

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ СЕРЕБРО-ИНДИЙ-СЕРА И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР AgInS_2

Н.К.КЕРИМОВА, Д.И. ИСМАИЛОВ

Институт физики

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

Elektronografik quruluş analizi metodu ilə Ag-In-S sistemi nazik təbəqələrində faza mələgəlmə AgInS_2 birləşməsinin və müxtəlif quruluşlarda alınma şəraitləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, həcmli nümunələrdən fərqli olaraq AgInS_2 tərkibli birləşmənin nazik təbəqələri amorf, polikristal və həmçinin teksturlaşmış və monokristal hallarında alınmaları mümkündür.

Методом электронографического структурного анализа исследованы процессы фазообразования в тонких пленках системы Ag-In-S и установлены условия формирования пленок состава AgInS_2 с различной субструктурой. Показано, что в отличие от массивных образцов тонкие пленки соединения AgInS_2 могут быть созданы как аморфными и поликристаллическими, также и в виде текстурированных и монокристаллических слоев, что предопределяются условиями формирования и роста пленок AgInS_2 .

The phase formation processes in thin films of Ag-In-S systems are investigated by using electron diffraction method and conditions of formation of AgInS_2 films with a various substructure are established. It is shown, that unlike massive samples a thin films of AgInS_2 compound can be obtained as amorphous and polycrystalline, as well in the form of texture and monocrystal layers that are predetermined by conditions of formation and growth of AgInS_2 films.

Замечательные особенности свойств соединений систем Ag(In)-S предопределяется рядом особых характеристик иона серебра и его галогенидов. К ним относятся большая подвижность катионов Ag^+ , обусловленная квадрупольной поляризуемостью его электронной оболочки [1], а также тот факт, что значение степени ионности связи в соединениях систем Ag(In)-S, близко к предельному, отделяющему объемно-центрированных кубических решеток от кристаллических решеток гранично-центрированных кубических фаз, а атомы серебра образуют алмазоподобную решетку с минимальным расстоянием Ag-Ag-0,261 нм, что значительно меньше соответствующего расстояния в структуре металлического серебра, равное 0,289 нм [2]. Поскольку структура и свойства любых веществ, представляющие практический интерес во многом определяются способом их получения, то вследствие различий в способах получения соединений систем Ag(In)-S и методах интерпретаций экспериментальных результатов, затруднено сопоставление данных разных авторов.

По данным [3-9] в системах Ag-S и In-S, являющимися двойными сечениями тройной системы Ag-In-S характеризуются соединениями составов Ag_2S и In_2S , InS, In_6S_7 , In_5S_6 , In_4S_5 , In_3S_4 , In_2S_3 , In_3S_5 соответственно. О других кристаллических соединениях индия с серой (In_2S , In_5S_6) известно очень мало, сведения ограничиваются вопросами синтеза отдельных соединений и противоречивыми рентгеновскими данными – дебаеграммы от которых авторам не удалось проиндексировать. Вопросы фазообразования в рассматриваемой тройной системе Ag-In-S в пленочном состоянии не исследованы.

Настоящая работа посвящена электронографическому исследованию различных фаз соединений системы Ag-In-S, установлению фазового состава данной системы в тонких пленках, образующихся в результате непосредственного взаимодействия вакуумных конденсатов, полученных одновременным и последовательным-послойным осаждением компонентов

Ag, In и S. Фазообразование в системе Ag-In-S исследовали при конденсации отдельных компонентов - испарением из трех источников, располагавшихся так, что крайние, из которых испарялись Ag и In, находились на расстоянии 150 мм друг от друга и на высоте 70 мм над плоскостью конденсации. Третий источник с серой расположенный на высоте 80 мм находился точно по центру плоскости конденсации между источниками Ag и In. Ввиду того что размеры испарителей значительно меньше расстояния до плоскости конденсации и испарение происходит равномерно по всем направлениям, такие испарители, состоящие из конически навитых спиралей, изготовленных из вольфрамовой проволоки $\phi=0,15$ мм рассматриваются как точечные источники испарения. Расчет распределения конденсата по плоскости конденсации проводился по методу, предложенному в [10], и количество испаряемых Ag, In, S составляла 13,2; 9,2; 5,5 мг соответственно.

Плоскость конденсации состояла из 7 последовательно расположенных сеток с целлюлоидной пленкой, длиной по 10 мм с отверстиями, расположенными рядами через каждые 1,0÷1,5 мм. Параллельно ряду сеток помещался ряд свежеисколотых кристаллов NaCl. Образцы, полученные на сетках, служили для анализа распределения фаз по плоскости конденсации, а слои, снятые с кристаллов NaCl использовались в дальнейших исследованиях при определении структур и изучения фазовых превращений. Для предотвращения реиспарения легкоулетучиваемого компонента и окислительных процессов в результате последующей термообработки пленок, последние помещались в углеродные капсулы, т.е. применялся разновидность метода капсулирования пленок, предложенного в [11-12]. Максимальная толщина пленок, образующихся в условиях одновременного и последовательного-послойного осаждения серебра, индия и серы с учетом углеродных составляла ~50 нм. При испарении Ag, In, и S в вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ Па подложки находились при комнатной температуре.

Электроннографический анализ фазового состава исследуемых объектов показал, что при одновременном испарении серебра, индия и серы, образующиеся на правой части плоскости конденсации пленки аморфны.

Непродолжительная термообработка аморфных пленок, кристаллизующиеся в интервале температур 403-453К позволила установить 4 различных по составу и структуре двойных соединений In_6S_7 , In_3S_4 , In_2S_3 , In_4S_5 и тройного соединения состава $AgInS_2$. При термообработке аморфной пленки In_2S_3 при температуре 413К образуется фаза с кубической гранецентрированной решеткой $a=0,537$ нм [7,14]. Это фаза существует метастабильно, являясь низкотемпературной. Фазовое превращение низкотемпературной модификации в высокотемпературную с сохранением состава образцов происходит при температуре 433К. Скачкообразное изменение симметрии кристалла In_2S_3 от более высокой к более низкой сопровождается формированием тетрагональной решетки с периодами $a= 0,762$; $c= 3,23$ нм, согласующимися с данными приведенными в [15]. Температура перехода из аморфной в кристаллическую фазу для соединений In_6S_7 , In_3S_4 и In_4S_5 индицирующиеся на основе приводимых в [7,16] кристаллографических характеристик, составляла 403, 443 и 423К соответственно. Образцы полученные на сетках покрытых целлулоидной пленкой и тонкие слои, снятые с кристаллов NaCl, находящиеся в непосредственной близости источника Ag оказались кристаллическими. Электроннографический анализ пленок и сравнение полученных нами данных с рентгеновскими [6], оказавшимися идентичными, позволил сделать вывод о соответствии состава тонких пленок составу массивных Ag_2S , электронограммы от которых индицируются на основе ромбической кристаллической решетки с периодами, установленными в [5]. Схема реального распределение фаз по плоскости конденсации, полученное в результате анализа электронограмм приведена на рис.2. Излишки отдельных компонентов, которые следовала бы ожидать не наблюдались. Отсутствие чистых компонентов и неизменность постоянных кристаллических решеток образующихся фаз до и после термообработки пленок при различных температурах объясняется сильной миграцией атомов серебра по плоскости конденсации, в результате чего происходит выравнивание концентраций. Аналогичный факт отмечен также и в работе [17], в которой образование однородных образцов, автор объясняет большой подвижностью и миграцией ионов меди: Им отводится важная, если не главная роль в постарении кристаллических решеток сплавов.

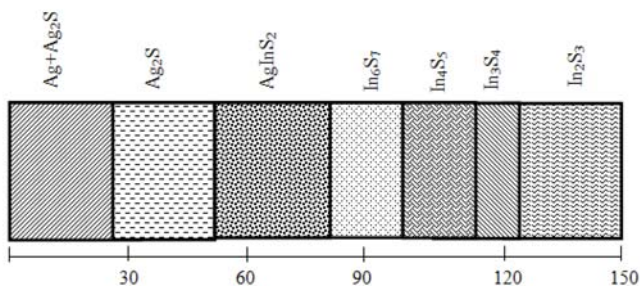


Рис.1. Схема распределения фаз в плоскости конденсации для системы Ag-In-S

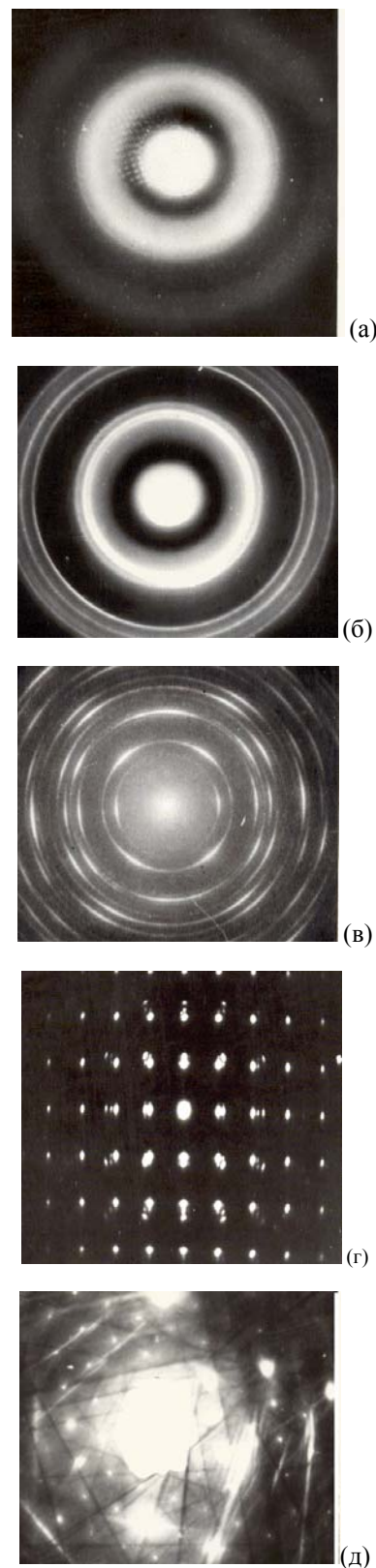


Рис.2. Электронограммы от тонких пленок $AgInS_2$, полученных различных температурах подложек. а) аморф, $T_n=20^\circ C$; б) поликристалл, $T_n=403-413$; в) текстура, $T_n=428-433K$; г) монокристалл, $T_n=473K$; д) кучки линии с расщепленными рефлексам, $T_n=543K$

Фазы составов In_2S , InS , In_5S_6 , In_3S_5 не наблюдались ни в одном из опытов, что объясняется селективностью фазообразования и предпочтительного образования

лишь некоторых фаз на плоскости конденсации, отмеченное в ряда других систем [11-12] .

При последовательном осаждении компонентов системы Ag-In-S в вакууме независимо от порядка напыления, фазообразование не отличается от случая одновременного их испарения. При одновременном и последовательном испарении протяженность областей образующихся фаз одинакова.

Завершение процессов фазообразования сразу в ходе нанесения слоев компонентов друг на друга свидетельствует о большой скорости реактивной диффузии между элементарно – составляющими системы Ag-In-S, что не позволяет в конечном итоге учесть кинетику взаимодействия этих компонентов. Тонкие пленки двойного сульфида состава $AgInS_2$ толщиной ~30 нм нами получены также испарением синтезированного вещества на подложки из свежесколотых монокристаллов NaCl, KCl, NaBr, и целлулоида. Температура подложек (T_n) варьировалась в интервале 293-523К, скорость осаждения ~1,5нм/сек.

Аморфные пленки $AgInS_2$ (рис.2а) с значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda=27,79; 33,95; 59,61$ кристаллизуются при 423К на основе тетрагональной сингонии с периодами $a=0,588; c=1,12$ нм, ПЧ $142m$ [13].

Тонкие слои $AgInS_2$, осажденные на подложки, находящиеся при комнатной температуре имели аморфную структуру с вышеуказанными значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda$. При термообработке аморфных пленок а также при осаждении синтезированного $AgInS_2$ на подложки с $T_n=403-413$ К образуются поликристаллические слои, электронограммы (рис,1б) от которых индицируются на основе кристаллографических характеристик, приведенными в таблице. Последующий рекристаллизационный отжиг при температуре 428-433К поликристаллических пленок приводил к формированию текстурированных пленок высокого совершенства, интенсивности centrosymmetric рефлексов, которых принимают одинаковые значения. Электронограммы от текстуры (рис.2в) также индицируются с параметрами кристаллической решетки, совпадающими с данными [13,18].

При осаждении $AgInS_2$ на предварительно подогретые подложки NaBr до 443-448К приводил к образованию пленок метастабильных состояний, состоящие из смеси поликристалла с мозаичным монокристаллом. С увеличением температуры подложек, соответствующих поликристаллу интенсивности дифракционных линий уменьшались, а точечных рефлексов свидетельствующих об образовании монокристаллических блоков возрастали.

На электронограммах от указанной смеси, однако появляются дополнительные сверхструктурные слабые точечные рефлексы. Образование равновесных монокристаллических пленок без каких-либо промежуточно-переходных метастабильных состояний происходит при температуре подложек NaBr подогретых до 473К. Сильные рефлексы электронограммы (рис.2г) от монокристалла $AgInS_2$ индицируются на основе hko рефлексов известной тетрагональной решетки. Совокупность рефлексов, включая дополнительно слабых удается проиндицировать при параметра $a=1,77$ нм;

Электронограммы, снятые под углом 308К, позволил определить период „с”, оказавшим равным 2,24нм.

Периоды решеток исходной и сверхструктурной фазы $AgInS_2$ связаны следующими простыми соотношениями: $a_{св.стр.} \approx 3a_0; c_{св.стр.} \approx 2c_0$

Монокристаллические пленки сверхструктурной фазы $AgInS_2$ располагаются плоскостями(100), ориентирующиеся параллельно граням(100) Одна NaBr. элементарная ячейка сверхструктуры сопрягается с тремя ячейками подложки. Относительное несоответствие сопрягающихся кристаллических сеток при этом составляет ~2%, что и способствует в этом случае росту монокристаллических пленок $AgInS_2$.

Таким образом найденные периоды, связанные с постоянными начальной фазы с простыми соотношениями позволяет отнести систему дифракционных отражений, принадлежащая тетрагональной кристаллической решетке сверхструктурной фазы $AgInS_2$. Сверхструктурная фаза является неупорядоченной и возникает в результате разупорядочения некоторых положений атомов и вакансий в упорядоченной исходной структуре. Закономерности аналогичного фазового перехода в результате которого сверхструктуры обладают лишь средней статистической периодичностью, впервые установлены для фаз систем Ta-O, Nb-O,

Tl-S(Te) и Tl-In-S(Se) [19-22]. При возникке тройного сплава $AgInS_2$ на сколы монокристалла LiF, нагретого до 543К и последующей выдержке пленок при указанной температуре в течении 20 мин, формируются монокристаллические пленки с совершенной структурой. На электронограммах (рис. 2д), полученных от пленок, образующихся в подобных условиях присутствуют кучки - линии с расщепленными точечными рефлексами, свидетельствующие о наличии в пленках крупных монокристаллических блоков с угловым разбросом не более 4-5°.

- | | |
|---|--|
| <p>[1]. <i>H Bilz., W Weber.</i> The Physics of Latent Image Formation in Silver Halides. Proc. I. nt. Symp. Trieste. 11-14 july, 1983/Ed. A. Baldereshi. Singapore: Wold Sci. Publ. Co., 1984, p.25-36.</p> <p>[2]. <i>Е.С Макаров.</i> Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947, 325с</p> <p>[3]. <i>A Fruch.</i> The Crystallography of Silver Sulfide, Ag_2S // Zeitsch. Kistallogr., 1958,v.110, №2, p. 136-144</p> | <p>[4]. <i>C. A. Roomans</i> New Type at Cation-Vacansy Ordering in the Spinel Lattice at In_2S_3 // J.Inorg.Nucl., 1959, v.11, № 1, p.78-79</p> <p>[5]. <i>A Fruch.</i> The Use of Zone Theory in Problems of Sulfide mineralogy, part III; Polimorphizm of Ag_2Te and Ag_2S //Amer. Mineralogy., 1961, v.46, №5-6 p.600-654</p> <p>[6]. <i>М Хансен., К Андерко.</i> Структура двойных сплавов : В 2-х т.1, М: Металлургиздат, 1962 , 608с.</p> |
|---|--|

- [7]. *J Hogg., W.Duffin* The Crystal Structure of In_6S_7 //Acta Crystallogr., 1967, v.23, №11, p. 66-69
- [8]. *S Sharma.* Structural Transformation Cuprous Selenide and Silver Sulphide Alloy thin films by Electron Diffraction //Nature,1965, v.206, №4980, p.187-188
- [9]. *G King.* The Crystal Structure at In_2S_3 //Acta Crystallogr., 1962, v.15, №10, p.512-514
- [10]. *С. А. Векинский* Новый метод металлографического исследования сплавов. М.: Гостехиздат, 1944, 252с.
- [11]. *АФ.Илиев., Д.И Исмаилов., И.В., Иванова Р .Б Шафизаде* Фазообразование в тонких пленках системы TL-S //Изв. АН СССР, Неорган.материалы, 1986, т.23, №4, с.574-576
- [12]. *Д. И Исмаилов., Ф.И Алиев., Р.М., Султанов Р.Б Шафизаде* Фазовый состав пленок системы Tl-In-Se //Изв. АН СССР , Неорган. материалы, 1991, т.27, №3, с.474-476
- [13]. Физико – химические свойства полупроводников веществ /Справочн., ред. *А. В Новоселева., В.Б., Лазеров* М.: Наука, 1979, 340с.
- [14]. *H Hahn., W Klingler.* Röntgenographische Beitrage Zu den Systemen Thallium /Schwetel, Thallium/Selen und Thallium/Tellur //Zeitsch. Für Anorg .Chem., 1949, v.260, №1-36 s.110-119
- [15]. *G. King* The Crystal Structure at In_2S_3 //Acta Crystallogr., 1962, v.15, №10, p.512-514
- [16]. *Н. Х. Абрикосов* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука , 1975, 195 с.
- [17]. *Р. Б Шафизаде* Фазообразование и кинетика фазовых превращений в пленках $\text{A}^{\text{I-VI}}$. Баку , Изд. „Элм“, 1983, 168с.
- [18]. *Н., Hahn G.Frank, W., Klingler A Meyer. G., Storger* Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur //Zeitsch. Für anorgan. und allgem. chem., 1953, v.271, №3-4, p. 153-170
- [19]. *З. Г.Пинскер, Р.М Имамов., В. И Хитрова.* Новые экспериментальные данные о процессах упорядочных в сложных структурах // Украинский физич. журн., 1970, т.15, №1, с. 124-126
- [20]. *Ф. И Алиев., Д. И Исмаилов., Р. Б. Шафизаде* Электронографическое исследование пленок TLS, полученных вакуумным осаждением // Кристаллография, 1985, т.30, №4, с. 829-830
- [21]. *Р. Б., Шафизаде Ф. И.Алиев Д. И., Исмаилов* Электронографическое исследование пленоким TLTe, полученных вакуумным осаждением // Докл. АН Азерб. ССР, 1988, т.44, №6, с. 21-23
- [22]. *Д. И Исмаилов., Ф. И., Алиев Р. Б Шафизаде.* Сверхструктурная фаза Tl In Se // Докл. АН Азерб. ССР, 1989, т.45, № 11-12, 27-29.

Daxil olunub: 01.07.2007