

УДК 621.315.592

Образование фаз в пленках системы Ag–In–Se

© Д.И. Исмаилов, Н.К. Керимова[¶]Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 22 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

Методом электронографического структурного анализа исследованы процессы фазообразования и фазовых переходов в тонких слоях системы Ag–In–Se. Установлены фазы, образующиеся в начале процесса взаимодействия пленок, и фазовые превращения, происходящие во время отжига объектов в вакууме. Выявлено, что тонкие слои соединения состава AgInSe_2 , формирующиеся в результате одновременного и последовательного осаждения компонентов, получают аморфными, при этом кристаллизация приводит к образованию текстурированных пленок высокого совершенства.

PACS: 64.75.St, 64.70.dg, 81.05.Gc, 61.43.Dq

1. Введение

Согласно данным [1,2], в системе AgSe–InSe при отношении $\text{AgSe}:\text{InSe}$, равном 1:1, обнаружено тройное соединение состава AgInSe_2 . Рентгеновские данные [3] по соединениям систем Ag–Se, In–Se, которые являются двойными сечениями тройной системы Ag–In–Se, очень противоречивы. В системе Ag–Se отмечено лишь одно бинарное соединение с двумя модификациями: низкотемпературной $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ и высокотемпературной $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. Структуру $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ авторы работы [4] относят к тетрагональной модификации с параметрами решетки $a = 0.06$ нм, $c = 0.498$ нм, которая при температуре 406 К переходит в кубическую объемно-центрированную фазу с периодом $a = 0.494$ нм. В работе [5] установлено существование низкотемпературной ромбической фазы $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ с периодами $a = 0.705$, $b = 0.4325$, $c = 0.782$ нм и высокотемпературной кубической объемно-центрированной модификацией $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ с периодом $a = 0.498$ нм. При исследовании тонких сублимированных пленок $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ полученные электронограммы проиндцированы на основе ромбической ячейки с периодами $a = 0.705$, $b = 0.785$, $c = 0.433$ нм [6].

Группы слабых отражений, однако, при этом не были приняты во внимание. Сплавы системы In–Se характеризуются соединениями составов In_2Se , In_2Se_3 , InSe , In_4Se_3 . Литературные данные о некоторых из этих фаз также противоречивы. Так, в работе [7] указывается, что селенид индия In_2Se_3 имеет низкосимметричную структуру, вследствие чего проиндцировать дебаеграмму авторам не удалось. В работах [8,9] высказаны предположения, что In_2Se_3 имеет по меньшей мере 3 различные модификации: α , β и γ . Устойчивая при комнатной температуре — модификация α , выше 473 К — модификация β и в области 773–973 К — модификация γ . К настоящему времени считается законченным определение кристаллических структур только α - и β -модификаций.

В работе [10] установлена возможность существования In_2Se_3 только в двух модификациях.

Вопросы фазообразования в рассматриваемой тройной системе в пленочном состоянии не исследованы, а имеющиеся в литературе данные [1–10] посвящены в основном вопросам синтеза отдельных соединений.

Цель данной работы заключается в установлении фазового состава системы Ag–In–Se в тонких пленках, образующихся в результате взаимодействия отдельных компонентов, конденсированных в вакууме, и определении области стабильности позиционно упорядоченных фаз в данной тройной системе.

2. Экспериментальная часть

Для получения сплавов системы Ag–In–Se возгонкой в вакууме лучшим методом является одновременное испарение и конденсация компонентов. В этом случае создается возможность полного смешивания компонентов нужного состава, что является необходимым условием образования той или иной фазы данной системы. Поскольку Ag, In и Se по упругости паров резко отличаются друг от друга, для сохранения стехиометричности их одновременное испарение было достигнуто предварительной регулировкой температуры печей. Источниками испарения служили вольфрамовые (или молибденовые) конически навитые спирали. Крайние из трех источников, из которых испарялись Ag и In, находились на расстоянии 150 мм друг от друга и на высоте 70 мм над плоскостью конденсации. Третий испаритель с селеном располагался на высоте 80 мм между источниками Ag и In посередине плоскости конденсации. Количество испаряемых веществ Ag, In, Se составляло около 13.5–14.0, 9.2–9.5, 10.0–10.5 мг соответственно.

Поскольку скорость селенирования и сульфирования серебра и индия чрезвычайно высока, нами также исследованы интервалы стехиометричности соединений при фазообразовании в системе Ag–In–Se при послойно-раздельном испарении компонентов. Процессы взаимодействия и фазообразования при одновременном

[¶] E-mail: kerimova-nurlana@mail.ru

Кристаллографические характеристики системы Ag–In–Se

Фаза	Сингония	ПГС	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	Аморфные фазы	Ссылки
						$S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, нм ⁻¹	
α -Ag ₂ Se	Ромбическая	$P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$	0.433	0.706	0.776		[2]
β -Ag ₂ Se	Кубическая	$Fm\bar{3}m - O_h^5$	0.498				[2,3]
In ₂ Se	Ромбическая	$Pnmm - D_{2h}^{12}$	1.524	1.232	0.407		[2]
	» »		0.407	1.226	1.526		[3]
α -In ₂ Se ₃	Гексагональная		1.600		1.924	19.55, 32.3, 54.07, 65.02	[2]
β -In ₂ Se ₃	» »	$C_6^2 - P6_1$	0.711		1.930		[2]
γ -In ₂ Se ₃	Кубическая		1.010				[2]
	Ромбоэдрическая	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	0.405		2.877		[2]
	» »	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	0.405		2.941		[2]
In ₅ Se ₆	Моноклинная		1.743	0.420	0.939		[2]
InSe	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$	0.402		2.505	20.16, 33.26, 60.05	[2–3]
	Гексагональная	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	0.404		1.692		[2]
In ₄ Se ₃	Ромбическая	$Pnmm$	1.529	1.230	0.408	22.35, 40.10, 51.55	[1–2]
AgInSe ₂	Тетрагональная	$I\bar{4} 2m$	0.609		0.171	18.05, 28.42, 35.48, 52.33	[2]

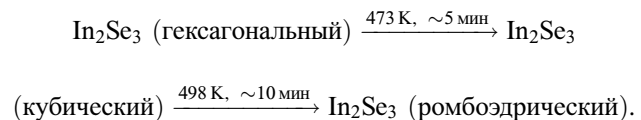
и последовательном испарении химических элементов исследовали с помощью метода электронографического структурного анализа. Структурные характеристики кристаллических решеток образующихся пленок определяли с помощью электронографа заводского производства марки ЭМР-102 с электрической системой измерения интенсивностей дифракционных отражений. Для предотвращения окислительных процессов и реиспарения легколетучего компонента в результате последующей термообработки пленок последние помещались в углеродные капсулы, как это было сделано при изучении системы Tl–In–Se [11]. Максимальная толщина тонких слоев с учетом углеродных пленок не превышала 50 нм. При общей длине плоскости конденсации 150 мм электронографирование пленок, образующихся на поверхности свежеослоотых монокристаллов NaCl, KCl, производилось от точек, расположенных друг от друга на расстоянии 3–5 мм.

3. Результаты и их обсуждение

Расчет и анализ электронограмм объектов, полученных одновременной конденсацией серебра, индия и селена, показал, что на плоскости конденсации, где по расчетам концентрации исходных компонентов с наибольшей вероятностью следовало ожидать образование соединений рядов систем Ag–Se и In–Se, содержатся 4 кристаллические и 3 аморфные фазы. Значения $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, соответствующие диффузным кольцам на электронограммах, полученные от аморфных пленок, и параметры кристаллических решеток соединений системы Ag–Se, In–Se приведены в таблице.

Анализом электронограмм от поликристаллических объектов выявлено, что соединение Ag₂Se на плоскости конденсации образуется в двух модификациях — кубической с периодом $a = 0.4983$ нм и ромбической с постоянными $a = 0.4333$, $b = 0.7062$, $c = 0.7764$ нм. Кубическая фаза наблюдается в очень узкой, экспериментально трудно устанавливаемой области коллектора, содержащей избыток Se, а также в смеси с ромбической фазой. Тетрагональную модификацию Ag₂Se с периодами решетки $a = 0.706$, $c = 0.498$ нм, которая была установлена в работе [12], в чистом виде зафиксировать не удалось (на коллекторе образуется смесь ромбической и тетрагональной фаз).

Термообработка аморфных слоев в колонне электронографа при температурах 423–463 К в течение 10–15 мин приводит к их кристаллизации. Кристаллизация аморфных пленок позволила установить 5 различных по составу и 6 различных по структуре фаз. Аморфные слои соединения состава In₂Se₃, кристаллизующиеся в гексагональной α -модификации при 473 К, претерпевают фазовое превращение и переходят в высокосимметричную кубическую фазу γ -In₂Se₃. Последующая термообработка γ -фазы при 498 К в течение 10 мин приводит к переходу в ромбоэдрическую фазу. Схема формирования ромбоэдрической фазы вследствие взаимодействия индия и селена может быть представлена следующим образом:



Аморфные пленки (рис. 1), образующиеся непосредственно под источником селена, электронограммы от которых содержат значения $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 18.05, 28.42, 35.48, 52.33$, кристаллизуются на основе тетрагональной сингонии AgInSe_2 . Тройное соединение AgInSe_2 закристаллизовалось при 458 К (рис. 2). Дальнейшая термообработка поликристаллических пленок при 493 К и выше приводит к их рекристаллизации и образованию текстурированных пленок (рис. 3).

На рис. 4 приведена схема распределения фаз на коллекторе, на которой отмечены составы фаз, соответствующие процентному содержанию компонентов.

Процессы взаимодействия и фазообразования в системе Ag–In–Se при одновременном и последовательном

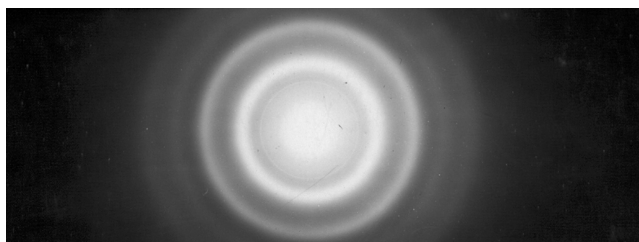


Рис. 1. Электронограмма аморфного AgInSe_2 .

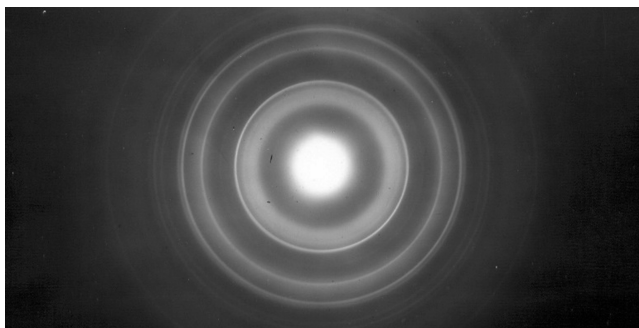


Рис. 2. Электронограмма поликристалла AgInSe_2 .

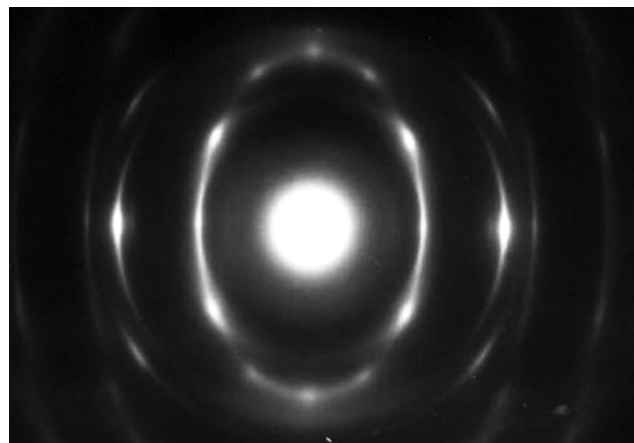


Рис. 3. Электронограмма текстурированных пленок AgInSe_2 ($\varphi = 30^\circ$).

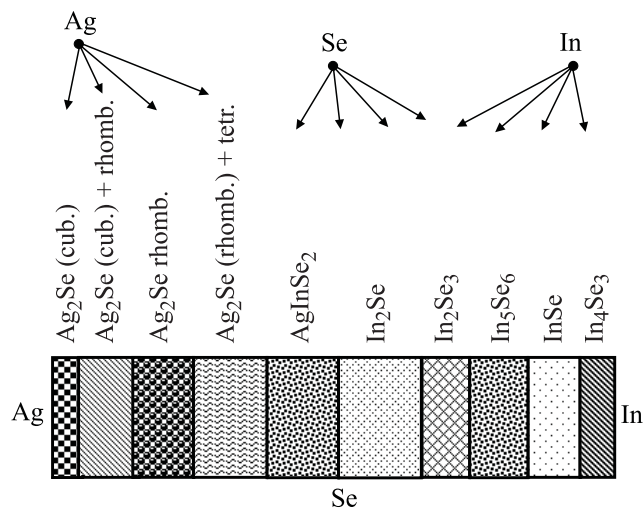


Рис. 4. Схема распределения фаз на плоскости конденсации для системы Ag–In–Se.

испарении компонентов в некоторой степени идентичны. Различие заключается лишь в том, что протяженность областей, занятых той или иной фазой, несколько отличается друг от друга. Основным отличием фазообразования в системе Ag–In–Se в зависимости от способа получения пленок следует считать то, что при раздельном осаждении компонентов, независимо от порядка их напыления на плоскости конденсации, преимущественно формируются соединения составов с ромбической кристаллической решеткой — Ag_2Se , In_2Se . Следует отметить, что соединение In_2Se в отличие от случая одновременного испарения компонентов образуется в кристаллическом состоянии. Однако и в этом случае в системе Ag–In–Se аморфные пленки образуются в широком интервале составов, который расширяется в сторону области соединений, богатых индием и селеном, включая и тройное соединение AgInSe_2 , что значительно шире интервала составов в массивных образцах [13]. Экспериментально наблюдаемый нами факт преимущественного образования ромбических фаз Ag_2Se и In_2Se можно объяснить с учетом того, что возможна взаимная диффузия компонентов, однако данный процесс не везде происходит до конца. Остаются слои серебра, индия и селена, не взаимодействующие друг с другом.

4. Заключение

При одновременном осаждении Ag, In и Se, а также при последовательном испарении компонентов, независимо от порядка напыления, выделены 7 различных по составу и 9 различных по структуре соединений. Образующиеся аморфные пленки системы In–Se, которая является одним из двух сечений тройной системы Ag–In–Se, и тонкие аморфные слои тройного соединения состава AgInSe_2 стабильны при комнатной температуре и кристаллизуются в интервале 458–478 К.

Рекристаллизация поликристаллических пленок AgInSe_2 приводит к образованию текстурированных пленок высокого совершенства.

Список литературы

- [1] H. Harry, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Störger. *Zeitsch. Anorg. Allgem. Chem.*, **271** (3–4), 153 (1953).
- [2] А.В. Новоселова, В.Б. Лазарев. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ* (М., Наука, 1979).
- [3] М. Хансен, К. Андерко. *Структура двойных сплавов* (М., Металлургиздат, 1962).
- [4] A. Boettcher, G. Naase, H. Treupel. *Zeitsch. Angew. Phys.*, **7** (10), 478 (1954).
- [5] Чжоу Цзин-Лян, З.Г. Пинскер. *Кристаллография*, **7** (1), 66 (1962).
- [6] S. Sharma. *J. Mater. Sci.*, **4** (3), 189 (1969).
- [7] H. Hahn, W. Klingler. *Zeitsch. Anorg. Allgem. Chem.*, **260** (1–3), 110 (1949).
- [8] H. Hahn. *Naturwissenschaften*, **44** (20), 534 (1957).
- [9] H. Miyazawa, S. Sugaike. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12** (3), 312 (1957).
- [10] K. Osamura, Y. Murakami, Y. Tomiie. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21** (9), 1848 (1966).
- [11] Д.И. Исмаилов, Ф.И. Алиев, Р.М. Султанов, Р.Б. Шафизаде. *Неорг. матер.*, **27** (3), 474 (1991).
- [12] Р.Б. Шафизаде. *Фазообразование и кинетика фазовых превращений в тонких пленках A^I-B^{VI}* (Баку, Изд-во ЭЛМ, 1983).
- [13] Д.И. Исмаилов. Автореф. докт. дис. (Баку, Ин-т физики НАН Азербайджана, 2007).

Редактор Т.А. Полянская

Phase formation in films of Ag–In–Se system

D.I. Ismayilov, N.K. Kerimova

Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Phase formation and phase transition processes in thin layers of Ag–In–Se system have been investigated by electronographic structural analysis method. The phases formed in the beginning of interaction process of films and phase transformations occurring during samples annealing in vacuum were established. It was revealed, that thin layers of AgInSe_2 compound are amorphous and formed as a result simultaneously and consecutive sedimentation of components. Layer crystallization leads to formation to high perfection texture films.