

БЛИЖНИЙ АТОМНЫЙ ПОРЯДОК В ПЛЕНКАХ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ Cu–In–S(Te).

М.А. НУРИЕВ

*Нахичеванский Государственный Университет
Нахичеван-373630, Университетский городок*

Э.Э. АЛЕКПЕРОВА, Д.И. ИСМАИЛОВ

*Институт Физики
Национальная Академия Наук Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

На основе электронографического исследования обсуждены структурные характеристики ближнего порядка в аморфных пленках $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$. Установлены величины ближайших межатомных расстояний, радиусы координационных сфер и число ближайших соседей вокруг того или иного атома, выбранного за начальный.

Using electron diffraction method the short – range order structural parameters were discussed in $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ amorphous films. The interatomic distances, the radii of the coordination spheres and the coordination numbers have been estimated in these films.

В работе [1-2] было установлено, что при взаимодействии тонких пленок систем Cu–In–S(Te), полученных при одновременном и последовательном испарении отдельных химических элементов, фазовый состав пленок наравне с двойными соединениями систем Cu(In)–S(Te), являющимися двойными сечениями тройных систем, характеризуются также тройными соединениями составов CuInS_2 , CuInTe_2 .

Нашими исследованиями экспериментально доказано, что тонкие пленки любого состава и любой фазы соединений систем Cu–In–S(Te), в отличие от массивных образцов, могут быть созданы как аморфными или поликристаллическими, так и в виде текстурированных или монокристаллических слоев. Используя возможности ориентированной кристаллизации, можно получить тонкие пленки соединений $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ обладающие длинно-периодными сверхрешетками.

Было показано, что образующиеся при комнатной температуре аморфные пленки CuInS_2 и CuInTe_2 с $s=4\pi\sin\theta/\lambda=25,32; 34,52; 58,27$ и $15,78; 32,37; 56,07 \text{ нм}^{-1}$ соответственно кристаллизуются с периодами элементарных ячеек для тетрагональной решетки CuInS_2 : $a = 0,552$; $c = 1,108 \text{ нм}$, и для CuInTe_2 : $a = 0,618$; $c = 1,234 \text{ нм}$. Обе кристаллические структуры описываются с пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d (D_{2d}^{12})$ [3]. Были определены температурно–временные зависимости, кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок составов $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ и установлены количественные значения активационных энергий.

Вместе с тем совершенно неисследованным остается вопрос ближнего атомного порядка в аморфных пленках $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$, структуры которых весьма неопределенны и данные о них полностью отсутствуют в литературе.

В качестве объектов исследования использовались как пленки толщиной $\sim 30 \text{ нм}$, нанесенные испарением синтезированных веществ $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$, так и пленки, полученные либо при одновременном, либо при последовательном осаждениях отдельных компонентов систем.

Функции радиального распределения атомов (ФРРА) рассчитаны нами методом интегральных уравнений, в основе которого лежит формула

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin(sr) ds, \quad (1)$$

определяющая кривую радиального распределения атомов для аморфных веществ состоящих из атомов разного сорта. Структурные характеристики аморфных пленок определяли по результатам электронографических исследований на приборе ЭМР–102. При этом использовалась электрометрическая система измерения дифракционных максимумов, позволяющая отфильтровывать неупруго рассеянные электроны по энергиям.

Зависимость интенсивности электронного луча I от $S=4\pi\sin(\theta/\lambda)$, записывалась в режиме непосредственной регистрации электронного тока, с построением функции $I(s)/\sum f^2(s)$ и последующим графическим определением плавной кривой $\langle I(s) \rangle / \sum f^2(s)$, вблизи которой данная функция осциллирует таким образом, что

$$\int_{s_1}^{s_2} \left[\frac{I(s)}{\sum f^2(s)} - \frac{\langle f(s) \rangle}{\sum f(s)} \right] ds \approx 0$$

где s_1, s_2 – нижний и верхний пределы интегрирования,

$$\sum f^2(s) = \sum_{i=1}^N a_i f_i^2(s), \quad N = 3 - \text{число сортов атомов,}$$

входящих в состав исследуемых $\text{CuInS}_2, \text{CuInTe}_2$, a_i – входящие в формульную единицу доли атомов разных сортов, $f_i(s)$ – атомные факторы рассеяния.

Рассчитанную интерференционную функцию $i(s) = I(s)/\sum f^2(s) - \langle I(s) \rangle / \sum f^2(s)$ преобразовывали в ФРРА.

$$W = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_i k_i k_j 4\pi r^2$$

$$\rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho \left(\sum_{i=1}^N a_i k_i \right)^2 + \frac{2r\alpha}{\pi} \left(\sum_{i=1}^N a_i k_i \right) \int_{s_1}^{s_2} i(s) sr \sin ds. \quad (2)$$

Здесь k_i – относительная рассеивающая способность атома сорта i , равная $f_i(s)/\sum f^2(s)$, $\rho_{ij}(r)$ – парциальные радиальные плотности атомов, ρ – средняя атомная плотность.

Плотность аморфных пленок $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ выбирались на 10% меньше плотности соответствующих кристаллических веществ.

Нормирующий множитель α определялся как среднее значение,

$$\alpha_{\min}^{-1} |i(s)_{\max}| \quad \text{и} \quad \alpha_{\max}^{-1} \left| \langle I(s) \rangle / \sum f^2(s) \right|_{\min},$$

$$\frac{1}{\alpha_{cp}} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{I_c(s)}{f^2(s)} - \frac{I_g(s)}{f^2(s)} \right)_{\max} + \left(\frac{I_c(s)}{f^2(s)} \right)_{\min} \right] = 0,0426;$$

$$\alpha_{cp} = 23,47$$

KPPA аморфных CuInS_2 и CuInTe_2 , построенные на основе экспериментальных кривых интенсивности содержат явно выраженные три максимума при $r_1=0,250$; $r_2=0,262$; $r_3=0,380$ и $r_1=0,285$; $r_2=0,293$; $r_3=0,418$ нм, соответственно. Площади под соответствующими максимумами равны: $\Delta=25,7$; $39,5$; $55,6$ и $33,0$; $46,6$; $70,2$ соответственно. На рис.1 приведена KPPA аморфного CuInS_2 .

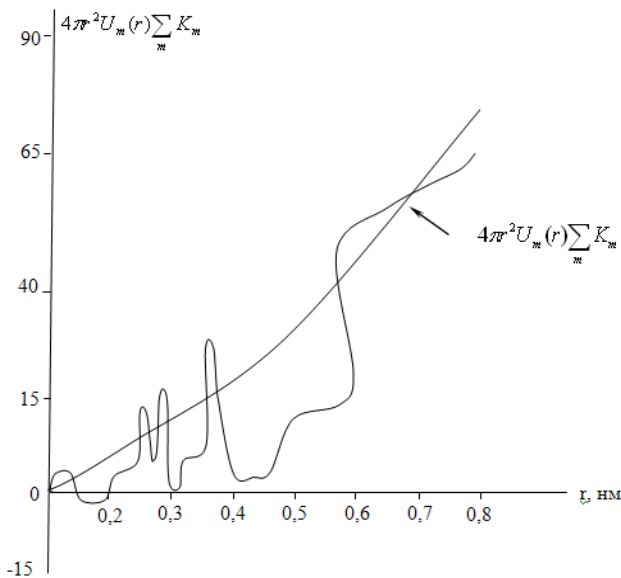


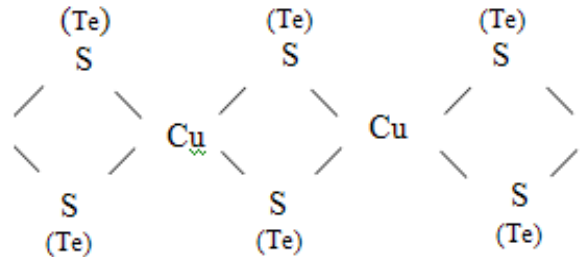
Рис.1. Кривая радиального распределения атомов CuInS_2 .

Расстояния $r_1=0,250$; $2,80$ на KPPA для $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ интерпретируются как среднее из расстояний между атомами $\text{Cu} - \text{S}$ и $\text{Cu} - \text{Te}$. Средние тетраэдрические ковалентные радиусы $\text{Cu} - \text{S}(\text{Te})=0,256$ ($0,285$) нм.

Расчеты величин площадей под первыми пиками дают значения $22,9$ для CuInS_2 и $31,2$ в случае CuInTe_2 , хорошо совпадающими, экспериментально полученными

межатомными расстояниями в $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$. Вторых координационных сфер с радиусами $r_2=0,262$ в KPPA CuInS_2 и $r_2=0,293$ нм в KPPA CuInTe_2 можно интерпретировать как среднее из расстояний $\text{Cu}(\text{In}) - \text{S}(\text{Te})$. Эти расстояния больше суммы октаэдрических ковалентных радиусов атомов $\text{Cu}(\text{In})$ и серы, а также $\text{Cu}(\text{In})$ и теллура. Расчет величин площади под вторым максимумом KPPA CuInS_2 дает значение $\Delta_2=43,1$. Это можно объяснить в предположении, что во второй координационной сфере расстояния $\text{In} - \text{S}$ встречаются с большей вероятностью, чем расстояния $\text{Cu} - \text{S}$. Расстояния $r_3=0,380$; $0,418$ нм соответствуют расстояниям между одноименными атомами $\text{S}-\text{S}$ в CuInS_2 и $\text{Te}-\text{Te}$ в CuInTe_2 .

Основываясь на этих данных, следует отметить, что структура аморфных пленок $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$, матрицы которых состоят из тетраэдрических и октаэдрических окружений атомов ($n_1=4$; $n_2=6$), (т.е. атомы Cu и In имеющие окружения, состоящие из четырех и шести атомов серы или теллура, соответственно) хорошо согласуется с моделью сетки, состоящей в основном из структурных фрагментов



В этой модели радиусы первых координационных сфер $r_1=0,250$ нм для CuInS_2 и $0,285$ нм для CuInTe_2 , если взять в качестве значений межатомные расстояния характерные для кристаллов CuInS_2 и CuInTe_2 , равные $0,255$ и $0,290$ нм соответственно. Эти больше, чем полученные нами экспериментальные значения, показывающие, что ковалентные связи, действующие между атомами в кристаллических решетках, сохраняются и даже усиливаются в аморфных пленках составов $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$.

Таким образом, показано, что матрица аморфных пленок CuInS_2 состоит из тетраэдрических и октаэдрических окружений атомов, т.е. структурные мотивы характерные для кристаллической решетки соответствующего тройного соединения сохраняются и в аморфных пленках также как и для аморфных слоев CuInSe_2 [4].

Из анализа KPPA, построенных нами для аморфных пленок соединения CuInTe_2 установлено, что наравне тетраэдрическими и октаэдрическими окружениями атомов в структуре этого соединения есть неоднородные области обогащенные атомами теллура. Поскольку расчет числа ближайших соседей Cu дает значение равное семи ($n_2=7$), то следует предположить, что определенная часть атомов меди в CuInTe_2 имеет окружение, состоящее из восьми атомов теллура. Этим устанавливается факт того, что в области второй координационной сферы происходит изменение формы и характер упаковки структурных единиц. Последнее приводит к более плотной упаковке структурных димеров в CuInTe_2 .

-
- [1]. Фазообразование при взаимодействии стехиометрических количеств элементарных составляющих системы Cu–In–S(Te). Труды Национальной конференции по росту кристаллов «НКРК– 2006». Москва, 2006, с.428.
- [2]. *Д.И.Исмаилов, М.А.Нуриев, Э.Э. Алекперова* Температурно–временные зависимости кристаллизации аморфных пленок CuInS₂. CuInTe₂. Труды Международной конференции «Неравновесные процессы в полупроводниках». Ташкент, 2007, с.113 – 114.
- [3]. *Hann H., Frank G., Klingler W., et al.* Über einige ternäre Chalcogenide mit Chalcopyritstruktur Zeitsch für anorg. und allgem. Chemie, 1953, v.271, №3 – 4, p.153 – 170
- [4]. *Нуриев М.А.* Фазообразование и фазовые превращения в тонких пленках тройной системы Cu –In–Se: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Баку, 1986, 21с.

Received: 10.02.2007