

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРУКТУР

А.Ч. МАМЕДОВА, Д. И. ИСМАИЛОВ

*Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана,
AZ-1143, Баку, Азербайджан, пр.Г. Джавида 33*

$\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ nazik amorf təbəqələrinin yaxın nizam quruluşları tədqiq edilmişdir. Atomların radial paylanma əyrilərindən atomlararası məsafələr, koordinasiya sferalarının radiusları və koordinasiya ədədləri təyin olunmuşdur.

Göstərilmişdir ki, amorf təbəqələrdəki quruluş vahidləri əsasən tetraedrik və oktaedrik əhatələrdən ibarətdir. AgGaS_2 tərkibli ifratquruluşlu fazasının mövcudluğu müəyyən edilmiş, ifratquruluşlu monokristal təbəqələrlə altlıqlar arasındakı epitaksial münasibətlər öyrənilmişdir.

Исследован ближний порядок тонких аморфных пленок $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$. Из кривых радиального распределения атомов определены межатомные расстояния, радиусы координационных сфер и числа ближайших соседей.

Показано, что матрица аморфных слоев состоит из тетраэдрических и октаэдрических окружений атомов. Установлена возможность существования сверхструктурной фазы состава AgGaS_2 и определены ориентационные соотношения существующие между эпитаксиально нарастающимися слоями пленок и подложек.

The short – range order parameters of $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ thin amorphous films have been investigated. The interatomic distances and numbers of the nearest neighbors have been determined from the atom radial distribution curves.

It is shown, that the matrixes of amorphous films consist from tetrahedral and octahedral environments of atoms. The opportunity of superstructure phase of AgGaS_2 is established and the oriental ratio of exited films and substrates.

Определение тех или иных физических свойств экспериментальными методами без исследований стимулирования и изучения таких процессов как фазообразование в результате непосредственного взаимодействия вакуумных конденсатов стехиометрических количеств элементарных составляющих различных систем, фазовых превращений, зарождение и роста монокристаллических пленок, эпитаксиальных слоев, кинетики кристаллизации аморфных состояний и структуры аморфных веществ мало информативно. Например, степень совершенства и другие характеристики образцов в виде тончайших слоев зависит от учета технологических условий получения пленок [1-2]. Соответствующие этой тематике в [3] нами описаны закономерности образования фаз – фазовые равновесия в пленках систем $\text{Ag} - \text{Ga} - \text{S}(\text{Se})$.

Установлено, что в результате взаимодействия отдельных химических элементов систем $\text{Ag} - \text{Ga} - \text{S}(\text{Se})$ на плоскости конденсации наравне с двойными соединениями систем $\text{Ag}(\text{Ga}) - \text{S}(\text{Se})$, являющимися двойными сечениями тройных $\text{Ag} - \text{Ga} - \text{S}(\text{Se})$, образуются аморфные пленки соединений составов $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$. Формирующиеся в достаточно широких легко устанавливаемых областях плоскости конденсации аморфные пленки AgGaS_2 и AgGaSe_2 с значениями $S = 4\pi \sin\theta\lambda = 23,3; 35,5; 45,2 \text{ нм}^{-1}$ и $20,5; 22,4; 38,7 \text{ нм}^{-1}$ соответственно, кристаллизуются в тетрагональных решетках с периодами $a = 0,574; c = 1,02 \text{ нм}$ установленными в [4-5] для AgGaS_2 и $a = 0,597; c = 1,08 \text{ нм}$ приведенными там же для AgGaSe_2 .

Методом кинематической электронографии нами в [3] были установлены кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$, полученных как в условиях отсутствия каких-либо внешних воздействия так и в условиях воздействия на молекулярного пара внешнего электрического поля напряженностью 3000 В/см . Показано, что электрическое поле оказывая существенное влияние на процессы кристаллизации аморфных пленок $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ увеличивает скорость зарождения зародышей и скорость дальнейшего их роста, т.е. скорость кристаллизации пленок, полученных в условиях воздействия электрического поля, увеличивается по сравнению с таковой для пленок полученных вне поля.

Значения общей энергии активации кристаллизации, энергии активации зародышеобразования и роста при этом оказываются несколько заниженными.

Настоящая работа посвящена изучению ближнего атомного порядка в аморфных пленках AgGaSe_2 и существования сверхструктурной фазы состава AgGaS_2 .

Кривые рассеяния аморфных фаз $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ получены двумя способами: Микрофотометрически [6] и с помощью электрической регистрации на приборе ЭМР – 102 при ускоряющем напряжении 50 кВ с использованием фильтра не упруго рассеянных электронов, позволяющий отфильтровывать электронов по энергиям [7].

Для изучения ближнего порядка была построена кривая радиального распределения атомов (КРПА) соответствующая уравнению в работе [6]:

$$4\pi r^2 \sum_m K_m U_m(r) = 4\pi r^2 U_o(r) \sum_m K_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin sr ds \quad (1)$$

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРУКТУР

где суммирование идет по молекулярному составу, $U(r)$ – функция распределения атомной плотности вещества, $U_0(r)$ – средняя атомная плотность, K_m – рассеивающая способность атома “m”, равная $K_m = \left(\frac{Z_m}{Z_l}\right)^{0,75}$, Z_l – атомный номер самого легкого атома, входящего в состав исследуемого вещества,

$$i(s) = \sum_m K_m^2 \left[\frac{I(s)}{\sum_m f_m^2(s)} - 1 \right] \quad (2)$$

f_m – функция атомного рассеяния. $i(s)$ определяли методом описанным в [3], согласно которой

$$i(s) = \alpha \left[\frac{I_o(s)}{\sum_m f_m^2(s)} - \frac{I_c(s)}{\sum_m f_m^2(s)} \right] = \alpha i_i(s) \quad (3)$$

где α – нормирующий множитель. Значение нормирующего множителя α – определяется известной формулой

$$\frac{1}{\alpha_{cp}} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{I_c(s)}{\sum_m f_m^2(s)} - \frac{I_o(s)}{\sum_m f_m^2(s)} \right]_{\max} + \left[\frac{I_c(s)}{\sum_m f_m^2(s)} \right]_{\min} \right\} \quad (4)$$

По полученным, указанными выше способами интенсивностям, построены КРПА аморфных $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$, хорошо согласующиеся между собой. Верхний предел интегрирования $S_{\max} = 100 \text{ nm}^{-1}$. КРПА для аморфных AgGaS_2 построены на основе расчетов проводимые по программе «RADIADIS». На рис.1 приведена КРПА для аморфного AgGaS_2 .

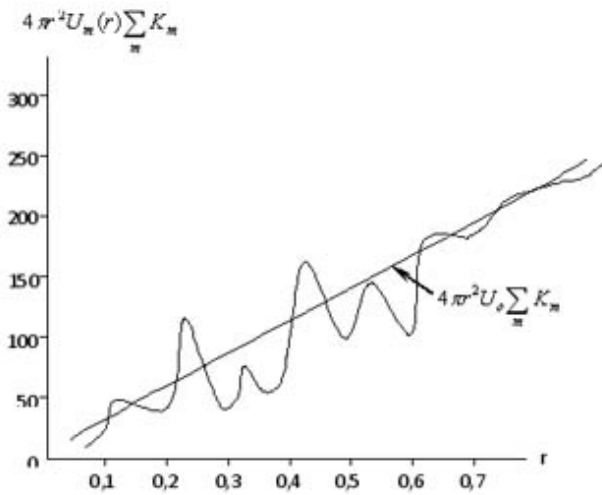


Рис. 1. Кривая радиального распределения атомов AgGaS_2

На КРПА AgGaS_2 и AgGaSe_2 имеются ложные максимумы при $r \sim 0,14$ и $r \sim 0,18$ нм соответственно.

На КРПА AgGaS_2 хорошо выявляются два изолированных пика, определяющих радиусы координационных сфер. Радиус первой координационной сферы равен $r = 0,23$ нм, второй обнаруживается при $r = 0,305$ нм. Первому максимуму при $r = 0,23$ нм соответствует расстоянию Ga – S. Действительно, ковалентные радиусы атомов галлия и серы, равные $r_{\text{Ga}} = 0,124$ нм $r_{\text{S}} = 0,104$ нм соответствуют таковому

расстоянию. Отметим что расстояние между атомами Ga – Ga равно $0,248$ нм, также отражено в первом максимуме КРПА AgGaS_2 , но с значительной меньшей вероятностью, чем вероятность расстояний Ga – S. Координационное число для первой координационной сферы (n_1) – число ближайших соседей атомов галлия и серы равно 4 установлено с помощью формулы

$$n_{ab} = \Delta / 2n_a k_a k_b \quad (5)$$

где n_{ab} – число соседей сорта “b” вокруг атома “a” в соответствующей координационной сфере, Δ – площадь под соответствующим пиком, n_a – число атомов сорта “a”, входящих в химическую формулу вещества, k_a и k_b – эффективные рассеивающие способности атомов сорта “a” и “b”. Радиус второй координационной сферы r_2 , определенный из КРПА AgGaS_2 (рис.1) соответствует расстояниям между ионами серебра и серы. Значение суммы ионных радиусов Ag^+ и S^{2-} $0,116 + 0,182 = 0,298$ нм близко к r_2 . координационное число $n_2 = 6$ показывает, что каждой атом Ag имеет октаэдрическое окружение атомами серы. Необходимо указать, суммы радиусов ионов галлия и серы равно $0,062 + 0,182 = 0,244$ нм несколько отличается от значения r_2 . КЧ в этом случае приобретает значение равно $8,7$ что значительно больше значения, полученное нами для окружения атомов Ag с атомами серы ($n_2 = 6$).

Из анализа КРПА аморфного AgGaSe_2 , построенная на основе интегрального анализа экспериментальной кривой интенсивности установлена также кратчайшие расстояния между атомами Ga – Se и Ag – Se равны $r_1 = 0,255$ нм и $r_2 = 0,312$ нм соответственно. Атомы Ga и Ag в AgGaSe_2 имеют тетраэдрическое ($n_1 = 4$) и октаэдрическое ($n_2 = 6$) окружения, состоящие из атомов серы.

Таким образом нами установлено, что матрицы аморфных пленок составов $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ состоят из тетраэдрических и октаэдрических окружениях атомов, т.е. структурные мотивы, характерные для

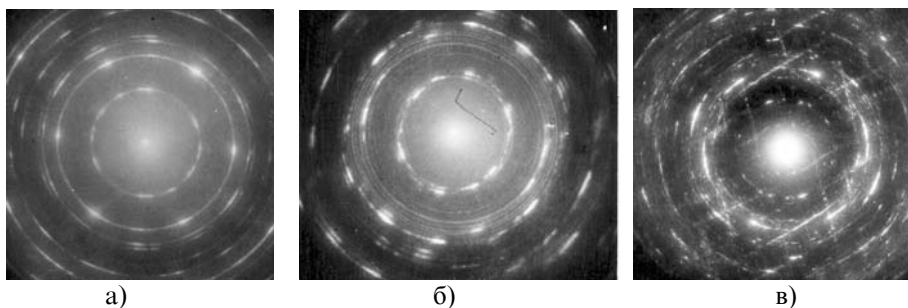
кристаллических решеток сохраняются и в аморфных слоях. Ковалентные связи действующие между атомами в кристаллических решетках соответствующих тройных соединений сохраняются и в аморфных пленках AgGaS_2 , AgGaSe_2 .

Нами рассмотрены также особенности зарождения и формирования в монокристаллических эпитаксиальных тонких слоях сверхструктурных фаз AgGaS_2 со сверхпериодами, полученных методами ориентированной кристаллизации.

Сверхтонкие слои AgGaS_2 изготавливались испарением навесок, находящихся на петлях из вольфрамовой проволоки диаметров 0,15 мм или с конически навитых спиралей. Навески взвешивались с помощью микроаналитических весов с точностью до 0,02 мг. Минимальная навеска AgGaS_2 , необходимая для изготовления слоя толщиной 15 нм при расстоянии испаритель-подложка ~70 мм была равна 4,4 мг.

При возгонке сплава тройного соединения AgGaS_2 , со скоростью испарения и глубине вакуума в пределах

10^{-4} - 10^{-5} Па на предварительно нагретые до 438 К свежие сколотые кристаллы NaCl , KCl , LiF , наблюдаются образование пленок со структурой мозаичного монокристалла. Дифракционное поле электронограмм (рис.2а) обнаруживает точечных рефлексов, свидетельствующих о наличии различных типов ориентаций кристалликов AgGaS_2 , при которых плоскости (100), (010) и (111) ориентируются параллельно плоскости (100) NaCl . С повышением температуры подложек до 453 К на поверхности NaCl образуется смесь поликристалла с монокристаллом, электронограммы от которых (рис.2а) помимо основных рефлексов, характерных для известной решетки AgGaS_2 , содержат сверхструктурные отражения. Монокристаллические пленки высокого совершенства формируются при температуре подложек 493 К. Индентировку всех рефлексов электронограммы от монокристалла AgGaS_2 (рис.2б) произвели на основе hko – отражений при значении периода элементарной ячейки $a=1,71$ нм.



На электронограммах от пленок, полученных при более высоких температурах подложек, появляются эффекты динамического рассеяния электронов (рис.2 в.), свидетельствующие о более высоком совершенстве образующихся в этом случае тонких слоев AgGaS_2 .

Период “с”, равный 20,23 нм, был определен по электронограммам снятым под углом 30° . Таким образом, совокупность отражений, наблюдаемых на электронограммах от сверхструктурной фазы AgGaS_2 , удастся проиндексировать при утроенных и удвоенных периодах “а” и “с” соответственно: $a_{\text{св.стр}} \approx 3a_0$; $c_{\text{св.стр}} \approx 2c_0$.

Присутствие отражений типа $00l$ с $l = 2n$ позволило однозначно отнести наблюдаемую сверхструктуру к

пространственной группе симметрии кристаллов $P4_2 - C_4^8$. Кристаллики пленок сверхструктурного AgGaS_2 располагаются плоскостями (100), которые ориентируются параллельно граням (100) NaCl . Одна элементарная ячейка сверхструктурного AgGaS_2 сопрягается с тремя ячейками NaCl , относительное несоответствие между которыми составляет $\sim 1,9 \div 2\%$.

Поскольку кристаллическая структура исходной фазы AgGaS_2 является упорядоченной, то сверхструктурная фаза в этом случае должна считаться неупорядоченной и обладать только лишь средней статистической периодичностью кристаллической решетки.

- [1]. Д.Ж.Филлипе Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: Мир, 576 с.,1982
- [2]. Ю.А.Скаков,Н.В.Еднерал,Х.А.Мазорра,В.С.Крапошин Аморфные металлические сплавы. Научные труды №147.М.: Металлургия, с.8, 1983
- [3]. Д.И.Исмаилов,А.Ч. Мамедова. Электронографическое исследование кинетики кристаллизации аморфных пленок $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$. ФИЗИКА, , 2007, №1-2, с. 214-216
- [4]. H.Hann, G.Frank, W. Klingler, et al. Zeitsch für anorg. und allgem. Chemie, 1953, v.271, №3 – 4, p.153 – 170
- [5]. А. В.Новоселовой, В.Б. Лазарева Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник под ред.. М.: Наука, 340, 1979
- [6]. Л.И.Татарина Электроннография аморфных веществ. М.: Наука, 1972, 102 с.
- [7]. Ф.И.Алиев,Д.И.Исмаилов,Р.Б.Шафизаде Электронографическое исследование аморфных пленок TIS Кристаллография, 1982, Т.27, №6, с.1168 – 1170