



البنية التركيبية والخواص الإلكترونية لبلورة ابيتاكسي أحادية من $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ومركبات
عيوب مرتبة

Structure and optoelectronic properties of single crystal epitaxial $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ and ordered defect compounds

A. Rockett, G. Berry, D. Schroeder, H.-Z. Xiao, and L. Chung Yang

الخلاصة

نمت $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ بشكل ابيتاكسي (نمو بلوري مطابق للشبكة البلورية لأرضية الترسيب) على (111) GaAs بين درجتي حرارة 550°C إلى 735°C مع $0 \leq x \leq 1$. نسبة $\text{Cu}/[\text{In}+\text{Ga}]$ ، y ، بين $y=0.3$ إلى $y=1.3$. بينت دراسة للأفلام المترسبة ان بنية العيوب المرتبة كانت متجانسة في كل الطبقات الابيتاكسي الغنية بالمجموعة III لكل محتويات Ga. الأفلام التي نمت بـ $y=0.3$ تمتلك فجوات طاقة تساوي 1.2 eV تقريبا وأعطت دليل على كلا من تلالؤ الكاثود والامتصاص الضوئي لذيل الحزم. عيوب التكدس تؤثر على كلا من معدل النمو والتلالؤ ولكن يمكن ان يتحول إلى اضطرابات في موضعه (dislocations) بالمعالجة الحرارية السريعة. اعلى قيمة لقابلية حركة الفجوات حتى الآن $>1500 \text{ cm}^2/\text{V-sec}$ وتزداد عند درجات حرارة منخفضة. تركيز الفجوات أعطى دليل على مستوى 80 meV فوق حافة حزمة التكافؤ عند تركيز يزيد عن 10^{17} cm^{-3} في كل عينات من النوع p. لوحظ أيضا ان اعتماد التركيب على المستوى عند 40 meV وتحول النوع عند 100 K تقريبا.



واحدة من المشاكل الحرجة التي تواجه الخلايا الشمسية المعتمدة على CuInSe_2 هو قلة الفهم الأساسي لـ CuInSe_2 والسبائك ذات العلاقة (بالأخص سبائك Ga)، وطبقات العيوب المرتبة والذي يعتقد انه من التمييز في محتويات المجموعة III لسطح طبقات CuInSe_2 المتعددة التبلور. هذا العمل مكمل لجهود سابقة لتحسين فهم خصائص طبقات الابيتاكسي الأحادية التبلور لـ $\text{Cu}(\text{In}_{x-1}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ على أرضيات GaAs. تصف ورقة علمية خواص وتطبيقات فيلم CuInSe_2 الرقيق في أجهزة الفوتوفولتيك يمكن ان تجدها في المرجع [1]. بحوث علمية تصف هذه القضية الحرجة في المواد والأجهزة المعتمدة على CuInSe_2 والمركبات ذات العلاقة يمكن ان نجدها في المرجع [2] والمرجع [3]. الهدف الأساسي لهذه الورقة العلمية هو دراسة تأثير عيوب سطحية وخطية ونقطية في $\text{Cu}(\text{In}_{x-1}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ على الخواص الضوئية والإلكترونية لأشباه الموصلات.

التجربة العملية

الطبقات الأحادية من بلورة $\text{Cu}(\text{In}_{x-1}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ في هذا البحث تم ترسيبها مباشرة على قطع من 2 in ابيتاكسي (001) أو Ga أو As (111) أو شرائح GaAs. عملية الترسيب اعتمدت على الانتزاع بالماجنيترون لـ Cu و Ga و In وتم ترسيب Se بالتبخير الجزيئي. تمت عملية الترسيب في حجرة مفرغة من الـ stainless steel مفرغة بضغط أساسي $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$). تفاصيل عملية الترسيب المذكورة في مراجع أخرى [4-6]. تم قطع أرضيات GaAs لقطع صغيرة، وثبتت على اسطح Mo بواسطة السليكا أو الـ In، ووضعت في نظام الترسيب. تم تنظيف حامل أرضية الترسيب بين كل عملية ترسيب. خلال تنظيف الأهداف بالانتزاع تم تغطية أرضية الترسيب بحاجز رئيسي. واستخدم حاجز إضافي لعزل مصدر Se خلال عملية التسخين. لبدأ الترسيب تم زيادة تيار الهدف لقيم مناسبة، وفتح حاجز Se، ومن ثم فتح الحاجز الرئيسي. تمت عملية الانتزاع في وجود Ar نقي (99.999%) عند ضغط 0.1-0.2 Pa (1-2 mTorr). احتوت الأهداف على Cu نقي و In نقي وكذلك أهداف من خليط Cu-Ga مثبتة على اسطح مساندة نحاسية في كل حالة. الهدفين Cu-Ga استخدمنا مع تراكيب من 20.0 و 42.5 atomic % من Ga. لا يمكن التحكم في محتوى Ga بشكل اختياري لتحديد قيم x. ولكن الانتشار الخارجي لـ Ga من الأرضية أدى



إلى تغيرات في محتوى Ga يعتمد على درجة حرارة الترسيب. تيار الانتزاع لهدف Cu أو Cu-Ga يتراوح بين 0.10 و 0.35 A، عند جهد يتراوح بين 440-510 V على التوالي. لهدف In كان التيار والجهد -0.10 A عند 410-480 V، على التوالي، وتم ضبطه بدقة للحصول على النسبة الكيميائية المطلوبة. درجة حرارة Se كانت 270°C خلال الترسيب للحصول على نسبة فيض $[Se/(Cu+In+Ga)] > 5$. معدل الترسيب كان 10 إلى 50 nm/min (من خلال التحكم بتيار الانتزاع للـ Cu و In).

نظام تلالؤ الكاثود المستخدم في هذه الدراسة هو ميكروسكوب الكتروني ماسح Ziss (SEM) واستخدم كاشف Ge مع تبريد بالهيليوم السائل في مرحلة القياسات عند درجات حرارة منخفضة (24.3 K). قياسات الامتصاص الضوئي والنفوذ والانعكاس أجريت عند درجة حرارة الغرفة باستخدام مقياس الطيف بالشعاع المزدوج Lambda Perkin Elmer. مورفولوجي السطح والتركيب تمت دراستها باستخدام SEM من النوع Hitachi S-800 مزود بنظام قياس طيف تشتت طاقة أشعة اكس EDS. عينات قياسية بتركيب معروف استخدمت لإيجاد كمي لبيانات EDS لتركيب الأفلام. واستخدمت في حالات عدم توفر العينات القياسية استخدمت تصحيحات عديدة ZAP. شكل التركيب الكيميائي تم الحصول عليه بواسطة مقياس طيف الكتلة ذو الأيونات الثانوية (SIMS) من instrument Cameca IMS 5f. دراسات التركيب المايكروني (تحليل صور حيود الإلكترونات في المجال المضيء والمجال المعتم) أجريت بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني النافذ TEM من النوع Philips EM420 and CM12. دراسات TEM عالية الدقة التحليلية أجريت باستخدام TEM من النوع Hitachi 9000 يعمل عند 300 kV. عينات مقطعية من منظور مستوي وعرضي تم تحضيرها لـ TEM بواسطة علمية ترقيق ميكانيكية لسمك 50-80 µm ثم تعرضت لشعاع أيوني لتثقيبها عند 77 K في مرحلة التبريد باستخدام أيونات Ar⁺ عند 3 kV. أجريت قياسات تأثير هول في حجرة تفرغ يمكن تبريدها بثلاجة دائرة مغلقة لدرجة حرارة 15 K ~. تم قياس درجة الحرارة باستخدام ثيرموستر مثبت على جانب العينة ويمكن التحكم به حتى ±1°C باستخدام سخان صغير. المجال المغناطيسي كان 1 Tesla. نقاط التوصيل كانت من In أو Au أو Pb. مقياس التيار ومصدر التيار يتم التحكم بهما بواسطة الكمبيوتر المستقبل للبيانات وتحليلها.

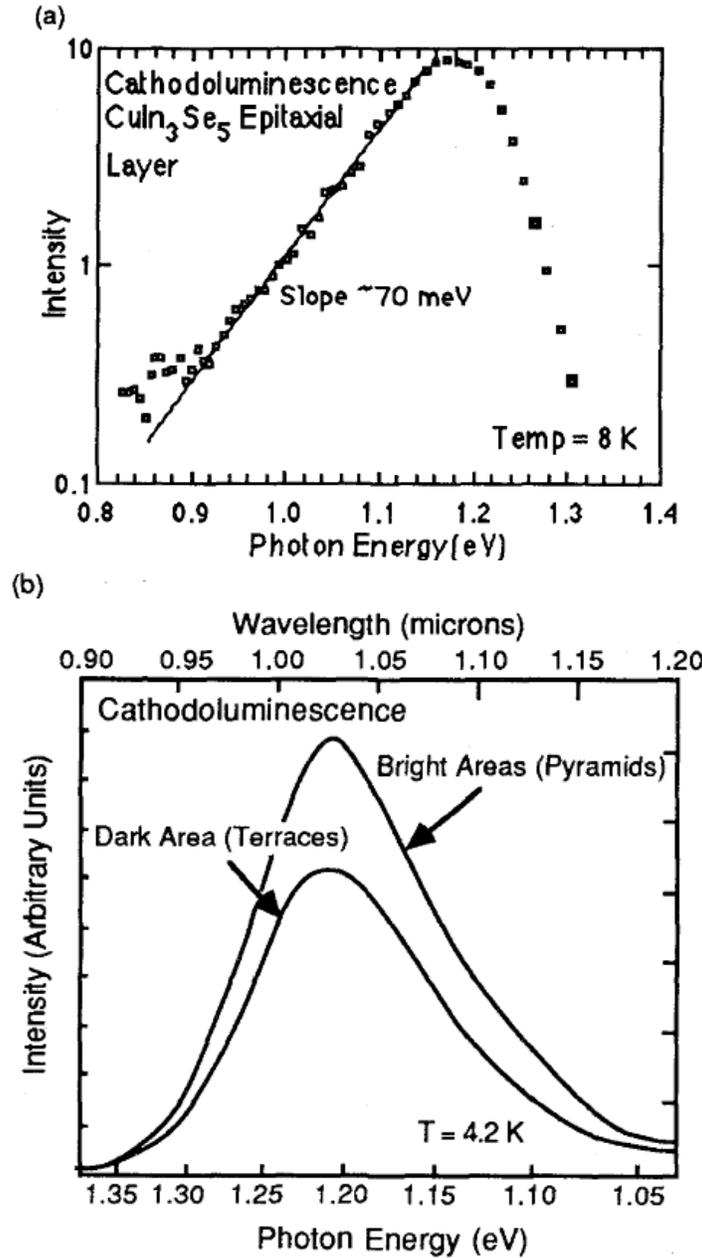


طبقات ابيتاكسي من بلورة أحادية من $\text{Cu}(\text{In}_{x-1}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ مع $x \sim 0.1, \sim 0.3, \sim 0.6, 1$ مع نسبة $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ ، y ، بمقدار 0.7 إلى 1.0 ومع $x \sim 0$ و $0.3 \leq y \leq 1.2$ تم ترسيبها على $(001) \text{GaAs}$ و $(111)_{\text{Ga}}$ و $(111)_{\text{As}}$ عند درجات حرارة من 550 إلى 735°C وبمعدل يتراوح بين 10-50 nm/min. سمك الطبقات المترسبة كان تقريبا $1 \mu\text{m}$. كل التراكيب تقع على مقربة من خط التعادل الواصل بين Cu_2Se و $(\text{group-III})_2\text{Se}_3$ على مخطط الطور الثلاثي-pseudo. أفلام غنية بـ Cu تعطي دليل على مشاركة طور ثاني متزامن في مصفوفة chalcopyrite. الية النمو الأساسية والتركيب وعيوب السطح كانت متشابهة لتلك القريبة من النسبة الكيميائية (stoichiometry) لـ CuInSe_2 المشار له سابقا [4-6]. ظهرت تعرجات على السطح مع ميل نحو السطح الأمامي لتشكل اسطح $(112)_{\text{Se}}$ بالرغم من الحصول على اسطح ناعمة عند درجات ترسيب عالية على $(001) \text{GaAs}$. أجزاء صغيرة من السطح على عينات غنية بـ Cu وعينات GaAs حدث تشوه لسطحها خلال عملية التحضير. جزر مثلثة الشكل وجدت غالبا على اسطح أفلام غنية بالمجموعة III.

الأفلام المحتوية على Ga قليل أو حتى بدون وجود Ga عن قصد وجدت ان كلها تحتوي على Ga بالقرب من السطح الفاصل نتيجة لانتشار الـ Ga من أرضية الترسيب. انتشار هذا الـ Ga في باقي الفيلم ازداد مع زيادة درجة حرارة الترسيب. فراغ متزامن للانتشار الداخلي يؤدي بصفة عامة إلى تشكيل فراغات Kirkendall ذات الاتجاه (112) عند الفاصل وتمتد في GaAs . عند درجات حرارة عالية مع عدم إضافة Ga بشكل متعمد إلى الأفلام الانتشار الخارجي كان قوي جدا أدى إلى وجود محتوى عالي متجانس من Ga في العينات. حدوث انفصال إلى طبقات رقيقة من الأرضيات يعتبر امر شائع في هذه الحالة بسبب اندماج فراغات Kirkendal.

البلورات الأحادية الغنية بمجموعة III أعطت دليل على حدوث عيوب مرتبة (كما تم تحديدها من نماذج حيود الإلكترونات في TEM). ليس مثل أفلام البلورات المتعددة، بينت الطبقات الابيتاكسي عدم وجود انفصالات سطحية لطبقة العيوب المرتبة. العيوب المرتبة تتغير في التركيز من عينة لعينة ولكنها متجانسة على كل العينة. عينة CuIn_3Se_5 امتلكت فجوة طاقة متزايدة ($> 1.8 \text{ eV}$) بالمقارنة مع CuInSe_2 مع كثافة فجوة طاقة فرعية عالية أدت إلى زيادة الامتصاص والتلألؤ على نطاق من الطاقات.

الشكل 1 يوضح طيف تألؤ الكاثود لعينة CuIn_3Se_5 . امتصاص الفجوة الفرعية والتألؤ تناقص مع الميل لـ 80 meV (من قياسات الامتصاص عند درجة حرارة الغرفة) إلى 70 meV (من قياسات تألؤ الكاثود عند درجة حرارة 8 K).



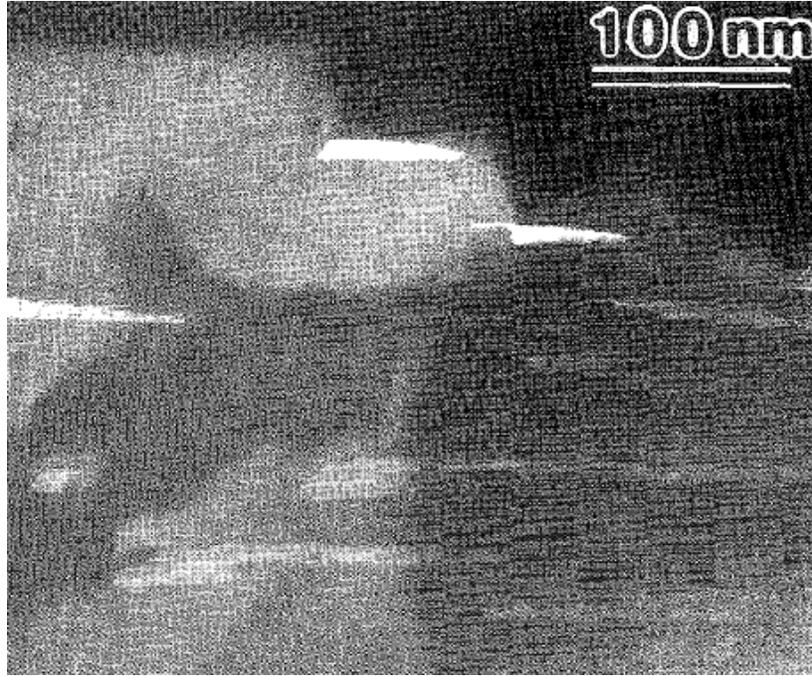
الشكل 1. طيف تألؤ الكاثود لـ CuIn_3Se_5 (a) و (b) من منطقة السطح المسطح ومن الجزر الهرمية على طبقة الابينتاكسي بـ $x \sim 0.3$. كلا العينيتين نمتا على $\text{GaAs}_{1-x}\text{As}_x(111)$.



نتائج الحيود مع التركيب والمقاومة النوعية العالية للعينات تقترح وجود عيوب تعويضية مرتبة على اسطح (001)، ومن المحتمل In على Cu في مواقع عيوب antisite وفراغات Cu. بينما العيوب مرتبة على المستويات (001)، إلا انها غير مرتبة داخل هذه المستويات. عدم الترتيب داخل المستويات يجب ان يعطي زيادة في التغيرات الموضعية في كثافة العيوب. وهذا يسبب تغيرات موضعية في فجوة الطاقة بسبب مدى حالات الفجوة الفرعية. تفاصيل كاملة لخصائص $CuIn_3Se_5$ يمكن إيجادها في المرجع [7].

تحليل TEM مقطعي يبين وجود خلل في التكدس وتوائم مايكروية (microtwins) في كل الأفلام. كثافة عيوب التكدس كانت اعلى لأفلام بمحتوى Ga عالية ولكن من الممكن ان تكون بسبب الحساسية الأعلى لطبقات محتوى Ga العالية عند تحضير اسطح GaAs قبل ترسيب الفيلم وشروط الترسيب.

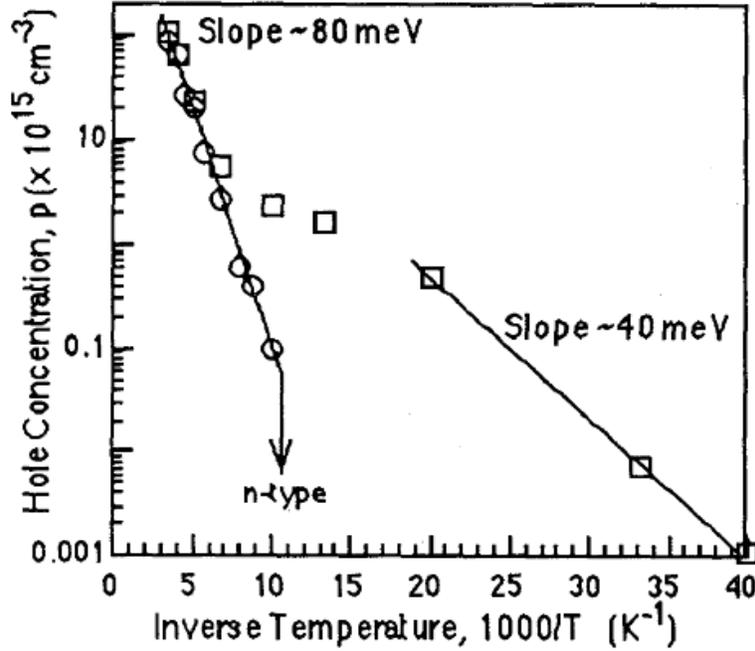
صور مقطع عرضي في الظلام لوحظت عيوب التكدس بجوار السطح للطبقات المجاورة ولكن ليس تحت الجزر (انظر الشكل 2). ظاهرياً، عند حدوث عيوب التكدس خلال النمو قطبية السطح من الممكن ان تنعكس (أي يتغير السطح من معدن إلى Se أو بالعكس) ومعدل النمو للبلورة يتناقص فجأة. في المنطقة المحيطة حيث هناك لا يوجد فشل في عيوب فان النمو يستمر ويعطي جزء ذات شكل مثلث. قياسات تالو الكاثود تبين زيادة في التالو من الجزر (انظر الشكل b1) ولكن تغير طفيف في شكل منحى الطيف. هذا يعني ان التالو ومتوسط عمر حاملات الألكترونية تقمع بواسطة عيوب التكدس اسفل السطح مباشرة. حيث توجد جزر يوجد حجم كبير بجوار السطح خالي من العيوب ويعطي تالو قوي. في اخر الأمر يحدث عيب اخر ويستعيد النمو بسرعة. عيوب التكدس عادة عدة مستويات من 6 (112) ذات تباعد واسع مع مسافات متكررة متوافقة مع وحدة خلية $CuInSe_2$ chalcopyrite.



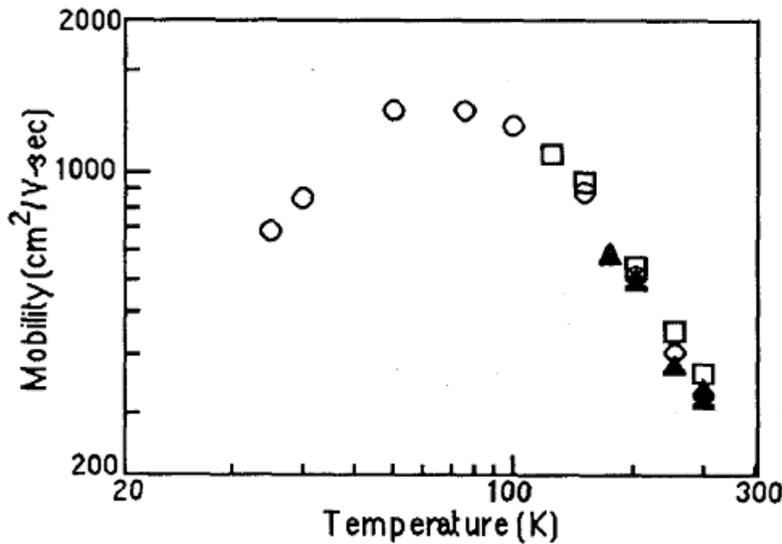
الشكل 2. مقطع عرضي لصور TEM في المجال المعتم لعينة $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$. المناطق المضيئة هي عيوب التكديس

قياسات تأثير هول على النسبة الكيميائية (stoichiometric) وأفلام الايبيتاكسي الغنية قليلا بالمجموعة III ترسبت على أرضيات GaAs شبه عازلة بينت ان الأفلام من النوع p مع تركيز حاملات شحنة $\sim 10^{17}$ cm⁻³ وقابلية حركة $> 200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ عند درجة حرارة 25°C. أفلام غنية بـ Cu وذات تناسق كيميائي ($y \geq 1$) تمتلك مقاومة نوعية $\Omega\text{-cm}$ 10^{-1} في حين ان الأفلام الغنية بمجموعة III كانت مقاومتها النوعية $\Omega\text{-cm}$ $> 10^1$. عينات غنية بمجموعة III كانت من النوع n بمقاومة نوعية $\Omega\text{-cm}$ $> 10^5$. نتائج قياسات هول المعتمدة على درجة الحرارة موضحة في الشكلين 3 و4. للتوضيح عدد مجموعات البيانات الموضحة في كل منحنى محدودة. وكل مجموعة من البيانات لها رمز مختلف. معظم العينات لم تتمكن من قياسها بشكل مقبول عند درجات حرارة اقل من 90 إلى 140 K بسبب الزيادة الكبيرة في المقاومة النوعية المصاحبة للتحويل إلى توصيل النوع n. ازدادت حركية الفجوات وتركيز الحاملات تناقص في كل العينات التي تم قياسها مع تناقص درجة الحرارة. تشابه واضح في تركيز الفجوات (اقل من factor of 4 تغير) والحركية

(اقل من 2 factor of 2 تغير) وجد على نطاق واسع من العينات بتراكيب في مدى التناسب الكيميائي إلى الغنية قليلا بمجموعة III و- $x \sim 0.3$ (انظر الشكلين 3 و4).



الشكل 3. اعتماد تركيز الفجوات على درجة الحرارة لطبقتين ابيتاكسي من $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ بـ $x \sim 0.3$



الشكل 4. نتائج قابلية الحركة لثلاثة طبقات ابيتاكسي من النوع p عند $x \sim 0.3$



لدرجات حرارة مرتفعة ($>150\text{ K}$)، كل العينات يغلبها مستوى عيوب عند 80 meV فوق حافة حزمة التكافؤ عند تركيز يزيد على $2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. العينة التي لها أعلى قيمة y (قريبة جدا من التناسب الكيميائي (stoichiometry)) أظهرت وجود حالة عيوب ثنائية عند 40 meV بالنسبة لحافة حزمة التكافؤ وبتركيز $3 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ (انظر الشكل 3). لم تظهر أي عينات أخرى هذه الحالة ولكن لم يكن منها قريب من التناسب الكيميائي. غياب تحول النوع والمستقبل الضعيف في هذه العينة متوافق مع التغيير من النوع n إلى عيوب الأقلية النوع p المصاحب للتغيير في التناسب الكيميائي. تركيز الفجوة عند أي تحول للنوع يقترح ان تركيز عيوب الأقلية من النوع n كان 10^{15} cm^{-3} . المقاومة النوعية العالية للعينات الغنية بالمجموعة III تشير إلى البعد الكبير عن التناسب الكيميائي ويزداد تركيز العيوب المانحة وهذا في النهاية تعوض لعيوب النوع p عند 80 meV . هذا يشرح التحول من النوع n إلى p على الجانب الغني بمجموعة III للتناسب الكيميائي بصفة عامة والذي وجد في البلورات المتعددة.

للعينات القريبة كثيرا من التناسب الكيميائي غياب تحول النوع سمح بالقياسات لحركية لدرجات حرارة أقل من 20 K . منحنيات الحركية تتبع سلوك أشباه الموصلات الكلاسيكي، زيادة وتناقص درجة الحرارة عند تناقص تشتت الشوائب المتأينة، وتمر عبر قمية عظمية وتتناقص بعد ذلك عندما يصبح تشتت الشوائب المتعادلة أكثر تأثيرا.

الاستنتاج

نمو ابييتاكسي لـ $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ على نطاق واسع من التراكيب على GaAs . لا يوجد دليل على فروقات جوهرية عامة ضوئية أو الكترونية أو مورفولوجية بخلاف التغييرات في فجوة الطاقة في $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ كدالة في x . تشير النتائج إلى حدوث عيب نقطي مرتب في العينات الغنية بالمجموعة III على المستويات (100). العيوب تعطي ارتفاع في فجوات الطاقة المتزايدة وحالات ذيل الحزمة أدنى من فجوة الطاقة. فشل التكدس يتسبب في تقليل كبير لمعدل النمو على الاتجاهات (112) ونقصان في شدة تلالؤ الكاثود، من المحتمل بواسطة إعادة الاتحاد الغير مشع للحاملات. تشير الحركية العالية جدا للفجوة إلى ان طبقات الابييتاكسي ذات جودة عالية. تراكيز الحاملات المتشابهة تشير إلى وجود مستويات عيوب عند 80 meV تقريبا و 40 meV تقريبا بالنسبة لحافة حزمة التكافؤ. السابق ذكره (80 meV) موجود في كل العينات في



حين ان الأخير (40meV) موجود فقط في عينة واحدة بتركيب قريب جدا من النسبة الكيميائية (stoichiometry). العينات المحتوية على تركيب عناصر من المجموعة III تبين تحويل إلى النوع n بعد التبريد. التغير في تركيز الفجوة عند حدوث هذا التحويل يقترح اعتماد على التركيب لمستوى تطعيم النوع n.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

10-12-2011

www.trgma.com