

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПЛЁНОК ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Cu–In–Se

С.Н. Григоров, А.В. Таран

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

E-mail: ataran@kpi.kharkov.ua

На поверхности (001) кристаллов KCl с подслоем PbS при температуре подложки 400 °С выращены эпитаксиальные пленки β -CIS. В пленках обнаружены зоны существования β -CIS и β - + γ -CIS, соответствующих псевдобинарной диаграмме состояния $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. В кристалликах β -CIS установлены микродвойники по плоскостям (112) и двумерные дефекты по – (100). Двумерные дефекты образуются в результате сдвига в плоскости (001) на вектор типа $R=\frac{1}{2}[110]$. Это приводит к образованию антифазных границ по плоскостям (100) и (010) и дефектов упаковки по (001).

ВВЕДЕНИЕ

Тройные полупроводниковые соединения на базе CuInSe_2 (α -CIS) представляют большой интерес для производства солнечных элементов, а также других оптоэлектронных устройств [1,2]. Их применение в данных областях предъявляет особые требования к качеству структуры получаемых тройных соединений. Обычно синтез крупнокристаллических полупроводниковых пленок CuInSe_2 осуществляют при достаточно высокой температуре подложки (600...650 °С). В последние годы в связи с созданием солнечных элементов на гибких полиамидных подложках возникла необходимость в разработке методов изготовления пленок α -CIS с совершенной структурой при сравнительно низких температурах подложки (< 450 °С).

Известно, что существуют только две равновесные кристаллические модификации CuInSe_2 : фаза халькопирита (α -CIS), существующая при низкой температуре, и высокотемпературная фаза сфалерита (δ -CIS) [3]. При отклонении состава соединения CuInSe_2 от стехиометрического в направлении увеличения концентрации индия образуется фаза, именуемая β -CIS. Она имеет широкую область растворимости и характеризуется такой же халькопиритной структурой (практически с такими же параметрами решетки), что и α -CIS. Ее отличительной особенностью является наличие упорядоченных вакансий в подрешетке меди. До сих пор нет единого мнения о существовании стабильных фаз и их кристаллической структуре в интервале концентраций, соответствующем β -фазе. Высказываются предположения о наличии либо отдельных нестехиометрических фаз с широкой областью растворимости, либо об образовании пакетов из упорядоченных фаз с относительно узким интервалом стабильности. К данному интервалу концентраций относят шесть соединений с химическим составом: $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, $\text{Cu}_8\text{In}_{18}\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_7\text{In}_9\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_{14}\text{In}_{16,7}\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ и CuIn_3Se_5 . Обычно, именно соединение CuIn_3Se_5 с кристаллической структурой, принадлежащей группе симметрии $I4$ или $I42m$, соотносят с β -CIS. Это соединение было впервые обнаружено методом рентгеновской дифракции в [4]. Позднее в [5] для фазы CuIn_3Se_5 было предложено название Р-

халькопирит, которое исходило из названия группы симметрии – $P42c$. Методом просвечивающей электронной микроскопии была установлена фаза CuIn_3Se_5 с пространственной группой $I4$, которая получила название OVC (ordered vacancy compound) – фаза с упорядоченными вакансиями [6]. В [7] фаза CuIn_3Se_5 была получена путём внедрения упорядоченных точечных дефектов в структуру халькопирита CuInSe_2 и была названа «дефектный халькопирит».

В процессе роста плёнки возможно возникновение различных типов нестехиометрических упорядоченных структур. Например, в плёнках CuInSe_2 с избытком индия, выращенных на поверхности (001) GaAs, обнаружено сопряжение доменов фазы α -CIS с доменами метастабильной фазы со структурой типа CuAu [8]. Из вышеизложенного очевидно, что такие различные данные требуют дальнейших исследований механизма фазообразования в системе Cu–In–Se.

Целью настоящей работы явилось приготовление пленок различного состава тройной системы Cu–In–Se при температуре подложки 400 °С, исследование возможности эпитаксиального роста этих пленок и изучение их фазового состава и структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе пленки Cu–In–Se препарировались в стандартной вакуумной установке ВУП-5 при разрежении $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Трёхкомпонентные плёнки Cu–In–Se переменного состава изготавливались путем совместного осаждения из двух источников селенида индия и меди на сколы (001) кристаллов KCl, нагретых до 400 °С. Порошок In_2Se_3 чистотой 99,999 % испарялся из алундового тигля, медь чистотой 99,999 % испарялась из молибденовой лодочки. Кристаллы KCl размещались на плоской протяженной подложке на разном расстоянии от источников меди и селенида индия. Это обеспечивало вариацию состава пленок вдоль подложки.

Для выращивания эпитаксиальных пленок Cu–In–Se при температуре 400 °С на поверхность кристаллов KCl предварительно конденсировался тонкий (толщиной 2...3 нм) монокристаллический слой PbS. Сульфид свинца растет на поверхности KCl в эпитаксиальной ориентации, и пленка PbS формиру-

ется сплошной уже при очень малой толщине, меньшей 5 нм. При этом несоответствие решёток CuInSe_2 и PbS составляет всего 2,8 %. Поэтому можно ожидать, что пленки CuInSe_2 , выращиваемые на поверхности PbS , будут иметь более совершенную структуру, чем те, что растут непосредственно на поверхности KCl . Структура пленок исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено электронно-микроскопическое исследование образцов разного элементного состава. Установлено, что практически были выращены пленки только двух типов. На поверхности кристаллов, расположенных ближе к испарителю меди, сформировалась пленка с тетрагональной решеткой (рис. 1), а на поверхности кристаллов, расположенных ближе к источнику In_2Se_3 , сформировалась двухфазная пленка из кристалликов с тетрагональной и гексагональной решетками (рис. 2).

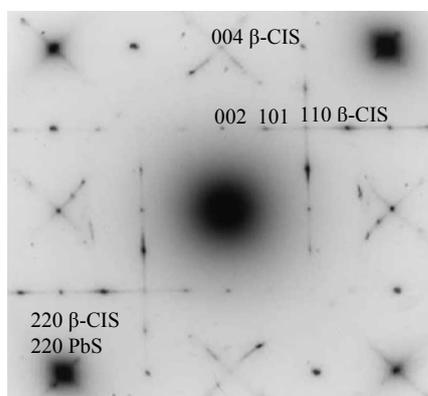


Рис. 1. Микроэлектроннограмма от пленки Cu-In-Se , выращенной на поверхности кристалла KCl с подслоем PbS при 400°C , расположенного над источником меди

Тетрагональную решетку имеют фазы α -CIS (CuInSe_2) и β -CIS (CuIn_3Se_5), а гексагональную решетку – фаза γ -CIS (CuIn_5Se_8).

Остановимся подробнее на анализе микродифракционной картины от пленки Cu-In-Se с тетрагональной решеткой (см. рис. 1). На ней помимо сильных рефлексов типа (220) и (400), принадлежащих структуре халькопирита (α -CIS), наблюдаются рефлексы типа (002) и (110). В идеальной, стехиометрической структуре халькопирита CuInSe_2 отражения типа (002) и (110) запрещены структурным фактором.

В [9,10] показано, что такие отражения разрешены для фазы β -CIS с упорядоченными вакансиями в подрешетке меди.

Геометрически правильный мотив в расположении основных рефлексов (200), (220) и (400) β -CIS и PbS указывает на то, что имеет место эпитаксиальный рост β -CIS на поверхности (001) PbS . Кристаллики β -CIS растут на поверхности (001) PbS в двух эквивалентных эпитаксиальных позициях: (001), [100] β -CIS || (001), [100] и [010] PbS . В этот мотив органично вписываются рефлексы типа (101) β -CIS, что указывает на наличие в пленке кристалликов

еще двух эквивалентных эпитаксиальных ориентаций: (010), [001] β -CIS || (001), [100] и [010] PbS . Если принимать во внимание только геометрический аспект сопряжения кристаллических решеток β -CIS и PbS , то все указанные ориентации являются эквивалентными, так как период тетрагональной решетки β -CIS вдоль оси c в два раза больше периода вдоль оси a . Поэтому отражения (200) и (004), (400) и (008) на микроэлектроннограмме (см. рис. 1) совпадают.

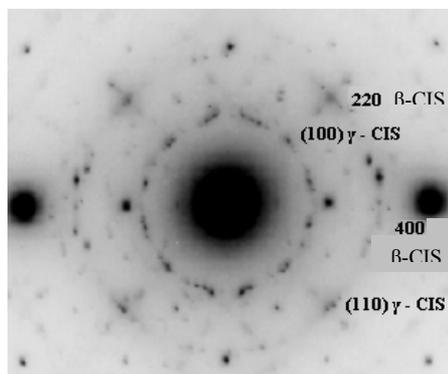


Рис. 2. Микроэлектроннограмма от пленки Cu-In-Se на KCl с подслоем PbS от кристаллов, расположенных над источником In_2Se_3

На микродифракционной картине от пленки с большим содержанием индия (см. рис. 2) в дополнение к рефлексам от кристалликов β -CIS в эпитаксиальных позициях появляются отражения типа (112) β -CIS, что свидетельствует об ухудшении эпитаксиального роста, и дифракционные кольца (100) и (110), соответствующие фазе γ -CIS с гексагональной решеткой.

Кристаллики γ -CIS растут на поверхности PbS в ориентации (001), [001] γ -CIS || (001), [001] PbS .

Отличительной особенностью микроэлектроннограммы (см. рис. 1) является наличие тяжей. Так, у рефлексов типа (200) наблюдаются тяжи, вытянутые вдоль направления [110] и $[1\bar{1}0]$. На концах тяжей располагаются слабые рефлексы, которые не принадлежат сечению обратной решетки (001). Подобные группы рефлексов, соединенных тяжами, наблюдаются также вблизи отражений (220) и (400). Объяснить происхождение таких тяжей и рефлексов можно следующим образом. Известно, что типичным дефектом тетрагональной кристаллической решетки β -CIS являются двойники по плоскостям (112). Узлы обратной решетки для этих двойников не попадают в сечение (001) обратной решетки матрицы. Но они образуют узловые плоскости, параллельные плоскости (001), причем, расстояние между этими плоскостями в три раза меньше, чем расстояние между узловыми плоскостями обратной решетки матрицы. Поэтому рефлексы от двойников и рефлексы двойной дифракции, которые расположены в плоскостях, соседних с плоскостью (001), проходящей через нулевой узел, могут появиться на дифракционной картине совместно с рефлексами от матрицы вследствие небольшого изгиба пленки. Такая ситуация наблюдалась в [11] на дифракционных картинах от монокристаллических пленок золо-

та. Появлению рефлексов от двойников в пленке β -CIS способствует также то, что она состоит из множества мелких кристалликов, находящихся в одной эпитаксиальной ориентации. В каждом кристаллике реализуются свои дифракционные условия, а в целом возникает дифракционная картина с полным набором рефлексов от двойников и экстра-рефлексов двойной дифракции.

Известно, что если кристаллики в двойниковой позиции очень тонкие, то на электронограмме они дадут длинные диффузные тяжи, перпендикулярные линии пересечения плоскости двойникования и плоскости (001). Именно такие тяжи и наблюдаются в области рефлексов (200), (220) и (400) на микроэлектронограмме (см. рис. 1). Следовательно, дифракционная картина от эпитаксиальных кристалликов β -CIS ориентации (001) указывает на то, что эти кристаллики содержат большое количество пластинок микродвойников по плоскостям (112).

Кристаллики β -CIS других ориентаций, присутствующие в пленках Cu-In-Se, также содержат микродвойники.

На рис. 3 представлен темнопольный снимок в свете рефлекса (200) и примыкающей к нему группы рефлексов.

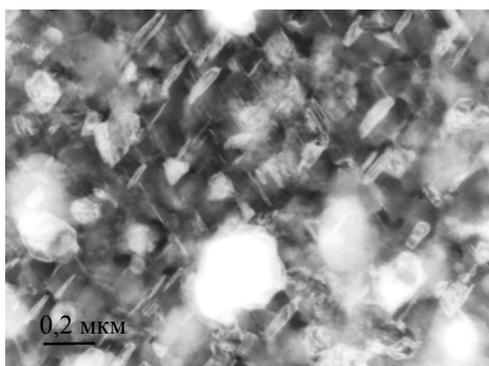


Рис. 3. Темнопольный снимок в свете рефлексов $(1\bar{1}2)$, $(1\bar{1}\bar{2})$ и (200) от кристалликов β -CIS ориентации (110) и (001) с двойниковыми прослойками

В эту группу входят рефлексы от двойников к кристалликам ориентации (001) и рефлексы $(1\bar{1}2)$ и $(1\bar{1}\bar{2})$ от кристалликов β -CIS ориентации (110), развернутых один относительно другого на 90° .

На снимке пластинки двойников в кристалликах ориентации (001) имеют трапециевидную форму (располагаются в плоскостях (112), которые наклонены к электронному пучку), а пластинки двойников в кристалликах ориентации (110) – форму иголок (параллельно электронному пучку). Большое количество микродвойников роста в структуре пленки может указывать на то, что однофазные пленки β -CIS, которые формируются при увеличении концентрации индия в пленке, наследуют структуру двухфазной пленки α -CIS+ β -CIS, в которой ультратонкие слои α -CIS с помощью двойниковых границ когерентно сопрягаются с ультратонкими кристалликами β -CIS.

На микроэлектронограмме (см. рис. 1) у рефлексов типа (110) наблюдаются крестообразные тяжи, которые идут вдоль направлений [100] и [010] кри-

сталлической решетки β -CIS. Кроме этого, рефлексы (101) дают тяжи вдоль направления [001].

Отметим, что тяжи вдоль [100] и [010] присутствуют только у рефлексов, разрешенных для кристаллической структуры β -CIS с упорядоченными вакансиями в подрешетке меди, но запрещенных для α -CIS с такой же кристаллической структурой, но без вакансий. Можно предположить, что они происходят от двумерных дефектов, принадлежащих катионной подрешетке из атомов Cu и In, но не изменяющих подрешетку из атомов Se. Природу таких двумерных дефектов можно объяснить сдвигом в плоскости (001) β -CIS с тетрагональной решеткой на вектор типа $R=\frac{1}{2}[110]$, который сохраняет координаты атомов селенового остова тетрагональной элементарной ячейки, но переводит атомы меди в положение атомов индия. Это приводит к образованию антифазных границ по плоскостям (100) и (010), которые проявляют себя на электронограмме в виде размерного эффекта дифракции – длинных тяжей вдоль направлений [100] и [010]. На электронно-микроскопическом снимке множество доменов, разделенных антифазными границами, могут создавать полосчатый контраст вдоль направлений [100] и [010]. Пример такого контраста можно наблюдать в центральной части темнопольного электронно-микроскопического снимка на рис. 4. Темнопольный снимок получен в свете рефлекса типа (110) ориентации (001) и рефлексов типа (101) от кристалликов ориентации (010), развернутых на 90° вокруг друг друга.

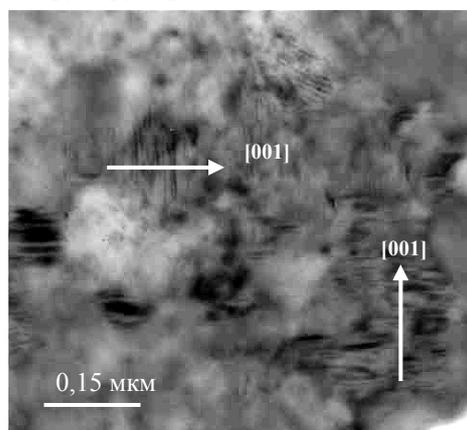


Рис. 4. Темнопольный снимок в свете рефлекса (110) от кристалликов ориентации (001) и рефлексов типа (101) от кристалликов ориентации (010), развернутых на 90° один относительно другого

Тяжи вдоль направления [001] у рефлексов типа (101) указывают на наличие плоских дефектов, перпендикулярных оси c . Это могут быть дефекты упаковки с $R=\frac{1}{2}[110]$. В протяженных областях с ориентацией (010), развернутых на 90° одна относительно другой, наблюдаются плоские дефекты, перпендикулярные оси [001] своей области (см. рис. 4).

ВЫВОДЫ

Методом одновременного термического испарения в вакууме меди и селенида индия In_2Se_3 из двух источников и конденсации их на поверхности (001) кристаллов KCl с подслоем PbS приготовлены плен-

ки тройного соединения Cu-In-Se переменного состава. В пленках обнаружены зоны существования β -CIS и β - + γ -CIS, соответствующих псевдобинарной диаграмме состояния $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$.

На поверхности (001) кристаллов KCl с подслоем PbS при температуре подложки 400 °C выращены эпитаксиальные пленки β -CIS, состоящие из кристалликов ориентаций: (001), [100] β -CIS || (001), [100] и [010] PbS и (010), [001] β -CIS || (001), [100] и [010] PbS.

В кристалликах β -CIS установлено существование пластинок микродвойников по плоскостям (112) тетрагональной решетки.

Выявлена природа двумерных дефектов, которую можно объяснить сдвигом в плоскости (001) β -CIS с тетрагональной решеткой на вектор типа $R=\frac{1}{2}[110]$, который сохраняет координаты атомов селенового остова тетрагональной элементарной ячейки, но переводит атомы меди в положение атомов индия. Это приводит к образованию антифазных границ по плоскостям (100) и (010) и дефектов упаковки по плоскостям (001).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rockett, F. Abou-Elfotouh // *Thin Solid films*. 1994, v.237, p.1-11.
2. H.W. Schock et al. // *J. Appl. Surf. Sc.* 1996, v.92, p.606-616.
3. T. Gödecke, T. Haalboom // *Zeitschrift für Metallkunde*. 2000, v. 91, p.622.
4. L.S. Palatnik and E.I. Rogacheva // *Neorgan. Mat.* 1966, v.2, p. 478.
5. W. Höhle, G. Kühn, U.-C. Boehnke // *Crystal Research and Technology*. 1988, v. 23, p.1347.
6. J. Nelson, G.S. Horner, K. Sinha, and M.H. Bode // *Appl. Phys.Lett.* 1994, v.64 (26), p. 3600.
7. T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, and T. Wada // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, v. 33, p.1251.
8. O. Hellman et al. // *J. Mater. Res.* 1996, v. 11, p.6.
9. M. Hornung et al. // *J. of Crystal Growth*. 1995, v. 154, p. 315
10. U.C. Boehnke, G. Kuhn // *J. of Materials Science*. 1987, v. 22, p. 1635,
11. P.B. Hirsch et al. // *Electron microscopy of thin crystals*. London, Butterworks, 1965.

Статья поступила в редакцию 11.02.2011 г.

ЕПІТАКСІЙНИЙ ЗРІСТ ПЛІВОК ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Cu-In-Se

С.Н. Григоров, А.В. Таран

На поверхні (001) кристалів KCl з підшаром PbS при температурі підкладки 400 °C вирощені епітаксієні плівки β -CIS. У плівках виявлені зони існування β -CIS, й β - + γ -CIS, що відповідають псевдобінарної діаграмі стану $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. У кристаліках β -CIS встановлені микродвійники по площинах (112) й двовимірні дефекти по (100). Двовимірні дефекти утворюються в результаті зрушення в площині (001) на вектор типу $R=1/2[110]$. Це приводить до утворення антифазних границь по площинах (100) й (010) та дефектів упаковки по площинах (001).

EPITAXIAL GROWTH OF TERNARY Cu-In-Se FILM SYSTEM

S.N. Grigorov, A.V. Taran

β -CIS epitaxial films were grown on (001) KCl surface with PbS sublayer at 400 °C. There were revealed the β -CIS and β - + γ -CIS zones, corresponding to $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ pseudo-binary phase diagram. β -CIS crystallites revealed microtwins on (112) planes and two-dimensional defects on (100). The nature of such two-dimensional defects can be explained as a shift in the (001) β -CIS plane by a vector $R = 1/2[110]$. As a result, an antiphase boundary appears along the (100) and (010) planes and stacking faults along (001) planes.