

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ СИСТЕМЫ Cu – Ga – S, КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОΡФНЫХ ПЛЕНОК CuGaS₂

М.А. НУРИЕВ

*Нахичеванский Государственный Университет
Нахичевань-373630, Университетский городок*

Э.Э. АЛЕКПЕРОВА, Д.И. ИСМАИЛОВ

*Институт Физики
НАН Азербайджанской Республики
AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Elektronoqrafik tədqiqatlarla Cu – Ga – S sisteminin nazik təbəqələrində fazalar tarazlığı öyrənilmişdir. Cu, Ga, S elementlərinin ardıcıl və eyni vaxtda buxarlandırılmaları ilə tərkib və quruluşca fərqlənən 6 ikiqat-Cu₂S₂, CuS, Ga₂S, GaS, Ga₂S₃ və CuGaS₂ tərkibli üçqat birləşmə alınmışdır. Kinematik metod ilə CuGaS₂ amorf təbəqələrində faza çevrilmələrinin kinetikasi tədqiq edilmiş, göstərilmişdir ki, amorf təbəqələrinin kristallaşma kinetikasi Avrami-Kolmoqorov qanunauyğunluqları ilə baş verərək $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$ tənliyi ilə ifadə olunur.

Электроннографическими исследованиями установлены фазовые равновесия в тонких слоях системы Cu – Ga – S. При последовательном осаждении Cu, Ga и S независимо от порядка напыления, а также при одновременном испарении компонентов выделены 6 различных по составу и структуре соединений Cu₂S, CuS, Ga₂S, GaS, Ga₂S₃ и одно тройное соединение состава CuGaS₂. методом кинематической электрографии исследована кинетика фазовых превращений в аморфных пленках CuGaS₂. показано, что кристаллизация аморфных пленок CuGaS₂ происходит по закономерностям, установленным Аврами – Колмогоровым и описывается аналитическим выражением $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$.

Phase formation was established by electron diffraction method in thin films of Cu – Ga – S system. Cu₂S, CuS, Ga₂S, GaS, Ga₂S₃ and CuGaS₂ compounds were obtained by simultaneous and consecutive evaporation of Cu, Ga and S. the crystallization kinetics of ternary CuGaS₂ amorphous films have been investigated using kinematics electron diffraction method.

It was shown, that the crystallization occurs in accordance Avrami – Kolmogorov law and is described by $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$ analytic expression.

В наших электронографических исследованиях [1-3] были подтверждены некоторые рентгеновские данные о фазовых составах систем Cu – In – S(Se,Te), обнаружены наличие новых фаз, выявлены существование тройных соединений составов CuInS₂(Se₂,Te₂) и выполнены полные структурные определения аморфных – пленок указанных соединений – установлены величины ближайших межатомных расстояний, радиусы координационных сфер и число ближайших соседей вокруг того или иного атома выбранного за начальный. Определены также кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок двойных сульфидов (селенидов, теллуридов) тройных соединений систем Cu – In – S(Se,Te).

Диаграммы состояния систем Cu – S и Ga – S являющиеся двойными сечениями тройной системы Cu – Ga – S, приведенные в справочнике Хансена и Андерко [4] характеризуются соединениями составов Cu₂S, CuS и Ga₂S, GaS, Ga₂S₃ соответственно. В [5] установлена существования также соединения Cu₇S₄, и нестехиометрического состава Cu_{2-x}S. Согласно [6] при температуре 1213 К по перитектической реакции образуется Ga₄S₅.

Настоящая работа посвящена электронографическим исследованиям процессов фазообразования в системе Cu – Ga – S, т.е. рассмотрению всей совокупности данных о фазовом составе данной системы и созданию единой схемы распределения фаз по плоскости конденсации – выявлению фазовых равновесий в пленочном состоянии а также установлению особенностей фазовых превращений при кристаллизации тонких аморфных слоев

CuGaS₂, полученных как в обычных условиях – условиях отсутствия каких – либо внешних воздействий так и в условиях воздействия на молекулярного пара внешнего электрического поля, напряженностью 2000 В·см⁻¹.

При рассмотрении координационных соотношений в структурах указанных выше соединений возникает трудность четкого определения координационного числа и ближайшего окружения, поскольку у каждого атома имеется ряд соседей на мало различающихся расстояниях. Другой предпосылкой к этому является способность меди находится в соединениях систем Cu–Ga–S в нескольких валентных состояниях. По литературным данным [7] в ряде соединений системы Cu–Ga–S двухвалентная медь представляет равновесие между одновалентным и трехвалентным состояниями ($2Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^+Cu^{3+}$) в соответствии с обычно имеющимися двумя сортами атомов меди, причем в этом случае для одного из них характерно координационное число, равное 5. Такую ситуацию можно характеризовать как усложнение природы химической связи в этих соединениях и следует воспринимать как создающие дополнительную трудность при образовании фаз в пленочном состоянии.

Процесс изготовления образцов в виде тонких пленок сводился к испарению отдельных компонентов из трех источников, находящихся на расстоянии друг от друга. Количество испаряемых веществ подбиралось таким образом, чтобы обеспечить на плоскости конденсации состава всех известных в системе Cu – S, Ga – S фаз. Расчет распределения конденсата на плоскости

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ СИСТЕМЫ Cu – Ga – S, КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ...

конденсации проводился по методу, предложенному в монографии [8]. Вещества испарялись из корзинок, изготовленных из вольфрамовой проволоки $\phi = 0,15$ мм. Высота крайних испарителей, находящихся на расстоянии 150 мм, из которых возгонялись Cu и Ga, составляла 60 мм. Третий источник с серой располагался на высоте 70 мм точно посередине плоскости конденсации. Ввиду того, что размеры испарителей значительно меньше расстояния до плоскости конденсации и испарение происходит равномерно по всем направлениям, таких испарителей следует рассматривать как точечными источниками.

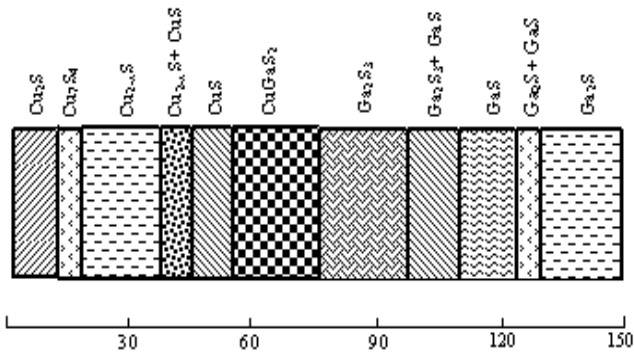


Рис. 1. Распределение фаз по плоскости конденсации в тройном по поле компонентов системы Cu–Ga–S.

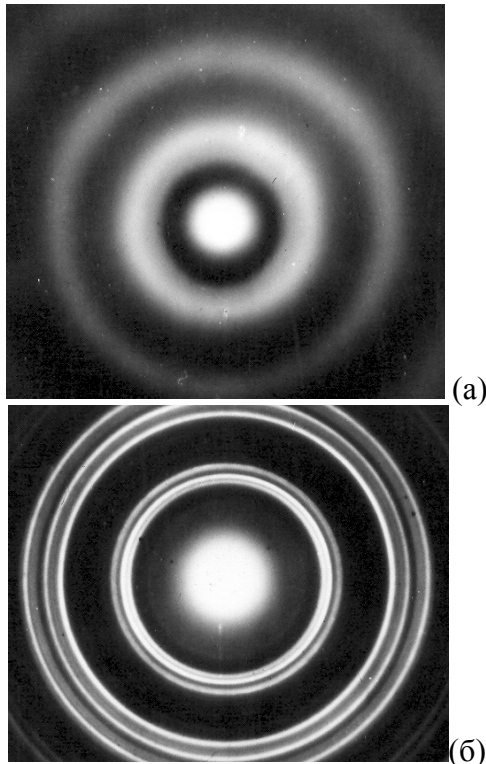


Рис. 2. Электронограмма от аморфного (а) и поликристаллического (б) CuGaS₂.

Плоскость конденсации состояла из последовательно расположенных сеток с целлюлоидной пленкой, параллельно которых помещались свежесколотые кристаллы NaCl, KCl. Образцы, полученные на сетках, служили для анализа распределения фаз по плоскости

конденсации, а пленки, снятые с кристаллов NaCl, KCl использовались в дальнейших исследованиях для изучения фазовых превращений.

Электронографически, анализом пленок, образовавшихся в непосредственной близости от источников Cu и Ga, установлено существования фаз составов Cu₂S и Ga₂S соответственно.

Отсутствие чистых компонентов объясняется с большой подвижностью и сильной миграцией ионов меди и галлия по плоскости конденсации, в результате чего происходит выравнивание концентраций. Аналогичный факт отмечен также и в работе [9], в которой миграции атомов отводится важная, если не главная роль в построении кристаллических решеток сплавов. Соединение Cu₂S с постоянными кристаллической решетки ромбической сингонии $a = 1,19$; $b = 2,73$; $c = 1,35$ нм, ПГС Ab2m (C_{2g}^{15}) при температуре 393 – 398 К претерпевает фазовое превращение и переходит в гексагонального Cu₂S с периодами $a = 0,39$; $c = 0,67$ нм, ПГС C6/mmc [10].

В непосредственной близости области образующейся первичной фазы Cu₂S в очень узкой области плоскости конденсации образуется Cu₇S₄ с периодами ромбической решетки $a = 0,79$; $b = 0,78$; $c = 1,10$ нм, ПГС Pnma (D_{2h}^{16}) [8].

Гранецентрированная кубическая фаза Cu_{2-x}S с периодом $a = 0,79$ выявляется между областями, занимающимися соединениями Cu₇S₄ и CuS, с периодами гексагональной решетки $a = 0,38$; $c = 1,63$ нм, ПГС P6₃/mmc согласующимися с данными [11]. Достаточно протяженную область плоскости конденсации составляет смесь соединения CuS и Cu_{2-x}S.

Все образующиеся фазы системы Cu – S кристаллические, в то время как фазовый состав пленок, полученных со стороны источника Ga характеризуется аморфными соединениями Ga₂S, GaS, Ga₂S₃, кристаллизующиеся с структурными характеристиками, согласующимися с данными приведенными [3]. Наблюдается и диффузная область содержащая смесь соединений Ga₂S₃ и GaS, а также Ga₂S₃ и GaS.

Образующиеся аморфные пленки, с значениями $S = 4\pi \sin\theta/\lambda = 24,10$; 29,50; 53,70; 83,70 нм⁻¹ находящиеся непосредственно под источником серы кристаллизуются в структуре халькопирита – тетрагональной решетке CuGaS₂ с периодами $a = 0,535$; $c = 1,047$ нм, ПГС I4 2d [12].

Тройное соединение системы Cu – Ga – S состава CuGaS₂ кристаллизовалось при температуре 413К.

Время изотермической обработки пленок составляло 20 – 25 мин.

В процессе исследования было замечено, что длительная термообработка тонких кристаллических слоев CuGaS₂ при температурах 413 – 473К и более не приводит к какому – либо изменению в структуре пленок.

При одновременном испарении компонентов, а также в случае последовательного их осаждения, независимо от порядка напыления химических элементов, фазовый состав системы Cu – Ga – S существенно не меняется. Кинетика кристаллизации аморфных пленок CuGaS₂ исследовалась методом кинематической электронографии. Этим методом для тонких пленок любого

соединения достигаются и определяются стационарные конечные значения энергий активаций, при которых вес участвовавший в процессе фазовых превращений материал переходит от аморфного состояния в кристаллической модификации в другую.

На основе анализа интенсивностей дифракционных линий кинематических электронограмм, снятых при различных температурах (438, 453, 473 К) установлено, что кристаллизация аморфных пленок CuGaS_2 , полученных последовательным и одновременным осаждением отдельных компонентов, а также испарением синтезированного вещества описывается аналитическим выражением $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$, установленным Аврами – Колмогоровым.

В аморфных пленках CuGaS_2 происходит двухмерный рост кристалликов ($m = 3$).

Таким образом, электронографический анализ пленок, полученных при одновременном и последовательном испарениях отдельных химических элементов, позволил

выявить наиболее общие закономерности фазообразования в системе $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{S}$, определить фазовый состав плоскости конденсации тройного поля компонентов и сделать заключение, что процесс фазообразования в системе $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{S}$ происходит непосредственно в ходе нанесения слоев компонентов друг на друга. Последнее объясняется большой скоростью реактивной диффузии между Cu , S и Ga . Аморфная фаза CuInS_2 , устойчива при комнатной температуре, кристаллические пленки, которой не претерпевают каким-либо превращениям при температурах 473 и более.

Значения общей энергии активации кристаллизации, энергии активации зародышеобразования (E_3) и дальнейшего их роста (E_p) для пленок, полученных в условиях воздействия на молекулярного пара электрического поля оказываются несколько заниженными по сравнению с таковыми для пленок CuGaS_2 , полученных вне поля (см. табл.1).

Таблица 1

Кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$

Соединения (аморфные)	Напряженность электрического поля (E)	m	Энергия активации кристаллизации		
			$U_{\text{общ.}}$ ккал/моль	E_3 ккал/моль	E_p ккал/моль
CuGaS_2	$E=0$	3	115,1	45,2	34,9
	$E=2000 \text{ в см}^{-1}$	3	92,7	32,8	29,9

- [1]. М.А.Нуриев Фазообразование и фазовые превращения в тонких пленках тройной системы. $\text{Cu} - \text{In} - \text{S}$. Дис. ... к.ф.-м.н. Баку, 1985, 124с.
- [2]. М.А. Нуриев, Д. И. Исмаилов, Р.М. Султанов. Фазообразование при взаимодействии стехиометрических количеств элементарных составляющих системы $\text{Cu} - \text{In} - \text{S}(\text{Te})$ / XII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК – 2006. Москва, 2006, с.428
- [3]. Д.И.Исмаилов, М.А.Нуриев, Э.Э. Алекперова Температурно – временные зависимости кристаллизации аморфных пленок CuInS_2 , CuInTe_2 / Международная Конференция «Неравновесные процессы в полупроводниках и в полупроводниковых структурах». Ташкент, 2007, с. 108 – 109
- [4]. М.Хансен., К.Андерко Структура двойных сплавов: В 2-х т.2, М.: Металлургиздат, 1962, 1488с.
- [5]. N.Morimoto, K.Koto, Shimazki J. Ankite Cu_7S_4 , a new Mineral//Am. mineral, 1969, v.54, p.1256 -1268
- [6]. З.С. Медведева Халькогениды элементов III подгруппы периодической системы: М.:Наука, 1968, 216 с.
- [7]. Георгий Борисович Бокий Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов и их аналогов. Тематич. Сборник (Сост. Под руководством Г.Б.Бокия). Новосибирск, СО АН СССР, 1964, 188 с.
- [8]. С.А.Векишинский Новый метод металлографического исследования сплавов. М – Л.: ОГИЗ, 1944, 252 с.
- [9]. Р.Б. Шафизаде Фазообразование, структура фаз и кинетика фазовых превращений в тонких пленках соединений системы $A^I - B^VI$. Дис. д.ф.-м.н. Баку, 1976, 238 с.
- [10]. M.Buerger, N. Buerger Low – chalcocite and High – chalcocite //Am. Mineral., 1944, v.29, P.55 – 65
- [11]. Djurle S. An X – ray Study on the System $\text{Cu} - \text{S}$ //Acta Chem. Scand., 1958 v.12 №7, P.1415 – 1426
- [12]. Физико – химические свойства полупроводниковых веществ: /Справочник, под ред....М.Наука, 1979, 242 с.

Daxil olunub: 01.07.2007