по поводу квантово-химических расчетов свойств дефектов в CuInSe_2 . В квантово-химических подходах [4–6] расчеты проводятся для ячейки фиксированного размера, что не позволяет оценить вклад взаимодействия в энергию образования дефектов. Более того, вычислительные сложности квантово-химических методов позволяют рассматривать ячейки достаточно малых размеров (для кристалла CuInSe_2 , как правило, 32 иона в модели с периодическими граничными условиями [4–6]), а взаимодействие между дефектами можно оценить, только изменяя расстояния между ними (например, путем изменения раз-

мера ячейки), желательного в широких пределах. Обычно в квантово-химических подходах для оценки энергии взаимодействия E_{int} используется формула Кулона (1), на основании чего энергия E_{int} считается малой. Наши результаты показывают, что это не всегда так: если расчетная ячейка мала, эффекты взаимодействия могут быть велики и сильно варьироваться при переходе от одного типа дефектов к другому.

Таким образом, в работе построена молекулярно-статическая квазиинициальная модель кристалла CuInSe_2 . Расчеты энергий образования изолированных дефектов, выполненных в рамках этой модели, и их сравнение с данными других авторов (с данными расчетов другими методами) показывают обоснованность построенной модели.

Модель использована для анализа взаимодействия между дефектами в CuInSe_2 . Результаты показывают, что при концентрациях дефектов более 1% энергии взаимодействия между дефектами становятся положительными и могут существенно превышать значения, получаемые в приближении сплошной среды. Отмечается, что авторы квантово-химических расчетов свойств дефектов в кристаллах (наиболее корректных на сегодня) существенно недооценивают роль взаимодействия между дефектами. Результаты данной работы показывают, что возможен симбиоз квантово-химических и молекулярно-статических моделей, при котором некоторые квантово-химические результаты (например, данные об изменении энергии кристалла при изменении геометрии решетки) используются для параметризации молекулярно-статической модели; затем эта модель может быть использована для расчета таких свойств дефектов, которые недоступны пока квантово-химическим методам (например, для расчета энергий взаимодействия между дефектами при различных концентрациях дефектов).

Список литературы

- [1] U. Rau, H.W. Schock. Applied Physics A—Materials Science & Processing **69**, 2, 131 (1999).
- [2] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Nuofi. Prog. Photovoltaics **7**, 311 (1999).
- [3] A. Rockett, R.W. Birkmire. J. Appl. Phys. **70**, 7, R81 (1991).
- [4] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger. Phys. Rev. Lett. **78**, 21, 4059 (1997).
- [5] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger. Phys. Rev. **B57**, 16, 9642 (1998).
- [6] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Proc. 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Salford, UK (1997). P. 37.
- [7] C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham. J. Phys. C.: Solid State Phys. **16**, 22, 4321 (1983).
- [8] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. **B28**, 10, 5822 (1983).
- [9] A.V. Postnikov, T. Neumann, G. Borstel, M. Methfessel. Phys. Rev. **B48**, 9, 5910 (1993).
- [10] J.H. Harding. J. Phys. C.: Solid State Phys. **14**, 20, 5049 (1981).
- [11] H. Neumann. Cryst. Res. Technol. **18**, 901 (1983).
- [12] Ю.Н. Колмогоров, А.Н. Вараксин. ЖСХ **32**, 4, 162 (1991).