

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МУБАРИЗ АСКЕР оглы НУРИЕВ

ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В ТОНКИХ СЛОЯХ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
СИСТЕМ A^I - B^{III} - C^{VI} (A^I – Cu; B^{III} – In, Ga; C^{VI} – S, Se, Te)

2211.01 – Физика твердых тел

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени доктора наук по физике

БАКУ – 2018

Работа выполнена в Нахичеванском Государственном Университете и Институте Физики НАН Азербайджана

**Официальные
оппоненты:**

- доктор физико-математических наук,
профессор **Аллахвердиев Керим Рагим о.**,
- доктор физико-математических наук,
доцент **Эфендиева Иззет Мамед г.**,
- доктор физико-математических наук,
профессор **Панахов Тахир Муса о.**

**Ведущая
организация:**

Институт Радиационных проблем
НАН Азербайджана

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 2018 года в
" ____ " часов на собрании Диссертационного Совета D.02.012, дей-
ствующего в Бакинском Государственном Университете.

Адрес: AZ-1148, г.Баку, ул. З. Халилова 23, Бакинский Государ-
ственный Университет, основной корпус, аудитория № 437

С диссертацией можно ознакомиться в Научной Библиотеке Бакин-
ского Государственного Университета

Автореферат разослан " ____ " _____ 2018 года

**Ученый Секретарь
Диссертационного
Совета D.02.012**

доц. М. Р. Раджабов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полупроводниковые тонкие пленки играют очень важную роль в современной оптоэлектронике и развитии таких областей как полупроводниковая и квантовая электроника, которые неразрывно связаны с прогрессом и достижениями в технологии получения наноразмерных пленок с уникальными свойствами, что недостижимо в массивных образцах. Особенно успешно они применяются в быстроразвивающейся технологии интегральных схем, служат основными элементами устройств в преобразователях солнечной энергии, а также в сверхпроводниковых приборах.

Экспериментальными методами, позволяющими изучать эффекты переноса вещества, структуры, фазообразования и кинетики фазовых превращений в столь малых пространственных масштабах, являются только дифракционные методы.

Исследования вышеуказанных процессов и полученные результаты могут быть использованы как в физике твердого тела, так и в других областях физики конденсированного состояния.

Поскольку сохранение или потеря полупроводниковых свойств материалов обуславливаются сохранением или деструкцией ближнего атомного порядка, то определение структур аморфных тел занимают особое место в исследовании тонких слоев. Для сохранения электрофизических свойств полупроводниковых пленок требуется соблюдение определенного температурного режима. При проектировании многослойных тонкопленочных систем для соответствующих расчетов необходимы знания законов перехода из аморфного состояния в кристаллическое или из одной кристаллической модификации в другую, а также и количественные данные по фазовым превращениям, протекающим в пленках.

Следовательно актуальность задач, решаемых в настоящей диссертации в практическом и научном отношении обуславливается установлением границ гомогенности, образующихся на плоскости конденсации фаз при одновременном и последовательном испарении компонентов систем $Cu - In(Ga) - S(Se,Te)$ и степени совершенства монокристаллических структур, структур ближнего атомного порядка и кинетических параметров фазовых превращений в пленках соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$, перспективность которых для создания различных высокоэффективных фотопреобразователей и термоэлементов доказана зарубежными и отечественными исследователями.

Указанные исследования в конечном итоге могут служить в каче-

стве фундаментальных и прикладных основ для целенаправленного поиска новых материалов с заданными и воспроизводимыми свойствами, обоснованному подходу создания необходимых в тех или иных случаях соответствующих технологических режимов, недостижимых в случае исполнения объемных кристаллов.

Цель и задачи исследования. *Основной целью* диссертации является выявление закономерностей формирования и определения фазового состава нанотолщинных пленок, полученных при вакуумной конденсации элементов составляющих двух и трехкомпонентных соединений системы $Cu-In(Ga)-S(Se, Te)$; определение критических параметров формирования сверхструктурных монокристаллических соединений; установление условий получения сверхструктурных фаз тонких пленок четырехкомпонентных твердых растворов на основе $CuGa_{1-x}Ge_xTe_2$; определение ближнего порядка аморфных фаз и установления при фазовых превращениях кинетических параметров кристаллизации в обычных условиях и под действием электрических полей.

Для достижения поставленной цели выполнены следующие *задачи*:

1) Установлены закономерности образования фаз, образующихся в результате взаимодействия вакуумных конденсаторов систем $Cu-In(Ga)-S(Se, Te)$ фазового состава и области существования их двойных и тройных соединений.

2) Определены условия получения монокристаллических пленок и установления возможностей существования сверхструктурных фаз, необнаруженных в массивных образцах соединений группы $A^I B^{III} C^{VI}_2$.

3) Получены твердые растворы замещения на основе сверхструктурных фаз состава $CuGa_{1-x}Ge_xTe_2$ и $TaGaSe_2 - CuGaSe_2$.

4) Построены кривые радиального распределения атомов и определены межатомные взаимодействия в аморфных пленках $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$.

5) Установлена температурно-временная зависимость кристаллизации наноразмерных аморфных пленок составов $CuInS_2(Se_2, Te_2)$ и $CuGaS_2(Se_2, Te_2)$.

6) Определены кинетические параметры кристаллизации аморфных слоев, конденсированных в обычных условиях, и в условиях воздействия внешнего электрического поля, напряженностью 1500 В/см.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являются наноразмерные пленки соединений группы $A^I B^{III} C^{VI}_2$, которые многочисленными работами отечественных и зарубежных исследовате-

лей определены и рекомендованы как перспективные материалы. Соединения данной группы в качестве объектов для исследования вышеуказанных процессов были выбраны потому, что в тройных соединениях группы $A^IVB^III C^{VI}_2$, кристаллизующихся в структуре халькопирита, представляющих значительный интерес для практического применения в той же области, что и применение соединений A^IVB^VI , преобладают ковалентные силы межатомного взаимодействия. На их основе могут быть созданы фоточувствительные – поверхностно-барьерные структуры и применены в широкополосных фотопреобразователях неполяризованного излучения в виде барьеров Шоттки и т.п.

Вопросы, связанные с образованием фаз в наноразмерных слоях $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$, а также процессы фазовых превращений, протекающих в результате термической обработки пленок, исследовались на электронографе ЭГ. Полученные направленной кристаллизацией сверхструктурные эпитаксиальные пленки тройных соединений систем $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$ и образование твердых растворов на основе сверхструктурных фаз исследованы методами дифракции высоких энергий на электронографах марок ЭГ, ЭМР-102 и на электронном микроскопе марки УЭМВ-100 с разрешающей способностью порядка 1 нм.

Для исследований особенностей микроструктур были использованы одноступенчатые угольные реплики. При исследованиях поверхностных структур микрокристаллических пленок использован метод двухступенчатых формварово-угольных или серебряно-угольных реплик, применение которых позволило сохранить и получить точные отпечатки поверхностей аморфных и кристаллических соединений группы $A^IVB^III C^{VI}_2$.

При исследовании структур аморфных пленок $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$ экспериментальные кривые рассеяния электронов получены микрофотометрически на приборе МФ-4 и с помощью электрической регистрации в электронографе ЭМР-102 с использованием противоположа, при ускоряющем напряжении 50 кВ.

Исследование кинетики фазовых превращений аморфных пленок тройных соединений $A^IVB^III C^{VI}_2$, полученных как в обычных условиях, так и в условиях воздействия электрического поля, проводилось методом кинематической электронографии. Исследуемые пленки получались методом термического испарения в вакуумных испарителях ВУП-1, ВУП-4, сопряженных с универсальным источником питания УИП-1.

Научная новизна диссертации. Наиболее важные результаты со-

стоят в следующем:

1. Получены закономерности фазообразования в системах $CuIn(Ga)-S(Se, Te)$. Выделены промежуточно-переходные, метастабильные аморфные и термодинамически устойчивые кристаллические фазы соединений группы $A^IVB^{III}C^{VI}_2$. Показано, что аморфные фазы реализуются в широком интервале составов, что значительно шире интервала составов, полученных быстрым охлаждением расплавов соединений, указанных выше систем.

2. Электронографическим и электронномикроскопическими исследованиями установлены возможности существования в эпитаксиальных пленках сверхструктурных фаз со сверхпериодами, соразмерных с исходными фазами, постоянных решеток, находящихся в простых соотношениях между собой. Установлено, что возникновение сверхструктур происходит в результате разупорядочения упорядоченных начальных структур. Сверхрешетки соединений группы $A^IVB^{III}C^{VI}_2$ обладают средней статистической периодичностью и описываются пространственной группой симметрии кристаллов $I\bar{4}(S_4^2)$.

3. В результате внедрения примеси германия в кристаллическую решетку соединения $CuGaTe_2$, обладающего сверхпериодами в результате взаимной растворимости и замещения атомов Ga атомами германия, периоды кристаллической решетки монокристаллических пленок сверхструктурной фазы подвергаются отрицательному кристаллическому сжатию в пределах 0,5-0,8 нм, образуя твердые растворы замещения на основе сверхструктурной фазы состава $CuGa_{1-x}Ge_xTe_2$.

4. Аморфные пленки соединений $A^IVB^{III}C^{VI}_2$ обладают структурой, аналогичной ближнему атомному порядку в массивных кристаллах соответствующих тройных соединений. Ковалентные связи, действующие между атомами кристаллических веществ, сохраняются и в аморфных слоях соединений $A^IVB^{III}C^{VI}_2$, соответственно сохраняются и полупроводниковые свойства.

5. Кинетика кристаллизации аморфных пленок составов $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$, конденсированных в обычных условиях и в условиях воздействия внешнего электрического поля, подчиняется закону Авраами-Колмогорова и описывается аналитическим выражением $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$. Внешнее электрическое поле независимо от порядка приложения – параллельно или перпендикулярно к плоскостям подложек, увеличивает скорость кристаллизации и снижает температуру кристаллизации аморфных пленок соединений $A^IVB^3C_2^6$. При

этом мерности роста кристалликов остаются неизменными.

Научная и практическая ценность. Установление границ фазовых равновесий в тонких слоях соединений группы $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ и условий формирования с различными субструктурами, выявление особенностей границ образования аморфных и кристаллических пленок, получение сведений о процессах фазовых превращений, имеющих непосредственное отношение к перепадам температурно-временных зависимостей полупроводниковых переходов, представляют практическую ценность настоящей диссертации. В работе определены технологические особенности структурирования сверхрешеток составов $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$, которые также могут быть использованы при создании фоточувствительных структур в виде барьеров Шоттки, а также применены в фотопреобразователях неполяризованного излучения.

Определение атомных структур аморфных пленок и термической устойчивости пленок различных субструктур имеет самостоятельный научный и теоретический интерес.

Основные защищаемые положения:

1. При послойном осаждении $Cu - In - S$ в вакууме, независимо от порядка напыления химических элементов, фазовый состав плоскости конденсации не отличается от случая одновременного их осаждения. Протяженности областей, образующихся двойных соединений и тройных соединений состава $CuInS_2$ при одновременном и последовательном осаждении компонентов, одинаковы. Фазовые составы систем $Cu - S$ и $In - S$, являющиеся двойными сечениями тройной системы $Cu - In - S$, характеризуются кристаллическими соединениями, Cu_2S , $Cu_{2-x}S$, Cu_7S_4 , CuS а также смеси Cu_7S_4 с CuS и наличием аморфных фаз соединений InS , In_6S_7 , In_2S_3 , In_3S соответственно. Тройное соединение состава $CuInS_2$ формируется в аморфном состоянии с значениями $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 25,32 ; 34,52 ; 58,27 \text{ нм}^{-1}$.

2. Плоскость конденсации системы $Cu - In - Te$ с непрерывно меняющимся содержанием меди, индия и теллура, в который обеспечивалась непрерывность изменения составов исследуемых образцов, характеризуется лишь кристаллическими соединениями Cu_2Te , Cu_3Te_2 , $CuTe$, Cu_3Te_5 , In_2Te , In_4Te_3 , $InTe$, In_2Te_3 , In_2Te_5 и тройными соединениями $CuInTe_2$, $CuIn_5Te_8$. Гексагональная модификация соединения Cu_2Te является первично образующейся фазой, на основе которой

при температуре 418 К формируется ГЦК фаза Cu_2Te . Рекристаллизация поликристаллических пленок $CuIn_5Te_8$ приводит к образованию текстурированных пленок с осью текстуры "с", перпендикулярной поверхности подложки. Аморфные фазы $CuInTe_2$ и $CuIn_5Te_8$ получают при температуре подложки 233 К, электронограммы от которых содержат диффузные линии со значениями $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 15,78; 32,37; 56,07$ и $20,73; 33,76; 46,87 \text{ нм}^{-1}$ соответственно.

3. Электронографическим анализом пленок системы $Cu-Ga-S$ установлено существование в пленочном состоянии кристаллических фаз Cu_2S , $Cu_{2-x}S$, Cu_7S_4 и Ga_2S , GaS , Ga_2S_3 , $CuGaS_2$ образующихся в аморфном состоянии. Соединение Cu_2S с постоянными Элементарной ячейки (ЭЯ) ромбической сингонии $a = 1,19; b = 2,73; c = 1,35 \text{ нм}$ при температуре 398 К претерпевает фазовое превращение и переходит в гексагональную фазу с периодами ЭЯ $a = 0,39; c = 0,67 \text{ нм}$.

Аморфные пленки $CuGaS_2$ с значениями $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 24,10; 29,50; 53,70; 83,70 \text{ нм}^{-1}$ кристаллизуются в структуре халькопирита – тетрагональной решетке с периодами $a = 0,535; c = 1,047 \text{ нм}$, пространственная группа симметрии (ПГС) $I\bar{4}2d$. Термообработка кристаллических слоев $CuGaS_2$ при температурах 413-473 К и более не приводит к структурным изменениям пленок.

4. При взаимодействии пленок систем $Cu-Ga-Se$, $Cu-Ga-Te$ образуются тройные соединения составов $CuGaSe_2$ в аморфном со значениями $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 23,01; 38,06; 59,25; 73,8 \text{ нм}^{-1}$ и кристаллическом состояниях $CuGaTe_2$ с периодами тетрагональной ЭЯ $a = 0,599; c = 1,191 \text{ нм}$.

Двойные сечения тройных систем $Cu-Ga-Se$, $Cu-Ga-Te$ содержат двойные соединения составов Cu_2Se , $Cu_{2-x}Se$, Cu_3Se_2 , $CuSe$, $CuSe_2$, Ga_2Se_3 , двухфазные области $Ga_2Se_3 + GaSe$ и Cu_2Te_3 , $Cu_{2-x}Te$, $Cu_{4-x}Te_2$, Cu_7Te_4 , $CuTe$, $GaTe$, G_2Te_3 соответственно.

5. Методом ориентированного нарастания кристаллов – ориентированной кристаллизацией установлен режим возникновения и доказана возможность существования сверхструктурных фаз соединений группы $A^1B^3C_2^6$, обладающих сверхпериодами ЭЯ кристаллических решеток, соразмерных с периодами исходных фаз, неустановленных до

настоящего времени в массивных образцах. Сверхрешетки, приводящие к новым типам межатомных связей в структуре, соответственно и к новым свойствам веществ, формируются в результате разупорядочения начальных структур и обладают лишь средней статистической периодичностью. Одна ЭЯ сверхструктурной фазы того или иного соединения $A^I B^{III} C^{VI}_2$ сопрягается с несколькими ячейками подложек. Относительное несоответствие сопрягающихся кристаллических сеток при этом не превышает 2-3%. Сверхструктурные фазы всех шести соединений химической группы $A^I B^{III} C^{VI}_2$ при эпитаксиальном их росте на различных монокристаллических подложках, ориентируются плоскостями (100) параллельно граням (100) подложек и описываются с ПГС $I\bar{4}(S_4^2)$ или $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$. Возможно получение твердых растворов замещения на основе сверхструктурных фаз группы $A^I B^{III} C^{VI}_2$.

6. Матрицы аморфных пленок тройных соединений группы $A^I B^3 C_2^6$ $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$ состоят из тетраэдрических и октаэдрических окружений атомов, т.е. структурные мотивы, характерные для кристаллических решеток соответствующих тройных соединений, сохраняются и в аморфных пленках. Исключение составляет соединение $CuInTe_2$, в структуре которого имеются неоднородные области, обогащенные атомами теллура. Определенная часть атомов меди в $CuInTe_2$ имеет окружение, состоящее из восьми и более атомов теллура, что приводит к более плотной упаковке структурных димеров в $CuInTe_2$. Ковалентные связи в аморфных тройных соединениях $A^I B^3 C_2^6$ сохраняются и даже усиливаются: в аморфных структурах этих соединений связи между атомами более сильные, чем в кристаллических структурах. Атомы серы, селена и теллура в $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$ существуют в разновалентных состояниях – сера (S^{1+}, S^{2-}), селен (Se^{1+}, Se^{2-}), теллур (Te^{2+}, Te^{4+}).

7. Кинетика фазовых превращений аморфных пленок $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$, полученных вакуумной конденсацией в обычных условиях и в условиях осаждения молекулярного пучка во внешнем электрическом поле напряженностью 1500 В/см, подчиняется закономерностям, установленным Авраами-Колмогоровым и описывается уравнением, выведенным для кинетики фазовых переходов $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$.

8. Скорость кристаллизации аморфных пленок, полученных в электрическом поле, выше, чем для тонких слоев, формирующихся вне поля. Значения энергий активаций кристаллизации пленок, полученных под воздействием поля, меньше соответствующих величин для

пленок, конденсированных в отсутствие поля. Уменьшение энергии активации обусловлено тем, что под действием поля происходит смещение или деформация цепочечных молекул в $CuInS_2(Se_2, Te_2)$, что облегчает их разрыв на более короткие цепочки или фрагменты цепочек, вследствие чего увеличивается их подвижность, а также смещением молекул в слоистых $CuGaS_2(Se_2, Te_2)$, что вызывает нарушение их ориентации в предкристаллизационных аморфных фазах, которые в свою очередь приводят к увеличению работы образования зародышей, представляющих собой готовые центры кристаллизации. Мерности роста кристалликов при этом остаются неизменными.

Апробация работы. Включенные в диссертацию результаты исследований докладывались на республиканских, международных конференциях, симпозиумах и совещаниях; на Республиканской научной конференции. (Нахчыван, 1991 г.), на Республиканской научной конференции (АПУ Баку, 1997 г.), на XII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК Москва, ИК РАН 23-27 октября 2006 г.); на Международной конференции, «Неравновесные процессы в полупроводниках и в полупроводниковых структурах», (Ташкент, 1-3 февраля 2007 г.); на Международной конференции посвященной 100-е академика Амирханова «Полупроводники и проблемы теплофизики», (Баку 17-19 апрель 2007 г.); на «Пятой международной научно-технической конференции», посвященной 85-летию Гейдара Алиева, (Баку, 25-27 июня 2008 г.); на XIII национальной конференции по росту кристаллов (НКРК) (Москва 17-21 ноября 2008 г.); на международной конференции «Научно технический прогресс и современная авиация», посвященной 75-летию академика А.М.Пашаева. (Баку, 16-18 февраля 2009 г.); на Десятом Международном научно-практическом семинаре « Практика и перспективы развития партнерства в сфере высшей школы» (Донецк, 4-7 мая 2009 г.); на Международной конференции по астрономии, физики и математике, посвященной международному году астрономии (Нахичевань, 16-17 октября 2009 г.); на Республиканской научной конференции «Современные проблемы физики» (БГУ 6-7 декабря 2009 г.).

Отдельные полученные автором результаты обсуждались на совместных семинарах кафедры Общей и теоретической физики и кафедры Физики и энергетики Нахичеванского Государственного Университета, Института Физики НАН Азербайджана.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 47 научных работах.

Объем, структура и основное содержание диссертации: Объем диссертации состоит из введения, 5 глав и списка 235 наименований литературы, цитируемой в работе, и содержит 256 страницы, из которых 215 страниц составляет машинописный текст, а также 75 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность диссертационной темы, сформулированы основная цель, научная и практическая ценность диссертационной работы, изложены основные положения, выносящиеся на защиту, и дается перечень работ, апробированных на Республиканских и международных конференциях.

Первая глава посвящена обзору литературы, в которой излагаются существующие представления о структурах фаз тройных систем $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$ и приводятся кристаллографические характеристики двойных и тройных соединений данных систем. Рассмотрены известные в настоящее время данные по диаграммам состояний, реферированы работы по исследованию объемных образцов вышеприведенных систем и выявлены противоречия в литературных данных, связанные с установлением границ фазовых равновесий, структур и составов фаз: Показаны противоречия в данных различных авторов о диаграммах состояний рассматриваемых систем, структуре фаз, температуре превращения и т.п. Обращено внимание на то, что известные данные о соединениях систем $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$ получены на основе рассмотрения в основном поликристаллических объектов и лишь небольшое число работ относится к монокристаллам. Выделены работы по исследованию тонких пленок данных систем. Выявлен круг задач, решения которых актуальны, сформулирована и обоснована цель исследований, поставленная в настоящей диссертации.

Вторая глава посвящена рассмотрению взаимодействия и фазообразования в вакуумных конденсатах систем $Cu - In - S(Se, Te)$, $Cu - Ga - S(Se, Te)$ при вариации условий вакуумного осаждения химических элементов, входящих в ту или иную систему. Описываются методы физической конденсации пленок с заданными – однородными составами. Анализируются результаты исследований процессов фазообразования в пленках вышеприведенных систем, полученных одновременным и последовательным осаждением компонентов данных систем.

Указано, что при послойном осаждении Cu , In и S в вакууме, независимо от порядка напыления химических элементов, фазовый состав плоскости конденсации не отличается от случая одновременно их осаждения. Протяженность областей, образующихся двойных

соединений и тройного соединения $CuInS_2$ состава, при одновременном и последовательном осаждениях компонентов одинакова. Таким образом, с достоверностью можно говорить о существовании в пленочном состоянии только лишь тетрагональной фазы тройного соединения состава $CuInS_2$.

В случае исследования фазообразования в системе $Cu - In - Te$, на плоскости фазовых равновесий обнаруживаются в пленочном состоянии немонохалькогениды составов In_3Te_4 , In_3Te_5 , In_9Te_{17} , In_4Te_7 , In_2Te_5 , In_2Te_7 .

Тройное соединение состава $CuInTe_2$ с периодами тетрагональных ЭЯ $a=0,618$; $c=1,234$ нм ПГС $I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$ образуется точно посередине коллектора подложек. В непосредственной близости $CuInTe_2$, экспериментально трудноустанавливаемой - в очень узкой области плоскости конденсации формируется фаза состава $CuIn_5Te_8$ с постоянными тетрагональной решетки $a=0,616$; $c=1,232$ нм, ПГС $I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$.

Имеются области сосуществования фаз, электронограммы от 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 к поверхности подложек.

При исследовании фазообразования в системе $Cu - Ga - S$ электронографический анализ пленок, полученных при одновременном и последовательном испарении отдельных химических элементов, позволил выявить закономерность фазообразования, в системе $Cu - Ga - S$. Аморфная фаза $CuGaS_2$ устойчива при комнатной температуре, а кристаллические пленки не претерпевают каким-либо превращений при температурах 473 К и более.

Изучение процесса фазообразования при взаимодействии паров меди, галлия, селена проводилось методом одновременного испарения и конденсации компонентов системы $Cu - Ga - Se$, позволяющим со-

здать возможность полного смешивания компонентов, что является важным условием образования той или иной фазы данной системы, а также методом послойного осаждения химических элементов.

Анализ электронограмм, снятых от образцов, расположенных по всей плоскости конденсации показал, что наряду с однофазными Cu_2Se , $Cu_{2-x}Se$, Cu_3Se_2 , $CuSe$, $CuSe_2$ существуют и двухфазные области $Cu_{2-x}Se + Cu_3Se_2$, Cu_2Se , $CuSe + CuSe_2$. Пленки, образующиеся посередине плоскости конденсации, аморфные со значениями $S = 4\pi \sin\theta \lambda_s = 23,01; 38,06; 59,25; 73,88 \text{ нм}^{-1}$. Кристаллизация данных аморфных пленок приводит к образованию поликристаллического $CuGaSe_2$.

Периоды ЭЯ кристаллической решетки поликристаллического $CuGaSe_2$ совпадают с литературными данными.

Электронограммы, полученные от разных точек вблизи источников Ga и Se , показали наличие только фазы Ga_2Se_3 . Хотя по составу в некоторых точках плоскости конденсации можно было бы ожидать присутствия Ga_2Se или же $GaSe$. Они не были наблюдаемы, следовательно, часть селена и часть галлия в этом случае соответственно остаются свободными.

При последовательном осаждении компонентов, наряду с вышеуказанными фазами, образующимися при одновременном испарении химических элементов, формируется и бинарное соединение состава $GaSe$ в аморфном виде. Необходимо отметить, что структура подложек и толщина конденсированных слоев абсолютно не влияют на фазовый состав двух- и трехкомпонентных соединений $CuGaSe_2$, на последовательность осаждения химических элементов и скорость испарения.

Фазообразование в рассмотренных выше тройных системах, включая систему $Cu - In - Te$, происходило формированием соединений в аморфном состоянии. При конденсации молекулярных пучков меди, галлия, теллура, находящиеся при комнатной температуре монокристаллические подложки $NaCl, KCl, KJ, LiF$, происходило образование кристаллических соединений также как и в системе $Cu - In - Te$. На плоскости конденсации формировались соединения составов Cu_2Te гексагональной модификации, $Cu_{4-x}Te$ тетрагональной модификации, кристаллизующейся в примитивной кубической решетке $Cu_{2-x}Te$, а также соединения $Cu_{2-x}Te$ и Cu_7Te_4 с периодами

ромбической и гексагональных ячеек соответственно. В узкой, экспериментально трудно устанавливаемой области плоскости конденсации, наблюдается двухфазная область $GaTe + Ga_2Te_3$.

Тройное соединение состава $CuGaTe_2$ с постоянными, $a=0,595$; $c=1,191$ нм образуется в достаточно широкой области плоскости конденсации. На фазовую границу трехкомпонентного соединения не влияют ни скорость испарения компонентов, ни глубина вакуума, а также толщины конденсированных пленок и природа подложек. Однако следует указать, что фазовые границы двухкомпонентных соединений и трехкомпонентного соединения $CuGaTe_2$ достаточно ощутимо изменяются в зависимости от порядка напыления компонентов в случае последовательного осаждения тонких слоев: в частности меняется характер распределения фаз по плоскости конденсации, когда на предварительно осажденные пленки такие как $Ga - Cu$, $Cu - Ga$ осаждается слой теллура. В этом случае в широком интервале составов происходит расширение областей двухкомпонентных соединений и сужение области образования двойного теллурида тройного соединения $CuGaTe_2$. К тому же происходят изменения и в интенсивностях дифракционных линий на электронограммах от поликристаллического $CuGaTe_2$.

Таким образом, методом электронографического структурного анализа (ЭСА) нами детально исследованы закономерности фазообразования в тонких пленках $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$.

Установлено, что вторичные фазы, образующиеся на основе первичных фаз, выделенных в результате одновременного и последовательного испарения компонентов той или иной системы химической группы соединений $A^IVB^3C^6$, с термодинамической точки зрения являются более устойчивыми.

Созданы единые схемы распределения фаз на плоскостях конденсаций – фазовых равновесий в тонкопленочных состояниях и определены области существования аморфных и кристаллических фаз.

Третья глава посвящена электронографическим и электронно-оптическим исследованиям процессов формирования наноразмерных пленок с высокоупорядоченными структурами и эпитаксиальных пленок со сверхпериодами ЭЯ кристаллических решеток. Наряду с детальным исследованием физического механизма процессов образования сверхрешеток со сверхпериодами, изучена и выявлена роль такого фактора, как величина несоответствия периодов решеток пара – подложка и

эпитаксиальная пленка для соединений $Cu - In(Ga) - S_2(Se_2, Te_2)$, которые в аспекте установления связей между условиями образования наноразмерных слоев и степенью совершенства их структуры является фундаментальными исследованиями. Установлены критические температуры для предварительно подогреваемых монокристаллических подложек, выше которых начинается ориентированная кристаллизация для той или иной пары (пленка-кристалл).

Тонкие слои $CuInS_2$ осажденные на подложки, состоящие из щелочно-галогидных монокристаллов $NaCl, KCl$, при комнатной температуре имеют аморфную структуру с значениями $S = 4\pi\sin\theta\lambda = 25,32; 34,52; 58,27 \text{ нм}^{-1}$. Аморфные пленки $CuInS_2$, образующиеся при комнатной температуре устойчивы и кристаллизуются при температуре 453-458К. Последующий отжиг поликристаллических пленок, образующихся вследствие фазового перехода, не приводил к структурным изменениям.

Проведенные нами электронномикроскопические исследования позволили нам также выявить и впервые наблюдать микрокристаллические структуры поликристаллического $CuInS_2$.

Микрофотография поликристаллического слоя $CuInS_2$ состоит из игольчатых кристаллов со средними минимальными размерами порядка 7,5-9,0 нм, то есть немного меньше предполагаемых.

Рекристаллизации поликристаллических пленок при температуре 418 К приводит к образованию текстурированных пленок. Ось текстуры «с» перпендикулярна плоскости (001) $NaCl$.

В области температур подложек от 423 до 443 К образуется смесь поликристаллического образца с мозаичным монокристаллом. С повышением температуры подложек $NaCl$ интенсивности дифракционных линий на электронограммах, соответствующих поликристаллу, уменьшаются, а точечных рефлексов, свидетельствующих об образовании монокристаллических пленок, возрастают. Дальнейшее повышения температуры подложки $NaCl$ $T_{п} \sim 468\text{К}$ приводит к образованию монокристалла высокого совершенства, с угловым разбросом между блоками, не превышающими 4-5°. Индицирование всех рефлексов, включая дополнительные сверхструктурные отражения, удастся при удвоенном параметре кристаллической решетки исходной фазы $CuInS_2 - a_{св.стр} \approx 2a_0 = 1,22 \text{ нм}$. Период «с», определенный по электронограммам, снятым под углом 45°, оказался равным 2,237 нм.

Установленные простые соотношения между периодами решеток: $a \approx 2a_0$, $c \approx 2c_0$ указывают на то, что новую кристаллическую решетку следует рассматривать как сверхрешетку $CuInS_2$. При $T_{п}=493\text{K}$ и более высоких температурах подложек монокристалличность образующихся пленок не нарушается. Сверхструктурная фаза, обнаруженная в результате эпитаксиального роста пленок $CuInS_2$ на $NaCl$, ориентируется плоскостью (100) параллельно грани (100) $NaCl$. При этом одна элементарная ячейка сверхструктурной фазы сопрягается с четырьмя ячейками подложки.

Как указано выше, аморфные слои состава $CuInTe_2$ при комнатной температуре не образуются. Аморфная фаза $CuInTe_2$ формируется при температуре подложек $T_{п}=233\text{K}$, электронограмма от которой содержат диффузные ореолы с значениями $S=4\pi\sin\theta\lambda$ приведенными там же.

Пленки $CuInTe_2$ толщиной 30 нм, полученные испарением синтезированного вещества в вакууме $\sim 10^{-4}\text{Па}$ на подложке из свежих сколов $NaCl$, KCl и KBr , предварительно подогреты до 423 К, формировались в поликристаллическом состоянии. Поликристаллическая фаза $CuInTe_2$ на монокристаллических подложках образуется вплоть до $T_{п}=448\text{K}$. На электронограммах от поликристаллических образцов, полученных на подложках с $T_{п}=458-468\text{K}$, помимо основных рефлексов, характерных для известной решетки $CuInTe_2$, появляются дифракционные линии, не индицирующиеся при параметрах ЭЯ кристаллической решетки.

В области температур подложки от 483 до 493К образуется смесь поликристаллического образца с мозаичным монокристаллом. При этом с повышением температуры интенсивности дифракционных линий, соответствующих поликристаллу, уменьшаются, тогда как интенсивности точечных рефлексов, свидетельствующих об образовании монокристаллических блоков, возрастают. На электронограммах от этой смеси также появляются дополнительные, не поддающиеся индицировке рефлексы на основе известных периодов $CuInTe_2$. Дальнейшее повышение температуры подложки KBr до 513 К приводит к формированию мозаично монокристаллических пленок. Индицирование всех рефлексов, включая дополнительные слабые, удается при параметре кристаллической решетки, $a=1,334\text{нм}$.

Электронограммы, снятые под углом $\varphi=30^\circ$, позволили определить период «с», который оказался равным 2,759 нм.

Установленные нами соотношения между периодами решеток, $a = a_0\sqrt{5}$; $c = c_0\sqrt{5}$ указывают на то, что новую кристаллическую решетку можно рассматривать как сверхструктурную исходной решетки $CuInTe_2$.

При дальнейшем увеличении температур подложек до $T_n = 533\text{K}$ образующиеся монокристаллические пленки $CuInTe_2$ более совершенны. Наблюдаемая нами сверхструктурная фаза в эпитаксиальных пленках $CuInTe_2$ ориентируется плоскостью (100) параллельно грани (100) KBr . В случае эпитаксиального роста $CuInTe_2$ на KBr одна элементарная ячейка сверхструктурной фазы сопрягается с четырьмя ячейками подложки. При этом относительное несоответствие параметров, сопрягающихся кристаллических сеток, составляет порядка 2%.

Таким образом, нами выявлено, что на подложках из KBr , создавая определенные условия, можно получить образцы $CuInTe_2$ с различной субструктурой, включая и сверхструктурную фазу с тетрагональной решеткой со сверхпериодами.

Тонкие слои $CuGaS_2$ толщиной 25 нм, осажденные на подложки LiF , находящиеся при комнатной температуре, имели аморфную структуру. Аморфная фаза $CuGaS_2$ образуется вплоть до температуры подложки $T_n = 383\text{K}$. Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к кристаллизации с формированием поликристалла с тетрагональной решеткой.

При осаждении данного тройного соединения на подложки с $T_n = 423\text{--}433\text{K}$ формируется смесь поликристалла с монокристаллом. На электронограммах от указанной смеси появляются дополнительные слабые рефлексы. С повышением температуры интенсивности поликристаллических линий уменьшаются, а точечных рефлексов, соответствующих монокристаллу, возрастают.

Дальнейшее повышение температуры подложки LiF до 453K приводит к образованию совершенного монокристалла. На электронограмме от монокристалла, снятой под прямым углом, сильные точечные рефлексы, образующие квадратную сетку, индицируются на основе $hk0$ рефлексов известной решетки $CuGaS_2$. Индицирования всех рефлексов, включая дополнительные слабые по интенсивностям линий, удаётся при параметре $a = 1,605\text{ нм}$. Период «с», установленный по электронограммам снятым под углом $\varphi = 35^\circ$, оказался равным $2,102\text{ нм}$.

Между периодами решеток исходной и сверхструктурной фаз имеются простые соотношения: $a \approx 3a_0$; $c \approx 2c_0$. На электронограммах,

полученных от пленок, сформированных на подложках с более высокими температурами ($T_n=473\text{K}$), проявляются динамические эффекты.

Таким образом, на подложках из LiF можно получить образцы CuGaS_2 с различной субструктурой, включая сверхструктурные фазы со сверхпериодами.

Сверхструктурная фаза CuGaS_2 ориентируется плоскостью (100) параллельно грани LiF . При эпитаксиальном росте CuGaS_2 на LiF одна ЭЯ сверхструктуры сопрягается с девятью ячейками подложки. Относительное несоответствие сопрягающихся кристаллических решеток при этом составляет $\sim 2,9\%$.

Электроннографическое исследование пленок $\text{CuGaSe}_2(\text{Te}_2)$ представляет интерес в двух отношениях: в связи с установлением условий получения пленок указанных соединений с различными субструктурами, вообще, и определением структурных характеристик сверхструктурных фаз, возникающих в результате эпитаксиального их роста на различных монокристаллических подложках, в частности. Определены результаты электроннографических исследований, процессов образования тройных соединений составов CuGaSe_2 и CuGaTe_2 , которые получены нами методами отдельных испарений компонентов данных тройных соединений.

Сверхтонкие слои $\text{CuGaSe}_2(\text{Te}_2)$ изготавливались испарением соответствующей навески соединений из вольфрамовой проволоки диаметром 15 мкм, или с лодочного графитного испарителя в вакууме 10^4 Па, из которых производилась предварительная градуировка. Навески CuGaSe_2 и CuGaTe_2 взвешивались с помощью микроаналитических весов с точностью до 0,02 мг. Градуировочные кривые строились для каждого из испарителей и для различных расстояний испаритель – подложка.

Минимальные навески CuGaSe_2 и CuGaTe_2 , необходимые для изготовления слоев толщиной 30 нм, плотность которых составляла 5,56 и 5,99 г/см³ были равны 10,5 и 11,3 мг соответственно.

Тонкие пленки $\text{CuGaSe}_2(\text{Te}_2)$, осажденные на монокристаллических подложках NaCl и KCl , находящихся при комнатной температуре, формировались в аморфном и поликристаллическом состояниях.

Тонкие аморфные слои достаточно прочные и удерживаются на опорной сетке даже без целлулоидного покрытия.

При электронномикроскопических исследованиях тонких слоев

аморфного $CuGaSe_2$, от которых были получены электронограммы, на отражение хорошо просматривается копия рельефа поверхности подложек. Кроме того, слои толщиной 30 нм кажутся «микрoзернистыми» независимо от того, на поверхности какого подслоя они были изготовлены. Размеры таких аморфных «зерен» порядка нескольких нм, и они хорошо выявляются после некоторого прогрева пленки лучами электронов; возникновение в аморфной пленке кристаллитов, линейные размеры которых 2,5-3 нм, является заметным.

При температуре подложек $NaCl$ выше 553 К наблюдается постепенное, а выше 573К быстрое и полное превращение пленок $CuGaSe_2$, исходные периоды тетрагональной решетки, которых составляли $a=0,5596$; $c=1,1004$ нм, ПГС $I\bar{4}2d$. Периоды тетрагональных кристаллических решеток монокристаллических пленок, равные $a=2,2384$ нм и $c=4,4006$ нм были определены по электронограммам, снятым под прямым углом и под углом $\varphi=45^\circ$. В процессе образования монокристаллических пленок нами выявлено, что сверхструктурные эпитаксиальные пленки $CuGaSe_2$ также как и соединения $CuInS_2(Se_2,Te_2)$, $CuGaSe_2$, входящие в общую химическую группу $A^I B^{III} C^{VI}_2$, формируются минуя процесс образования монокристаллов исходной фазы. Это, возможно, обусловлено тем, что сверхструктурные фазы с термодинамической точки зрения являются более устойчивыми фазами.

Между периодами начальной и сверхструктурной фазы $CuGaSe_2$ имеются следующие, установленные нами простые соотношения:

$$a_{св.стр.} \approx 4 a_0 = 2,2384 \text{ нм}, \quad c_{св.стр.} \approx 4 c_0 = 4,4016 \text{ нм}.$$

Одна элементарная ячейка сверхструктуры $CuGaSe_2$ сопрягается с шестнадцатью ячейками $NaCl$, при этом относительное несоответствие сопрягающихся сеток составляет всего 0,5-0,7%. Сверхструктура описывается ПГС $I\bar{4}(S_4^2)$.

Таким образом, нашими электронномикроскопическими исследованиями веществ $A^I B^{III} C^{VI}_2$ с использованием тех или иных способов препарирования была достигнута основная цель: возможность всесторонних непосредственных исследований тонких – наноразмерных пленок аморфной, поликристаллической, текстурированной монокристаллической, включая и сверхструктурные эпитаксиальные структуры, кинетики структурных превращений и других особенностей пленок составов $CuInS_2(Se_2,Te_2)$ и $CuGaS_2(Se_2,Te_2)$ которые трудно или невозможно осуществить другими оптическими методами.

В четвертой главе рассмотрены методы определения ближнего атомного порядка в аморфных веществах. На основе электронографических исследований обсуждаются структурные характеристики ближнего порядка в аморфных пленках $Cu - In(Ga) - S_2(Se_2, Te_2)$.

Кривые радиального распределения атомов (КРПА) аморфных пленок $CuInS_2$ (рис. 1), $CuInTe_2$ (рис. 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 $r = 0,285$; $r_2 = 0,293$; $r_3 = 0,418$ нм соответственно. Площади под соответствующими максимумами равны, $\Delta = 25,7$; $39,5$; $55,6$ и $33,0$; $46,6$; $70,2$ соответственно. На КРПА аморфных $CuInS_2$ (рис. 1) и $CuInTe_2$ (рис. 2) расстояния $r_1 = 0,250$ и $0,285$ интерпретируются как среднее из расстояний между атомами $Cu - S$ и $Cu - Te$ соответственно. Среднее тетраэдрические ковалентные радиусы $Cu - S(Te) = 0,256$ ($0,285$) нм. Расчеты величины площадей под первым пиками дают значения $22,9$ для $CuInS_2$ и $31,2$ в случае $CuInTe_2$, хорошо совпадающими с экспериментально полученными межатомными расстояниями в $CuInS_2(Te_2)$. Вторые координационные сферы с радиусами $r_2 = 0,262$ в КРПА $CuInS_2$ и $r_2 = 0,293$ нм в КРПА $CuInTe_2$ можно интерпретировать как среднее из 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 КРПА $CuInS_2$ 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 $Cu - S$. Расстояние $r_3 = 0,380$; $0,418$ нм соответствует расстояниям между одноименными атомами $S - S$ в $CuInS_2$ и $Te - Te$ в $CuInTe_2$.

Основываясь на этих данных следует отметить, что структура аморфных пленок $CuInS_2(Te_2)$, матрицы которых состоят из тетраэдрических и октаэдрических окружений атомов ($n_1 = 4$ и $n_2 = 6$), т.е. атомы Cu и In имеющие окружения, состоящий из четырех и шести атомов серы или теллура, соответственно хорошо согласуется с моделью сетки, состоящей в основном из структурных фрагментов, приведенных на рис. 3.

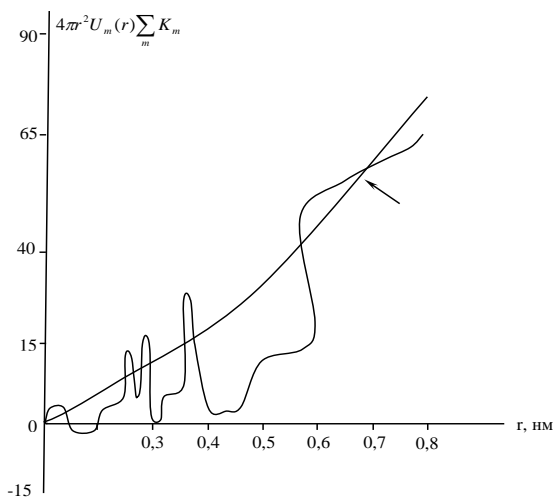


Рис. 1. Кривая радиального распределения атомов аморфных соединений $CuInS_2$.

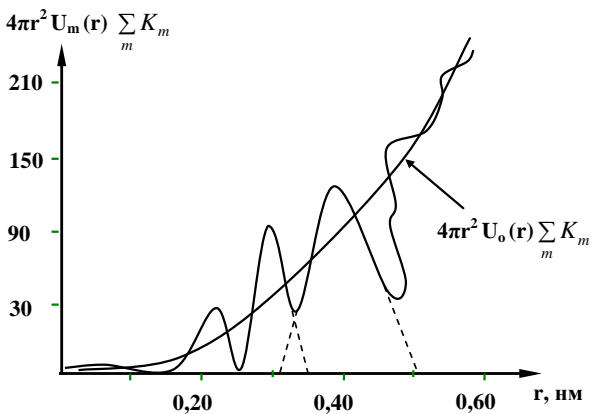


Рис. 2. Кривая радиального распределения атомов аморфных соединений $CuInTe_2$.

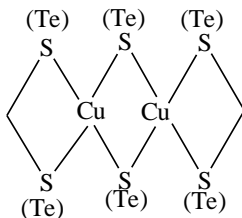


Рис. 3. Фрагменты структур аморфных соединений $CuInS_2(Te_2)$.

В этой модели радиусы первых координационных сфер $r_1 = 0,250$ нм для $CuInS_2$ и $0,285$ нм для $CuInTe_2$, если взять в качестве значений межатомные расстояния, характерные для кристаллов $CuInS_2$ и $CuInTe_2$, равные $0,255$ и $0,290$ нм соответственно. Эти расстояния больше, чем полученные нами экспериментальные значения, показывающие, что ковалентные связи действующие между атомами в кристаллических решетках, сохраняются и даже усиливаются в аморфных пленках составов $CuInS_2(Te_2)$.

КРРА $CuGaS_2$ (рис. 4а) содержит четыре асимметрических максимума, один из которых изолирован в группу ложных максимумов, выявляющихся при больших значениях S .

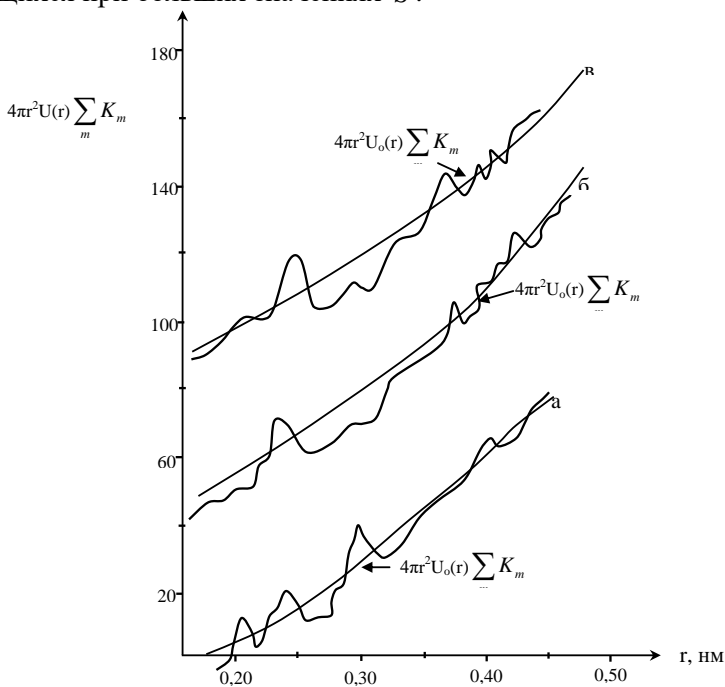


Рис. 4. а, б, в. КРРА для аморфных $CuGaS_2(Se_2, Te_2)$

Площади под соответствующими максимумами, проявляющимися при $r_1 = 0,234$; $r_2 = 0,244$; $r_3 = 0,282$; $r_4 = 0,411$ нм, равны $\Delta_1 = 16,0$; $\Delta_2 = 20,3$; $\Delta_3 = 55,5$ и $\Delta_4 = 80,0$ соответственно.

Расстояние $r_1 = 0,234$ нм, выявленное на КРПА $CuGaS_2$, является расстоянием между атомами $Cu-S$, поскольку тетраэдрические ковалентные радиусы приравниваются к $r_{Cu} = 0,135$ и $r_S = 0,104$ нм. Соответствующее координационное число $n_1 = 4,1$ полученное нами из расчета площади под первым максимумом, также свидетельствует о тетраэдрическом окружении атомов меди и галлия. Радиус второй координационной сферы, равный $r_2 = 0,244$ нм, удалось интерпретировать как расстояние $Ga-S$. Ионные радиусы атомов галлия и серы составляют $r_{Ga} = 0,127$ и $r_S = 0,104$ нм, для которых координационное число равно шести. Значение координационного числа, равного $n_2 = 6,3$, полученное нами из расчета площади второго пика на КРПА $CuGaS_2$, также указывает на октаэдрическое окружение атомов галлия атомами серы. Длина связи между атомами, равная $r_3 = 0,282$ нм, соответствует расстоянию между одноименными атомами $Ga-Ga$. Четвертый максимум, выявленный на расстоянии $r_4 = 0,411$ нм, можно отнести к расстоянию между отрицательно заряженными двухатомными атомами (S^{2-}).

Следует отметить, что на КРПА $CuGaS_2$ возникают и ложные детали, возможно, за счет ошибок в экспериментальной кривой интенсивности или её обрыва. Они в основном проявляются при больших значениях S и относятся к слабо размытым группам с большими координационными числами, равными 8, 10 и 12. Из анализа КРПА, полученных для $CuGaSe_2(Se_2)$, установлено, что каждый Cu при кратчайших расстояниях $Cu-Se(Se) = 0,247$ (0,260) нм имеет четырех ближайших соседей $n_1 = 4$, а атомы $Se(Se)$ имеют в среднем 2,86 соседних атомов меди. Полученные нами значения радиусов вторых и третьих координационных сфер $r_2 = 3,75$ и $r_3 = 0,435$ нм, площади под соответствующими пиками которых равны $\Delta_2 = 78,3$ и $\Delta_3 = 62$. При этом учитывалось, что ковалентные радиусы атомов Se и Te при двойной связи ионов $Se^{1+}(Te^{4+})$ равны 0,101 нм и 0,10 нм. Выявлено, что существующие связи между атомами Se и Te в аморфных соединениях незначительно отличаются от связей в кристаллических фазах соединений. Это указывает на то, что при сохранении октаэдрического окружения $n_2 = 6$ атомов Ga , атомами селена (теллура) в аморфных структурах этих соединений связи между атомами более сильные, чем в

кристаллических структурах.

Таким образом, нами экспериментально установлено, что ковалентные связи не только сохраняются, но и усиливаются в аморфных пленках. Наряду с этим выявлено также и то, что в аморфных пленках структурными элементами являются тетраэдрические и октаэдрические окружения атомов, атомы серы, селена и теллура существуют в них разновалентном состоянии: сера ($S^{1+}S^{2-}$), селен (Se^{1+} , Se^{2-}) и теллура (Te^{2+} , Te^{4+}).

Приводятся величины ближайших межатомных расстояний, радиусы координационных сфер и число ближайших соседей вокруг того или иного атома, выбранного за начальный. В аморфных пленках тройных соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$ обнаружены тетраэдрические и октаэдрические координации атомов.

В пятой главе приведены результаты исследований кинетики кристаллизации наноразмерных аморфных пленок соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$, конденсированных в условиях без каких либо внешних воздействий и в условиях воздействия электрического поля. Термодинамические критерии образования и роста новых фаз обсуждаются в свете физической и химической кинетики фазовых переходов.

С помощью изотермических кинематических электронограмм, полученных при температурах 398, 413, 423 и 383, 403, 418 К, построены кинетические кривые кристаллизации тонких аморфных пленок $CuInS_2$ и $CuInTe_2$ соответственно.

На рис. 5. представлена кинематическая электронограмма, полученная при температуре 413 К, показывающая кристаллизацию аморфной пленки $CuInS_2$ толщиной ~ 25 нм. Расчет электронограммы, представленной на рис. 6. показывает, что аморфный $CuInS_2$ кристаллизуется в тетрагональной модификации с периодами ЭЯ кристаллической решетки $a=0,552$; $c=1,108$ нм, ПГС $I\bar{4}2d(D_{2h}^{12})$. Аморфные пленки соединения состава $CuInTe_2$, осажденные на предварительно охлажденные подложки $NaCl$, KCl до температуры 223К, кристаллизуются в тетрагональной решетке с кристаллографическими постоянными ЭЯ: $a=0,618$; $c=1,234$ нм, ПГС $I\bar{4}2d(D_{2h}^{12})$.

На основе анализа интенсивностей дифракционных линий кинематических электронограмм, снятых нами при различных температурах установлено, что кинетика фазовых превращений, протекающих в тонких аморфных пленках $CuInS_2$, $CuInTe_2$ описывается следующим

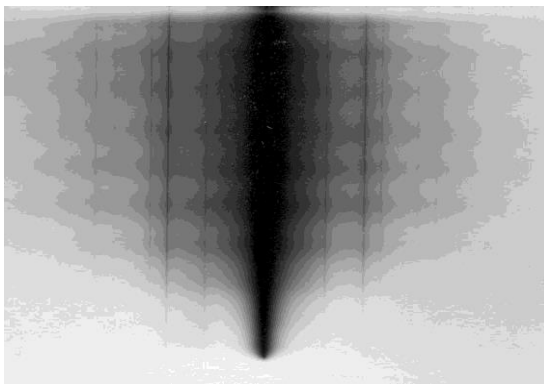


Рис. 5. Кинематическая электронограмма показывающая кристаллизацию $CuInS_2$ при 423 К.

уравнением,

$$V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)] \quad (\text{при } m=3). \quad (1)$$

Кристаллизация аморфных слоев происходит по линейному закону ($\Delta m = kt$) и графики, соответствующие мерностям роста кристалликов с постоянной скоростью их зарождения, скорости кристаллизации, подчиняющиеся уравнениям Аррениуса:

$$v_3 = A_1 e^{-\frac{E_3}{RT}}; \quad v_p = A_2 e^{-\frac{E_p}{RT}},$$

а также графики активационных энергий проявляют линейность – являются прямыми.

По наклону прямых, полученных для зависимостей $\ln k$ от обратной температуры (рис. 6), построенных на основе вышеприведенных значений температур, определены значения общей энергии активации кристаллизации аморфных пленок $CuInS_2$ и $CuInTe_2$, составляющие 82,4 и 78,3 ккал/моль, соответственно. Полагая, что максимальный наклон изотермических кривых определяют скорость роста кристалликов, нами установлена зависимость скорости зародышеобразования от температуры отжига.

Энергии активации зародышеобразования E_3 , вычисленные по наклонам прямых зависимостей $1/\tau_0$ от экспериментально наблюдаемых на кинематических электронограммах начальных моментов кристаллизации, оказались равными 25,5 ккал/моль для $CuInS_2$ и 18,6 ккал/моль для соединения состава $CuInTe_2$.

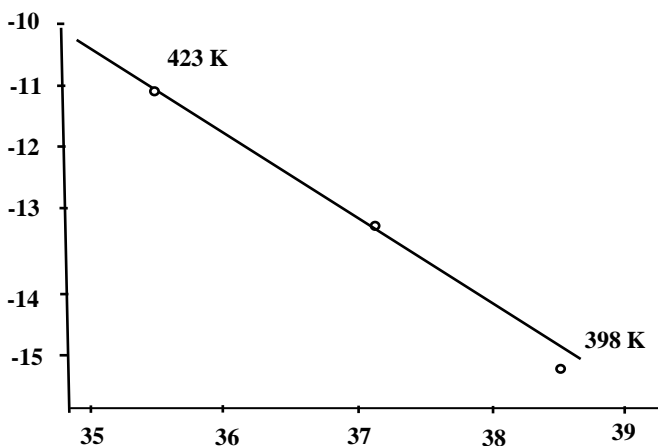


Рис. 6. График зависимости скорости кристаллизации аморфного $CuInS_2$ от температуры.

Энергии активации роста кристалликов E_p , определенные для обоих соединений в вышеуказанной последовательности, из соотношения $E_p = (E_{общ.} - E_3)/2$ равны 28,4 и 29,85 ккал/моль соответственно.

Тонкие аморфные слои $CuGaS_2(Se_2)$, толщиной ~ 25 нм получали двумя способами: возгонкой отдельных компонентов, а также испарением сплавов $CuGaS_2$ в вакууме 10^{-4} Па на подложки $NaCl, KCl$ находящиеся при комнатной температуре. Аморфные пленки состава $CuGaTe_2$ формировались на подложках, предварительно охлажденных до температуры 223 К. Скорость осаждения пленок, для всех случаев составляла $\sim 1 - 1,5$ нм/сек.

В процессе кристаллизации аморфных пленок $CuGaS_2(Se_2, Te_2)$ получают поликристаллические пленки. Дифракционные линии поликристаллических фаз усиливаются со временем отжига, а диффузные линии аморфных фаз $CuGaS_2$ и $CuGaSe_2(Te_2)$ ослабевают и затем полностью исчезают.

Изменение интенсивностей начальной фазы связано с изменением количества этой фазы, поскольку общее количество рассеивающего материала в объеме, который облучается остается неизменным: между ними существуют прямая зависимость.

Микрофотограммы кинематической электронограммы от соединения $CuGaS_2$, снятой при 448 К приведена на (рис. 7). Определялись

интенсивности дифракционных линий (102), (212), (222) кристаллического $CuGaS_2$ в зависимости от времени отжига. Указанные дифракционные линии не перекрываются с близлежащими линиями кристаллического $CuGaS_2$, вследствие чего могла быть внесена ошибка в измерение интенсивности.

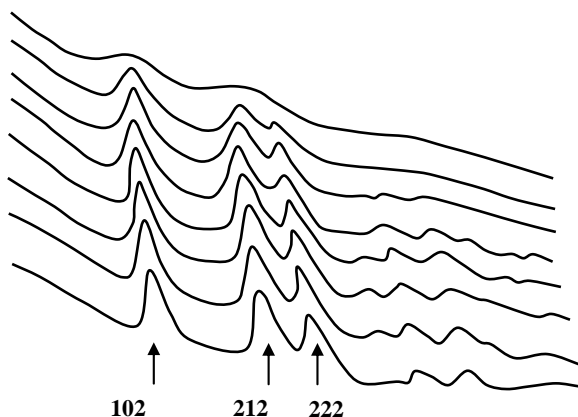


Рис. 7. Микрофотограммы кинематической электронограммы от $CuGaS_2$

Графики показывают, что для всех температур данная зависимость выражается прямыми линиями. Это указывает на то, что экспериментальных изотермических кривых можно описывать аналитическим выражением. Наклоны прямых к оси абсцисс дают значения для показателя степени t , которые оказались близкими к 3 ($m=2,75$ для 438 К; 2,80 для 453 К; 2,93 для 473 К в случае соединения $CuGaS_2$, $m=2,90$ для 413 и 423К, $m=3$ для 433К в случае соединения $CuGaSe_2$, а также 2,88 для 398 К, 2,91 для 408 К, 2,97 для 428 К в случае соединений $CuGaTe_2$).

Другими словами, сопоставление экспериментальных изотерм с аналитическим выражением кинетических кривых фазовых превращений $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$, лучшее совпадение имеет место при $m=3$. Значение $m=3$ указывает на то, что в случае кристаллизации аморфных пленок $CuGaS_2(Se_2Te_2)$ в исследуемом интервале температур происходит двухмерный рост кристалликов. Исключение составляют аморфные пленки соединения состава $CuInSe_2$, входящие в группу соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$, для которых в случае кристаллизации

установлен и имеет место трехмерный рост кристалликов $m = 4$.

Величины общей суммарной энергии активации процесса кристаллизации, определенные по наклонам прямых зависимостей $\ln k$ от $1/T$, а также величины энергий активации зародышеобразования (E_3) и их дальнейшего роста (E_p) определялись аналогично случаю отсутствия внешнего электрического поля. Для сравнения найденные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Соединение	Напряженность электрического поля, В/см	m	$E_{\text{общ.}}$, ккал/моль	E_3 , ккал/моль	E_p , ккал/моль
$CuInS_2$	$E=0$	3	82,4	25,5	28,4
	$E=1500$	3	75,3	20,3	27,5
$CuInSe_2$	$E=0$	4	130,0	29,0	33,6
	$E=1500$	4	118,2	23,2	31,7
$CuInTe_2$	$E=0$	3	78,3	18,6	29,85
	$E=1500$	3	69,8	15,5	27,2
$CuGaS_2$	$E=0$	3	115,1	45,2	34,9
	$E=1500$	3	98,7	38,0	30,4
$CuGaSe_2$	$E=0$	3	93,3	31,7	30,8
	$E=1500$	3	75,7	25,5	25,4
$CuGaTe_2$	$E=0$	3	78,7	25,2	26,8
	$E=1500$	3	65,5	19,6	22,9

Из полученных нами экспериментальных данных видно, что при кристаллизации аморфных пленок соединений составов $Cu - In(Ga) - S_2(Se_2, Te_2)$, исключая $CuInSe_2$, независимо от условий и внешних воздействий, наблюдается двумерный рост кристалликов. Значение энергии активации кристаллизации пленок, полученные под воздействием внешнего электрического поля, меньше соответствующих величин для пленок, конденсированных вне поля – отсутствии электрического поля.

Уменьшение энергий активаций обусловлено тем, что под действием электрического поля происходит смещение и деформация цепочечных молекул $CuInS_2(Se_2, Te_2)$ и $CuGaS_2(Se_2, Te_2)$, что облегчает их разрыв на более короткие цепочки или фрагменты цепочек, вследствие чего увеличивается их подвижность. С другой стороны, смещение молекул вызывает нарушение их ориентации в предкристаллизационной аморфной фазе, что в свою очередь приводит к увеличению

работы образования зародышей, представляющих собой готовые центры кристаллизации.

Излагаются результаты исследований процессов кристаллизации тонких аморфных слоев $Cu - In(Ga) - S_2(Se_2, Te_2)$ с применением метода кинематической электронографии. Показано, что на процессы зародышеобразования и дальнейшего их роста при кристаллизации аморфных пленок систем $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$ существенное влияние может оказать электрическое поле, приложенное в процессе их осаждения.

Выявлено, что кинетики кристаллизации аморфных пленок соединений систем $A^I B^III C^{VI}_2$ подчиняются закономерностям, установленным Абрами-Колмогоровым и описываются кинетическим уравнением $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$, учитывающим как возможное столкновение центров новой фазы, так и статистический характер заполнения объема центрами кристаллизации, возникающими с постоянной скоростью в единице непревращенного объема и растущими с постоянной скоростью.

В заключительной части диссертации приведены основные результаты и выводы, сформулированные в 12 пунктах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Представленные в диссертационной работе и полученные впервые основные результаты, заключаются в следующем:

1. На основе рассмотрения закономерностей взаимодействия и образования фаз в наноразмерных сверхтонких пленках систем $Cu - In(Ga) - S_2(Se_2, Te_2)$, полученных вакуумным осаждением отдельных компонентов, выделены как метастабильные – аморфные, так и термодинамически устойчивые кристаллические фазы. Установлены характерные особенности влияния третьего химического элемента на первично формирующихся и образующихся на их основе вторичных фаз систем $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$, а также на область их существования.

2. Впервые получены аморфные фазы всех шести трехкомпонентных соединений группы $A^I B^III C_2^6$: $Cu - In(Ga) - S_2(Se_2, Te_2)$. Выявлено, что аморфные фазы в системах $Cu - In - S(Se)$ и $Cu - In(Ga) - Te$ реализуются в широком интервале составов, превосходящих интервалы для массивных образцов. Преимущественное образование аморфных и кристаллических фаз в системах $Cu - In - S(Se)$ и $Cu - In(Ga) - Te$ соответственно объясняется на основе принципа, согласно которого вероятность образования аморфных веществ больше в тех системах, в которых отношение атомных радиусов превышает значение 1,10. Для

соединений систем $Cu-In-Te$ и $Cu-Ga-Te$ отношение радиусов атомов взаимодействующих компонентов меньше 1,10 что и объясняет преимущественное образование поликристаллических конденсатов.

3. Определены условия формирования аморфных, поликристаллических, текстурированных и монокристаллических пленок при вакуумной конденсации синтезированных соединений $Cu-In(Ga)-S_2(Se_2, Te_2)$; впервые установлены возможности существования в эпитаксиальных пленках сверхструктурных фаз со сверхпериодами, соразмерных с начальными фазами, не формирующихся, однако, в объемных образцах.

В результате эпитаксиального роста пленок $CuInS_2$ на $NaCl$ и $CuInTe_2$ на KBr , установлено существование сверхструктурных фаз, ориентирующихся плоскостями (100) параллельно граням (100) $NaCl$ и KBr соответственно. Периоды решеток исходных и сверхструктурных фаз находятся в соотношениях:

$$CuInS_2 - a_{св.стр.} \approx 2a_0 = 1,22 \text{ нм}; c_{св.стр.} \approx 2c_0 = 2,23 \text{ нм.}$$

$$CuInTe_2 - a_{св.стр.} \approx a_0 \sqrt{5} = 1,334 \text{ нм}; c_{св.стр.} \approx 2c_0 \sqrt{5} = 2,759 \text{ нм.}$$

Одна элементарная ячейка сверхструктурных фаз $CuInS_2$, $CuInTe_2$ сопрягается с четырьмя ячейками подложек $NaCl$, KBr .

4. На монокристаллических подложках LiF выращены суперэпитаксиальные пленки $CuGaS_2$ со сверхпериодами, при которых кристаллическая решетка сверхструктурной фазы ориентируется плоскостью (100) $CuGaS_2$ параллельно грани (100) LiF . Между периодами решеток исходной и сверхструктурной фазы имеются простые соотношения: $a_{св.стр.} \approx 3a_0 = 1,605 \text{ нм}$, $c_{св.стр.} \approx 2c_0 = 2,102 \text{ нм}$. Одна ЭЯ сверхрешетки сопрягается с девятью ячейками LiF . Возможно получение монокристаллических слоев $CuGaS_2$, от которых происходило бы динамическое рассеяние электронов высоких энергий.

5. Впервые выращены сверхструктурные эпитаксиальные пленки $CuGaSe_2$ и $CuGaTe_2$ толщиной от 30 до 50 нм, изготовленные методом термического испарения на предварительно подогретых монокристаллических подложках $NaCl$ (573) К и $NaBr$ (473) К. Между периодами начальной и сверхструктурной фаз $CuGaSe_2(Te_2)$ экспериментально установленные нами соотношения таковы:

$$CuGaSe_2 - a_{св.стр.} \approx 4a_0 = 2,2384 \text{ нм}, c_{св.стр.} \approx 4c_0 = 4,4016 \text{ нм}$$

$$CuGaTe_2 - a_{св.стр.} \approx a_0 \sqrt{5} = 1,202 \text{ нм}, c_{св.стр.} \approx c_0 \sqrt{5} = 2,661 \text{ нм}$$

Одна элементарная ячейка сверхструктуры $CuGaSe_2$ сопрягается с шестнадцатью ЭЯ $NaCl$. Вытянутая – удлиненная ЭЯ сверхструктуры образуется в результате сопряжения с двумя ЭЯ подложки, т.е. стыкуется с двумя ячейками $NaBr$. Несоответствия сопрягающихся кристаллических решеток для пары $CuGaTe_2$ и $CuGaTe_2 - NaBr$ составляют 0,5 и 0,6 % соответственно. Все сверхструктурные фазы соединений группы $A^1B^3C^{6_2}$, обнаруженные в результате эпитаксиального их роста на различных монокристаллических подложках описываются пространственной группой симметрии кристаллов $\bar{I}4(S_4^2)$.

Установлено, что сверхструктуры образуются в результате разупорядочения упорядоченных начальных структур: В тетрагональных кристаллических решетках некоторые положения атомов становятся дефектными, вследствие чего сверхрешетки обладают лишь средней статистической периодичностью.

6. В кристаллической структуре $CuGaTe_2$, обладающей сверхпериодами для пары электронов Ga и Ge установлена взаимная растворимость и явление замещения одних атомов другими с образованием непрерывных рядов твердых растворов на основе сверхструктурной фазы соединения $CuGaTe_2$. Периоды кристаллической решетки монокристаллических пленок сверхструктурной фазы $CuGaTe_2$ подвергаются отрицательному кристаллическому сжатию и растягиваются в пределах 0,5-0,8 нм, образуя твердые растворы замещения состава $CuGa_{1-x}Ge_xTe_2$ ($0,02 \leq x \leq 0,2 \text{ ат\%}$).

При этом относительное $\Delta = (b - a/b)100\%$ и абсолютное $c_0 = (1 - c/2a)100\%$ искажение сверхструктурной тетрагональной решетки, принадлежащей к ПГС $\bar{I}4 - S_4^2$ или $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$ при образовании твердых растворов составляет всего лишь ~0,2 %.

7. Методом интегральных уравнений и интегрального анализа экспериментальных кривых интенсивностей рассеяния электронов впервые построены кривые радиального распределения атомов в наноразмерных аморфных пленках составов $CuIn(Ga)S_2(Se_2Te_2)$. Определены структурные параметры ближнего атомного порядка и установлены радиусы координационных сфер и координация атомов в той или иной аморфной структуре.

8. Расстояния, установленные между одноименными и разноименными атомами, наблюдаемые в объемных кристаллах, а также координационные числа свидетельствуют о схожести структур аморфных

пленок и кристаллов группы $A^I B^{III} C^{VI}_2$. Ковалентные связи, действующие между атомами полупроводниковых кристаллических веществ, сохраняются и в аморфных слоях соединений группы $A^I B^3 C_2^6$, соответственно сохраняются и полупроводниковые свойства в нанотолщинных аморфных пленках.

9. Показано, что кинетика кристаллизации наноразмерных аморфных слоев соединений систем $Cu - In - S(Se, Te)$ и $Cu - Ga - S(Se, Te)$, полученных вакуумным осаждением в условиях без каких-либо воздействий и в условиях воздействия молекулярного пучка электрического поля напряженностью 1500 В/см подчиняется закономерностям, установленным Аврами-Колмогоровым и описывается аналитическим выражением для кинетики фазовых превращений $V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)]$. Установлены кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок $CuIn(Ga)S_2(Se_2Te_2)$ мерности роста кристалликов, образующихся в результате кристаллизации аморфных пленок и значения общей энергии активации кристаллизации, а также энергий активации зародышеобразования и дальнейшего их роста.

10. Экспериментально установлено, что при кристаллизации аморфных пленок соединений составов $Cu-In-S(Se, Te)$, $Cu-Ga-S(Se, Te)$, исключая соединения $CuInSe_2$, независимо от условий получения и внешних воздействий наблюдается двухмерный рост кристалликов.

11. Значения энергий активации кристаллизации пленок, полученных под воздействием внешнего электрического поля, меньше соответствующих величин для пленок, конденсированных вне поля – в отсутствие поля. Уменьшение энергий активаций обуславливается тем, что под действием поля происходит смещение и деформация цепочечных молекул, что облегчает их разрыв на более короткие цепочки или фрагменты цепочек, вследствие чего увеличивается их подвижность.

12. Внешнее электрическое поле независимо от того как оно приложено – параллельно или перпендикулярно плоскостям подложек (100), снижает температуру кристаллизации аморфных пленок и способствует увеличению скорости кристаллизации. При этом мерности роста кристалликов остаются неизменными.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Нуриев М.А. Взаимодействие тонких пленок системы Cu-In-Se / Тезисы докладов Республиканской конференции. Нахичевань: 1987, с.46-47.

2. Нуриев М.А., Бабаев А.М., Гахраманов А.А. Рентгенографическое исследование пленок Cu_2S полученных распылительным пиролизом / Тезисы докладов Республиканской конференции. Нахичевань: 1997, с. 14.
3. Нуриев М.А., Джафаров С.А. Измерение изотермической сжимаемости пленок CuS при низких температурах / Тезисы докладов Республиканской научной конференции. Нахичевань: 1988, с. 19.
4. Нуриев М.А., Оруджов И.А. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллических пленок CuInSe_2 / Тезисы докладов Республиканской конференции. Нахичевань: 1989, с.59-64.
5. Шафизаде Р.Б., Алиев Ф.И., Нуриев М.А. Фазаобразование в тонких пленах системы Cu-In-Se // Изв. АН Азерб. ССР, ФТМН, 1990, №1-2, с.87-89.
6. Nuriyev M.Ə. $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ və $\text{Cu In}_2\text{Se}_{3,5}$ birləşmələrinin nazik təbəqəsinin vakuum buxarlandırılması metodu ilə alınması / Müasir mərhələdə elmin nəzəri və metodiki problemlərinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. Naxçıvan, NDU, 1992, s.75.
7. Нуриев М.А., Велиев С.М. Исследование фазообразования в системе Cu-In-Se / Dəqiq elmlərin tədqiqi və tədrisi. Konfrans materialları. Bakı: ADPU, 1997, с 41.
8. Nuriyev M.Ə. Cu-In-Se sistemi birləşmələrinin rentgenoqrafik və elektronqrafik tədqiqi // Naxçıvan Dövlət Universitetinin elmi əsərləri (dəqiq elmlər və təbiətşünaslıq). 1999, №3, с.66-69.
9. Исмаилов Д.И., Алекперов Э.Ш., Алиева М.Ф., Султанов Р.М., Алиев Ф.И., Нуриев М.А., Шафизаде Р.Б. Образование сверхрешеток при фазовых превращениях в TlGaSe_2 // Поверхность, рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 1999, №12, с.113-115.
10. İsmailov D.İ., Alekberov E.Ş., Aliyeva M.F., Sultanov R.M., Aliyev F.İ., Nuriev M.A., Şafizade R.B. Formation of superlattices under phase transformations in TlGaSe_2 // Surface investigation, 2000, vol. 15, Printed Singapore, p.1897-1901.
11. Nuriyev M.A. CuIn_3Se_5 nazik amorf təbəqələrində yaxın nizamın tədqiqi // Naxçıvan Dövlət Universitetinin elmi əsərləri (dəqiq elmlər və təbiətşünaslıq). 2003, №10, с.33-35.
12. Исмаилов Д.И., Нуриев М.А., Султанов Р.М. Фазаобразование при взаимодействии стехиометрических количеств элементарных составляющих системы Cu-In-S(Se) / «XII Национальная конференция по росту кристаллов» (НКРК). Москва, ИК РАН, 23-27 октября,

2006, с.428-429.

13. Нуриев М.А., Алекперова Э.Э., Исмаилов Д.И. Ближний атомный порядок в пленках тройных соединений систем Cu-In-S(Te) // Fizika, 2007, cild. XIII, №1-2, с.169-171.
14. Нуриев М.А., Алекперова Э.Э., Исмаилов Д.И. Фазовые равновесия в тонких слоях системы Cu-Ga-S, кинетика кристаллизации аморфных пленок Cu Ga S // Fizika, 2007, cild XIII, №4, с.68-71.
15. Исмаилов Д.И., Нуриев М.А., Алекперова Э.Э. Температурно-временные зависимости кристаллизации аморфных пленок CuInS₂, CuInTe₂ / «Неровновесные процессы в полупроводниках и в полупроводниковых структурах». Ташкент, 1-3 февраля 2007, с.108-110.
16. Нуриев М.А., Исмаилов Д.И., Султанов Р.М. Электронографическое исследование пленок сверхструктурных фаз CuInS₂ // Fizika, 2007, cild XIII, №4, с.55-56.
17. Нуриев М.А. Образование фаз при взаимодействии тонких пленках тройной системы Cu-In-Te // АМЕА Naxçivan Bölməsinin xəbərləri. Təbiət və texnika elmləri seriyası. 2007, №2, с.212-216.
18. Исмаилов Д.И., Нуриев М.А., Алекперова Э.Э. Температурно-временные зависимости кристаллизации аморфных пленок CuInS₂, CuIn Te₂ // Изв АН Азерб., ФТМН, 2007, №2, с.96-99.
19. Нуриев М.А., Бидзинова С.М., Алекперова Е.Е., Исмаилов Д.И. Фазаобразование при взаимодействии стехиометрических количеств элементарных составляющих системы Cu-In-Te // Milli Aviasiya Akademiyasının elmi əsərləri, 2007, №2, с.15-20.
20. Нуриев М.А. Взаимодействие и образование фаз в пленках системы Cu-In-S, кинетика кристаллизации соединения CuInS₂ // Изв НАН Азерб. ФТМН, т. XXVII, 2007, №5, с.69-73.
21. Nuriev M.A., Alekperova E.E., İsmailov D.İ. The atomic shot-range parameter in the films of triple compounds of Cu-In-S(Te) system // Fizika, 2007, cild XIII, №3, p.47-49.
22. Нуриев М.А., Исмаилов Д.И. Электронографическое исследование фазаобразования системы Cu-Ga-Se и кинетика термостимулированных превращений в тонких слоях CuGaSe₂ / Пятая международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы физики», 25-27 июня, 2008, Баку, 2008, т.2, с.91-92.
23. Нуриев М.А., Алекперова Э.Э., Исмаилов Д.И. Электронографическое исследование сверхструктурной фазы Cu Ga S₂ / XIII национальная конференция по росту кристаллов НКРК. Москва, 17-21 ноября 2008, с.390.
24. Нуриев М.А., Султанов Р.М., Исмаилов Д.И. Электронографичес-

- кое исследование пленок сверхструктурных фаз CuInS_2 // Доклады НАНА, том LXIV, №1, Баку, 2008, с.57-60.
25. Нуриев М.А. Исследования взаимодействия и фазообразования в системе Cu-In-S // *Naçıvan Dövlət Universitetinin elmi əsərləri (dəqiq elmlər və təbiətşünaslıq)* 2009, №3(28), с.69-72.
 26. Нуриев М.А. Исследование формирования сверхструктурных фаз пленок CuInS_2 / Международная конференция «научно-технический прогресс и современная авиация», посвященной 75-летию академика А. М. Пашаева, т. 1, 2009, с.312-314.
 27. Нуриев М.А. Электронографическое исследование пленок сверхструктурных фаз CuInS_2 / Десятый международный научно-практический семинар. Донецк, 4-7 мая 2009, с.188-193.
 28. Нуриев М.А. Твердые растворы на основе сверхструктурных фаз системы $\text{TlGaSe}_2\text{-CuGaSe}_2$ / Материалы международной конференции по астрономии, физике и математике, Нахичевань, 16-17 октября 2009, с.139.
 29. Нуриев М.А. Получение сверхструктурной фазы CuGaTe_2 и образование твердых растворов на основе сверхрешеток состава $\text{CuGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ / *Fizikanın müasir problemləri, III. Respublika konfransı*, 16-17 dekabr 2009, Bakı, BDU, s.39-41.
 30. Nuriev M.A. The atomic short-range order parameters in the films of triple compounds of $\text{Cu-In-S}(\text{Te})$ system // *Scientific Israel-Technological Advantages*. Vol. 12, №1, 2010, p.90-93.
 31. Нуриев М.А. Фазовый состав пленок системы Cu-In-Te и расчет функции радиального распределения атомов Cu InS_2 , CuInTe_2 // *AMEA-nın Xəbərləri*, 2010, №2, с.137-142.
 32. Нуриев М.А. Равновесные состояния пленок системы Cu-In-Te и радиальное распределение атомов в аморфных $\text{CuInS}_2(\text{Te}_2)$ // *Milli Aviasiya Akademiyasının Elmi əsərləri*, 2010, №2, s. 137-142.
 33. Нуриев М.А. Образование фаз в нанотолщинных пленках системы Cu-In-S // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*, 2010, №3, с.14-17.
 34. Нуриев М.А., Исмаилов Д.И. Образование твердых растворов на основе сверхструктурной фазы состава $\text{CuGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ / *International Conference crystal materials ICCM-2010, Kharkov, Ukraine* 31 мая по 03 июня.
 35. Nuriyev M.A. CuGaS_2 -nin ifratstruktur fazasının elektronqrafik uygulaması / *MERSEM 7, Uluslararası Mermer ve Doğaltaş Kongresi*, 14-15 ekim 2010, Afyonkarahisar, Türkiye.
 36. Нуриев М.А. Структуры ближнего порядка аморфных пленок

CuGaS₂ / «Fizikanın aktual problemləri» 6-cı Respublika konfransı, BDU, 20 noyabr 2010, c.54.

37. Нуриев М.А. Электронографическое исследование фазообразования системы Cu-Ga-Se и кинетика кристаллизации CuGaSe₂ // NDU elmi əsərlər (fizika-riyaziyyat və texniki elmlər). 2012, №1(43), c.89-91.
38. Nuriev M.A. Electronographic research of supper structural phase Cu-GaTe₂ and formation of firm solutions on the basis of supper lattices of structure CuGa_{1-x} GexTe₂ // Applied Physics Research, May 2012, Vol. 4, №2, p.226-228.
39. Nuriev M.A. Phase formation in thin films of Cu-In-S ternary system // Journal of materials science research, 2012, Vol. 1, №3, p.92-95.
40. Nuriev M.A. Electron diffraction studies the phase formation in thin films of Cu-Ga-Te / Türkiye Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, NanoTR-9, Erzurum 24-28 Haziran, 2013.
41. Nuriyev M.A. Cu-Ga-Te sistemli yarımkəçirici təbəqələrdə fazaəmələgəlmənin tədqiqi // NDU elmi əsərlər (fizika-riyaziyyat və texniki elmlər) 2013, №2(56), s.3-5.
42. Nuriyev M.A. Cu-Ga-Te sistemli nazik təbəqələrdə komponentlərin qarşılıqlı təsirinin tədqiqi // Regional inkişaf və böyük mədəniyyət: mənsə, harmoniya və tipologiya məsələləri. Beynəlxalq konfrans. 25-26 oktyabr. Naxçıvan, 2013, s.54-55.
43. Нуриев М.А. Определение параметров ближнего порядка в аморфных пленках CuGa S₂(Se₂,Te₂) // NDU elmi əsərlər (fizika-riyaziyyat və texniki elmlər), 2014, №3(59), s.46-51.
44. Nuriev M.A. Electron diffraction study of CuGaS₂ film // Physical Science International Journal, 2015, Vol. 5(3), p.165-171.
45. Nuriyev M.A. Кинетика кристаллизации аморфных пленок CuIn(Ga)S₂(Se₂,Te₂) конденсированных в условиях воздействия внешнего электрического поля // NDU elmi əsərlər (fizika-riyaziyyat və texniki elmlər). 2016, №3(77), s.11-15.
46. Нуриев М.А. Исследование сверхструктурных фаз тонких полупроводниковых пленок CuInSe₂ и CuInTe₂ // NDU elmi əsərlər (fizika-riyaziyyat və texniki elmlər). 2016, №8 (81), c.33-37.
47. Nuriev M.A. Electron diffraction study of CuInSe₂(Te₂) superlattice films phase // Transylvanian Review. Vol. XXIV, №11, 2016, p. 3201-3206.

Phase formation and phase transformations in thin films of ternary compounds of $A^I-B^{III}-C^{VI}$ ($A^I - Cu; B^{III} - In, Ga; C^{VI} - S, Se, Te$) system

Summary

Obtained regularities of phase formation in the systems $Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$. Isolated intermediate-transitional, metastable amorphous and crystalline phases thermodynamically stable compounds is $A^I B^{III} C^{VI}_2$. It is shown that amorphous phases are implemented in a wide range of compositions.

Electron diffraction and electron microscopy studies have established the possible existence in epitaxial superstructure phases with superperiod commensurate with the initial phases, the lattice constants, with the seat in a simple relation to each other. Found that the occurrence of superstructures is the result of disorder ordered initial structure tour. Superlattice compounds $A^I B^{III} C^{VI}_2$ group have an average statistical frequency and describes the space group symmetry of the crystal sing $I\bar{4}(S_4^2)$.

The introduction of impurities into the crystal lattice of germanium compound $CuGaTe_2$ having superperiod by mutual solubility and substitution atoms germanium atoms Ga in the lattice of single-crystal films superstructure $CuGa_{1-x}Ge_xTe_2$ temperature phase subjected to a compression of the crystal in the redistribution of 0.5-0.8 nm, forming a substitutional solid solutions based on the superstructure phase composition.

Amorphous films $A^I B^{III} C^{VI}_2$ compounds have a structure similar to the short-range atomic order in the corresponding bulk crystals of ternary compounds. Covalent bonds between the atoms of the existing crystalline substances persist in the amorphous layers $A^I B^{III} C^{VI}_2$ joints, for storage and semiconductor properties.

The kinetics of crystallization of amorphous compounds $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$, condensed under normal conditions and under the effect of external electric field obeys Avrahami-Kolmogorov and describes the analytical expression $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$. External electric field, regardless of how the application – either parallel or perpendicular to the plane of the substrate increases the rate of crystallization and lowers the temperature of crystallization of amorphous compounds $A^I B^{III} C^{VI}_2$. In this case, the dimension of crystal growth remain unchanged.

Mübariz Əsgər oğlu Nuriyev

$A^I-B^{III}-C^{VI}$ ($A^I - Cu$; $B^{III} - In, Ga$; $C^{VI} - S, Se, Te$) sisteminin üçkomponentli birləşmələrinin nazik təbəqələrində fazaəmələgəlmə və faza çevrilmələri

Xülasə

$Cu - In(Ga) - S(Se, Te)$ sistemli birləşmələrdə fazaəmələgəlmənin qanunauyğunluqları alınmışdır. $A^I B^{III} C^{VI}_2$ sistemli birləşmələrdə termodinamik dayanıqlı kristal, metastabil amorf və aralıq-keçid fazaları seçilmişdir. Göstərilmişdir ki, amorf fazalar kifayət qədər geniş temperatur intervalında alınır.

Elektronoqrafik və elektron mikroskopik tədqiqat metodlarının köməyi ilə, ilk dəfə epitaksial nazik təbəqələrdə qəfəs sabitləri sadə münasibətlə müəyyənləşdirilən ilkin faza ilə eyniölçülü ifratstrukturlu fazaların yaranma ehtimalı göstərilmişdir. Təyin olunmuşdur ki, ifratstrukturun yaranması ilkin nizamlanmış strukturun nizamının pozulması hesabına baş verir. $A^I B^{III} C^{VI}_2$ qruplu ifratqəfəsli birləşmələr orta statistik dövrlüliyə malikdir və $I\bar{4}(S_4^2)$ fəza simmetriya qrupu ilə təsvir olunur.

İfrat qəfəs sabitlərinə malik $CuGaTe_2$ birləşməsinin kristal qəfəsinə germanium atomlarının əlavə olunması, həmçinin Ga və Ge atomlarının qarşılıqlı həllolması və əvəz olunması nəticəsində ifrat quruluşlu fazanın kristal qəfəsi sabitləri 0,5-0,8 nm aralığında səmtlənmiş kristal sıxılmasına məruz qalır ki, nəticədə ifrat quruluş fazası əsasında $CuGa_{1-x}Ge_xTe_2$ əvəzetmə bərk ərintisi alınır.

$A^I B^{III} C^{VI}_2$ birləşmələrinin amorf təbəqələri kristal quruluşundakı yaxın nizam tərtibinə uyğun struktura malikdirlər. Həmçinin bu tip birləşmələrin kristal qəfəsində atomlar arasında mövcud olan kovalent əlaqə amorf təbəqələrdə də mövcuddur və uyğun olaraq onların yarımkeçirici xüsusiyyətlər saxlanılır.

Adi şəraitdə və xarici elektrik sahəsinin təsiri altında kondensə olunmuş $CuIn(Ga)S_2(Se_2, Te_2)$ tərkibli amorf təbəqələrində kristallaşma kinetikası Avraami-Kolmaqorov tərəfindən müəyyənləşdirilmiş qanunauyğunluğa tabe olur və $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$ analitik ifadəsi ilə təsvir olunur. Kristallaşma zamanı tətbiq olunan xarici elektrik sahəsi onun paralel və ya perpendikulyar istiqamətdə tətbiqindən asılı olmayaraq, kristallaşma sürətini artırır və $A^I B^{III} C^{VI}_2$ tipli amorf təbəqələrin kristallaşma temperaturunu azaldır. Bu zaman kristal zərrəciklərin böyümə ölçüsü dəyişməz qalır.

Format: 60×84 1/16; Tirajı: 100 nüsxə.

AZ 1148, Bakı ş., Z. Xəlilov, 23
"Bakı Universiteti" nəşriyyatının mətbəəsi

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazması hüququnda

MÜBARİZ ƏSGƏR oğlu NURİYEV

A^I-B^{III}-C^{VI} (A^I – Cu; B^{III} – In, Ga; C^{VI} – S, Se, Te)
SİSTEMİNİN ÜÇKOMPONENTLİ BİRLƏŞMƏLƏRİNİN
NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ FAZAƏMƏLƏGƏLMƏ
VƏ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ

2211.01 – Bərk cismlər fizikası

Fizika üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2018