

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Cu–In–Te И РАСЧЕТ ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ АМОРФНЫХ $CuInS_2$ И $CuInTe_2$

М.А.НУРИЕВ

*Нахичеванский Государственный Университет
AZ 7000, г.Нахичевань, ул. А.Алиева, 1*

Методом электронографического структурного анализа исследованы взаимодействия пленок системы Cu–In–Te. Установлены области существования фаз систем Cu–Te, In–Te и тройного соединения состава $CuInTe_2$. Обсуждаются структурные элементы ближнего порядка в аморфных пленках $CuInS_2$, $CuInTe_2$. Установлены межатомные расстояния, радиусы координационных сфер и число ближайших соседей атомов в тонких аморфных слоях $CuInS_2(Te_2)$.

Двойные сечения тройной системы Cu–In–Te согласно [1-2] характеризуются соединениями составов Cu_2Te , Cu_3Te_2 , Cu_4Te_3 , $CuTe$, Cu_3Te_5 и In_2Te , $InTe$, In_2Te_3 , а также фазой с более высоким содержанием Te, идентифицированной в [2] как In_2Te_5 . Известны немонокалькогениды меди $Cu_{4-x}Te$ (рикардит), $Cu_{2-x}Te$ (вейссит) [3] и индии In_4Te_3 , In_6Te_7 [4-5].

В данной работе изложены результаты исследований фазообразования в системе Cu–In–Te и влияния условий конденсации и дальнейшей термообработки на структурные характеристики наноразмерных пленок двойных и тройных соединений указанной системы. Используя ранее разработанный способ капсулирования исследуемых пленок [6], исключающий окисление легкоокисляемых и улетучивания легкоулетучиваемых компонентов, а также методику испарения из двух и трех источников, методом электронографического структурного анализа установлен фазовый состав пленок тройных соединений системы Cu–In–Te и соединений систем Cu–Te, In–Te, являющихся двойными сечениями тройной системы. Образцы с непрерывно меняющимся составом получались двумя способами. Первый способ состоял в том, что химические элементы Cu, In, Te высокой чистоты одновременно или последовательно испарялись в вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па) из трех источников, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, на подложки, находящиеся при комнатной температуре. В качестве подложек использовались свежие сколы монокристаллов NaCl, KCl, KJ и целлулоид. Исходными материалами при втором способе служили синтезированные соединения $CuTe$ и $InTe$, испаряемые в вакууме из двух источников. В этих случаях на плоскости конденсации образовывался слой с непрерывно меняющимся содержанием меди, индия и серы и обеспечивалась непрерывность изменения составов исследуемых образцов. Электронографический анализ такого слоя позволяет определить фазовый состав в любой точке тройного поля компонентов. Для получения полного представления о фазовом составе в широком интервале температур и концентраций полученные образцы исследованы при различных температурах: от комнатной до 573К. Исследования проводились на поликристаллических пленках, полностью исключающих явления, обусловленные реальной структурой соединений, т.е. блочным строением и ориентированным ростом монокристаллических пленок, текстурированностью и двойникованием.

Электронограммы, полученные через каждые 5÷6мм от образцов, находящихся при комнатной температуре и расположенных вблизи источника Cu, содержат линии гексагонального Cu_2Te с периодами $a=0,4245$; $c=0,7289$ нм. При термообработке образцов начинается постепенное превращение гексагональной фазы в кубическую. С ростом температуры прослеживаются линии рождающейся ГЦК фазы Cu_2Te . Отжиг пленок при 418К в течении 10 минут приводит к образованию кубической решетки, электронограммы которой содержат линии

лишь высокотемпературной ГЦК фазы Cu_2Te с периодом кристаллической решетки $a=0,611\text{нм}$. На электронограммах всей исследованной серии пленок лишние рефлексов не обнаруживается. На плоскости конденсации в непосредственной близости друг от друга образуются мелкокристаллические фазы соединений Cu_3Te_2 , CuTe и Cu_3Te_5 , на электронограммах которых проявляются уширенные дифракционные линии. Общую систему рефлексов на электронограммах, полученных от тетрагонального Cu_3Te_2 , ромбического CuTe и гексагонального Cu_3Te_5 удается проиндексировать с периодами кристаллических решеток $a=0,397$; $c=0,611\text{нм}$; ПГС D_{4h}^7 - $P4/nmm$, $a=0,315$; $b=0,407$; $c=0,692\text{нм}$; ПГС $Pnmm$ - D_{2h}^{13} и $a=1,254$; $c=2,156\text{нм}$; ПГС $P6m2$ - D_{3h}^1 , соответственно. Cu_4Te_3 и фазы переменных составов Cu_{4-x}Te , Cu_{2-x}Te не обнаруживаются. Непродолжительная во времени ($5\div 10\text{мин}$) термообработка поликристаллических пленок, находящихся под источником In при температурах $423\div 453\text{К}$ не приводила к фазовому превращению. Электронограммы, полученные от образцов под источником In содержат линии In_2Te , индицируемые на основе ромбической решетки с периодами элементарной ячейки (ЭЯ) $a=0,446$; $b=1,261$; $c=1,535\text{нм}$ [5]. Дифракционные отражения электронограмм, полученных от образцов через каждые $5\div 7\text{мм}$ из участков плоскости конденсации протяженностью до 20мм от источника индия в сторону испарителя Te индицируются с параметрами ЭЯ ромбического In_4Te_3 $a=1,555$; $b=1,270$; $c=0,446\text{нм}$ [7]. Обе кристаллические решетки соединений составов In_2Te , In_4Te_3 описываются ПГС $Pnmm$. Фаза состава In_2Te в случае последовательного осаждения компонентов не образуется. Независимо от порядка напыления элементов формируются только лишь тонкие слои соединения In_4Te_3 . Область плоскости конденсации значительной протяженности занимает фаза InTe , кристаллизующаяся в тетрагональной решетке с периодами $a=0,8435$; $c=0,7137\text{нм}$, ПГС $I4/mcm$ [2]. В очень узкой области обнаруживаются соединения In_2Te_3 , In_2Te_5 с периодами кубической и моноклинной решеток $a=0,6158\text{нм}$; ПГС $B3$ [2] и $a=0,438$; $b=1,611$; $c=1,337\text{нм}$; $\beta=92,05^\circ$, соответственно.

На плоскости фазовых равновесий не обнаруживаются в пленочном состоянии немонокльогениды составов In_3Te_4 , In_3Te_5 , $\text{In}_9\text{Te}_{17}$, In_4Te_7 , In_2Te_5 , In_2Te_7 , упомянутые в [2].

Тройное соединение состава CuInTe_2 (Рис.1) с периодами тетрагональных ЭЯ $a=0,618$; $c=1,234\text{нм}$, ПГС $I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$, согласующимися с данными [8], образуются точно по середине плоскости конденсации – непосредственно под источником Te . В непосредственной близости CuInTe_2 , экспериментально трудно устанавливаемой, в очень узкой области плоскости конденсации, формируется фаза состава CuIn_5Te_8 с постоянными тетрагональной решетки $a=0,616$; $c=1,232\text{нм}$, ПГС $I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$.

Имеются области сосуществования фаз, электронограммы которых содержат смесь линий тетрагонального CuInTe_2 и кубического In_2Te_3 , а также тетрагонального CuIn_5Te_8 и моноклинного In_2Te_5 . Дальнейшая термообработка пленок CuInTe_2 во всех случаях приводит к улучшению дифракционных картин – происходит перераспределение интенсивностей поликристаллических линий, дифракционные отражения становятся четкими и резкими, что связано с рекристаллизационными процессами. Рекристаллизация поликристаллических пленок CuIn_5Te_8 приводит к образованию текстурированных пленок с осью текстуры “с”, перпендикулярной поверхности подложек (Рис.2).

Первостепенной причиной образования в системе Cu-In-Te только лишь кристаллических фаз, согласно [6] является отношение атомных радиусов не

превышающих значение 1,1. Отношение атомных радиусов для пар Cu–Te, In–Te менее 1,10 и составляет 0,75 (Cu~1,28; Te~1,70Å) и 0,98 (In~1,66; Te~1,70Å) [9], что затрудняет образование аморфных фаз. Аморфные фазы CuInTe₂ и CuIn₅Te₈ получаются при температуре подложек 233К, электронограммы которых содержат диффузные линии с значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda=15,78; 32,37; 56,07$ и $20,73; 33,76; 46,87\text{nm}^{-1}$, соответственно.

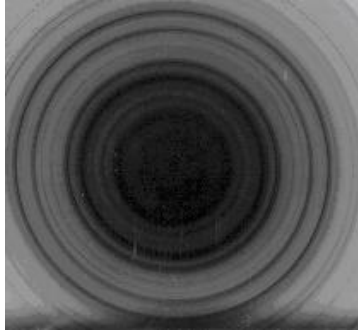


Рис.1.

Электронограмма поликристалла CuInTe₂.

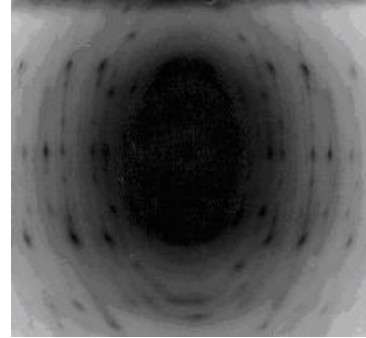


Рис.2.

Электронограмма текстуры CuIn₅Te₈.

Для исследования ближнего порядка аморфные пленки CuInS₂, CuInTe₂ были получены испарением синтезированных веществ. Тонкие аморфные слои состава CuInTe₂ нами были получены на подложках NaCl, KCl предварительно охлажденных до температуры 203К.

Функции радиального распределения атомов 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 была использована электрометрическая система измерения дифракционных максимумов, позволяющая отфильтровывать электроны по энергиям. Данная система, установленная на электронографе серийного производства ЭМР–102 позволяла производить фильтрацию неупруго рассеянных электронов.

Зависимость интенсивности электронного луча I от $S=4\pi\sin\theta/\lambda$, записывалась в режиме непосредственной регистрации электронного тока. С построением функции $I(s)/\sum f^2(s)$ с 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, $\sum f^2(s) = \sum_{i=1}^N a_i f_i^2(s)$, $N=3$ – число сортов атомов, входящих в состав исследуемых CuInS₂, CuInTe₂, 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

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

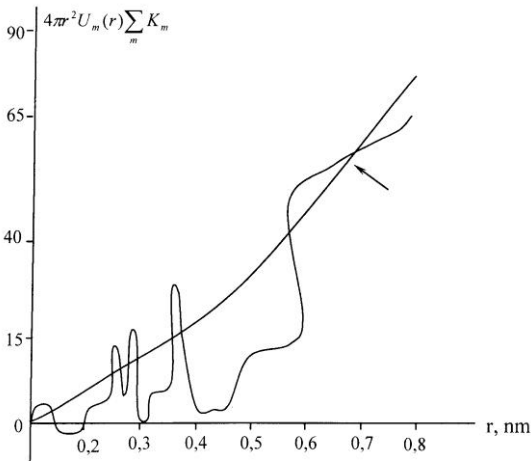
Здесь k_i – относительная рассеивающая способность атома сорта i , равная $f_i(s) / \sum f^2(s)$, $\rho_{ij}(r)$ – парциальные радиальные плотности атомов, ρ – средняя атомная плотность.

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

Нормирующий множитель α определялся как среднее значений, $\alpha_{\min}^{-1} |i(s)_{\max}|$ и $\alpha_{\max}^{-1} \langle I(s) \rangle / \sum f^2(s)_{\min}$

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

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



Кривые радиального распределения аморфных CuInS_2 и CuInTe_2 , построенные на основе экспериментальных кривых интенсивностей, 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.3 приведена кривая радиального распределения атомов (КРРА) аморфного CuInS_2 .

Рис.3.

Кривая радиального распределения атомов CuInS_2 .

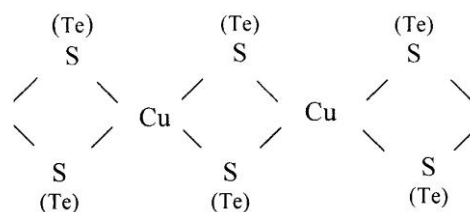
Расстояния $r_1=0,250$; $2,80$ на КРРА $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ интерпретируются, как средние расстояний между атомами Cu-S и Cu-Te , средние тетраэдрические ковалентные радиусы $\text{Cu-S}(\text{Te})=0,256$ ($0,285$) нм.

Расчеты величин площадей под первыми пиками дают значения $22,9$ для CuInS_2 и $31,2$ в случае CuInTe_2 , хорошо совпадающие с экспериментально полученными межатомными расстояниями в $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$. Вторые координационные сферы с радиусами $r_2=0,262$ в КРРА CuInS_2 и $r_2=0,293$ нм в КРРА CuInTe_2 можно интерпретировать как средние расстояний Cu(In)-S(Te) . Эти расстояния больше суммы октаэдрических ковалентных радиусов атомов Cu(In) и серы, а также Cu(In) и теллура. Расчет величин площади под вторым максимумом КРРА CuInS_2 дает значение $\Delta_2=43,1$. Это можно объяснить в предположении, что во второй координационной сфере расстояния In-S встречаются с большей вероятностью, чем расстояния Cu-S .

Расстояния $r_3=0,380$; $0,418$ нм соответствуют расстояниям между одноименными атомами S-S в CuInS_2 и Te-Te в CuInTe_2 .

Основываясь на этих данных, отметим, 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 имеют окружения, состоящие из

четырёх и шести атомов серы (теллура), соответственно, хорошо согласуется с моделью сетки, состоящей, в основном, из структурных фрагментов



В этой модели радиусы первых координационных сфера $r_1=0,250$ нм для CuInS₂ и 0,285 нм для CuInTe₂, если взять в качестве значений межатомных расстояний 0,255 и 0,290 нм для кристаллов CuInS₂ и CuInTe₂, соответственно. Они больше, чем полученные нами экспериментальные значения, показывающие, что ковалентные связи действующие между атомами в кристаллических решетках, сохраняются и даже усиливаются в аморфных пленках составов CuInS₂(Te₂).

Таким образом, выявлено, что матрица аморфных пленок CuInS₂ 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 в аморфных слоях CuInSe₂, установленные нами в [13].

Однако из КРРА, построенных нами для аморфных пленок соединения CuInTe₂, установлено, что наравне с 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 ($n_2=7$), следует предположить, что определенная часть атомов меди в CuInTe₂ имеет окружение, состоящее из восьми атомов теллура. Этим установлено, что в области второй координационной сфере происходит изменение формы структурных единиц и характер их упаковки что приводит к более плотной упаковке структурных димеров в CuInTe₂.

Я признателен зав. лабораторией электронографии Института физики НАНА, д.ф.-м.н. Дж.И.Исмаилову, оказавшему мне большую помощь и поддержку, за сделанные при чтении рукописи полезные замечания. Выражаю свою благодарность А.Ч.Мамедовой и А.И.Мадададзе за оказанное мне содействие в проведении экспериментов.

1. М.И.Кочнев, Т.Н.Зайдман, *ДАН СССР*, **94** (1954) 65.
2. М.Хансен, К.Андерко, *Структура двойных сплавов*, М.: Металлургиздат, **2** (1962) 1488.
3. Structure reports: In 44 v. V.18, 96, N.Y.: MIJ Utrecht, (1952) 845.
4. Н.Х.Абрикосов, *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, (1975) 195.
5. Л.И.Ман, Р.М.Имамов, С.А.Семилетов, *Кристаллография*, **21** (1976) 628.
6. Д.И.Исмаилов, *Фазообразование, структуре и кинетика кристаллизации тонких пленок Tl – S, Tl – Te: Дис. ...канд. физ.-мат.наук*. Баку, (1986) 141.
7. J.Hogg, H.Sutherland, *Acta Crystallogr.*, **29** (1973) 2483.
8. H.Hann, G.Frank, W.Klingler, *Zeitsch. Für anorg. und allgem. Chemie*, **Bd. 271** №3 – 4 (1953) 153.
9. *Таблицы физических величин: Справочник*, под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, (1976) 1006.

10. М.Н.Нуриев, *Фазообразование при взаимодействии стехиометрических количеств элементарных составляющих системы Cu–In–S(Te)* /Труды Национальной конференции по росту кристаллов «НКРК – 2006». Москва, (2006) 428.
11. Д.И.Исмаилов, М.А.Нуриев, Э.Э.Алекперова, *Труды Международной конференции «Неравновесные процессы в полупроводниках»*. Ташкент, (2007) 113.
12. М.А.Нуриев, *Фазообразование и фазовые превращения в тонких пленках тройной системы Cu – In – Se: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Баку*, (1986) 21.

Cu–In–Te SİSTEMİNİN NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ FAZA TƏRKİBİ VƏ AMORF CuInS₂, CuInTe₂ ÜÇÜN ATOMLARIN RADİAL PAYLANMA FUNKSİYASININ HESABLANMASI

M.Ə.NURİYEV

Elektronoqrafik quruluş analizi üsulu ilə Cu–In–Te sisteminin nazik təbəqələrinin qarşılıqlı təsiri tədqiq edilmişdir. Cu–Te, In–Te sistemlərində mümkün fazalar aşkar edilmiş və CuInTe₂ tərkibli birləimə alınmışdır. CuInS₂, CuInTe₂ amorf təbəqələrindəki quruluş elementləri müzakirə edilmişdir. CuInS₂(Te₂) nazik amorf təbəqələrində atomlararası məsafə, koordinasiya sferalarının radiusları və atomların yaxın əhatələri müəyyən olunmuşdur.

PHASE COMPOSITION OF Cu–In–Te SYSTEM AND CALCULATION OF FUNCTION OF RADIAL DISTRIBUTION OF ATOMS FOR AMORPHOUS CuInS₂, CuInTe₂ THIN FILMS

M. A. NURIYEV

Interaction of thin films of Cu–In–Te system have been investigated by electron diffraction structure analysis method.

Existing phases region have been established and CuInTe₂ ternary compound has been obtained. Short-range order parameters of CuInS₂, CuInTe₂ amorphous films have been discussed. Interatomic distances, radii of coordination spheres and number of neighbor of atoms have been determined in thin amorphous CuInS₂(Te₂) films.

Редактор: Ю.Асадов