

Cu₂Se – Ga₂Se₃ – In₂Se₃ SİSTEMİNİN NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ FAZAƏMƏLƏGƏLMƏ VƏ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ

A.Ç. MƏMMƏDOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutu,

AZ-1143, H. Cavid pr. 131, Bakı, Azərbaycan

amamedova@inbox.ru

Cu₂Se -Ga₂Se₃-In₂Se₃ sisteminin nazik təbəqələrində fazaəmələgəlmə prosesləri elektronografik analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Kondensasiya müstəvisi üzərində sərbəst fazalar qismində paylanan CuGa₅(In₅)Se₈ üçqat birləşmələrin və komponentlərin müxtəlif nisbətərində təsbit olunan CuGa₅(In_{1-x}Ga_x)Se₈ tərkibli bərk məhlulların yaranma şəraitləri təyin olunmuşdur.

Kinematik elektronografiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, polikristallik təbəqələrin təkrarən kristallaşmaları nəticəsində CuIn₅Se₈ tərkibli üçqat birləşmədə $\alpha - \beta$ çevrilməsi baş verir.

1. GİRİŞ

Optoelektron qurğu və cihazların nazik təbəqəli işlək elementlərinin etibarlı işinin təmin edilməsi, həmçinin onların daha yüksək effektivli iş rejiminə malik olmaları üçün yeni yarımkeçirici materialların yaradılması zəruridir. Son zamanlar diqqəti daha çox cəlb edən materiallar qismində A¹-B³-C⁶ sistemində daxil olan Cu(In,Ga)₅Se₈ birləşməsinə göstərmək olar. Bu birləşmələrə olan yüksək maraq onların qadağan olunmuş zonalarının eni ilə bağlıdır. Belə ki, CuGa₅Se₈ birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eni (E_g) 1,85 eV-dur [1]. Heksaqonal CuIn₅Se₈ birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eni (E_g) temperaturdan (10-300 K) asılı olaraq 1,23-1,13 eV diapazonunda dəyişir [2]. Günəş enerjisi çeviricilərinin hazırlanması üçün optimal enerji diapazonu 1,2-1,4 eV olduğundan, müstəqil saf fazaların əldə edilməsi üçün şəraitin və təbiətinin müəyyən edilməsi, komponentlərin fərqli nisbəti ilə Cu(In_{1-x}Ga_x)₅Se₈ birləşməsinin əmələ gəlməsi və sonrakı böyüməsinə xüsusi maraq heterogünəş elementlərinin parametrlərinin yaxşılaşmasına səbəb ola bilər.

Yeni növ yüksək effektivli günəş elementlərinin yaradılması üçün perspektivli materiallar hesab edilən Cu(In, Ga)₅Se₈ [3, 4] nanoqalınlıqlı nazik təbəqələrində fazaəmələgəlmə və faza çevrilmələri prosesləri yüksək enerjili elektron difraksiya üsulundan istifadə edilərək öyrənilmişdir.

2. TƏCRÜBİ ÜSUL

Elektronografik quruluş analizinin tədqiqi üçün yararlı olan Cu – In(Ga) – Se sisteminin CuIn₅Se₈, CuGa₅Se₈ nazik təbəqələri Cu₂Se və Ga₂Se, In₂Se₃ ikiqat birləşmələrinin 1:5 nisbətində eyni zamanda və ardıcıl buxarlandırılaraq, termiki çökdürülmə üsulu ilə alınmışdır.

Tamamilə struktur şəkildə formalaşmış və dəqiq steoxiometrik tərkibli Cu₂Se – Ga₂Se – In₂Se₃ sisteminin nazik təbəqələri alınan zamanı, bu sistemdə qarşılıqlı təsir proseslərini və fazaəmələgəlmə proseslərini öyrənmək üçün, Tl-Te sistemində binar sahə komponentlərinin və həmçinin Ag – In(Ga) – S(Se)

üçlü sistemində fazaəmələgəlmə prosesinin öyrənilməsi üsulundan istifadə edilmişdir [5-7].

Yuxarıda qeyd olunan işlərdə və burada istifadə olunan üsul, maddənin sıxlığını bilməklə, çökdürülmüş təbəqələrin hündürlüyünü ~5% dəqiqliklə idarə etməyə imkan verir.

Kondensasiya müstəvisinin vahid səthinə düşən maddənin kəmiyyət paylanması tədqiq edilmiş və aşağıdakı formul müəyyən edilmişdir.

$$q = \frac{Q}{4\pi h^2} \frac{1}{(1 + \alpha)^{3/2}}$$

Burada q – kondensasiya müstəvisinin vahid səthindəki maddənin miqdarı, Q – buxarlandırılan maddənin miqdarı, h – buxarlandırma mənbəyindən altlığın bu və ya digər nöqtəsinə qədər olan məsafə, $\alpha = x/h$ əmsal. x – buxarlandırıcıdan kondensasiya müstəvisinin hər-hansı nöqtəsinə qədər olan məsafədir. Vakuumm buxarlandırma üsulu ilə alınmış təbəqələrin qalınlığı $H = \frac{q}{\rho}$ formulu ilə təyin edilmişdir.

Burada ρ – maddənin sıxlığıdır, q/sm³.

Cu₂Se – Ga₂Se₃ – In₂Se₃ sisteminin nazik təbəqələri 10⁻⁴ Pa tərtibli vakuumda UVP - 4 qurğusunda termiki çökdürmə üsulu ilə alınmışdır. Ga₂Se₃ və In₂Se₃ buxarlandırılan mənbələr bir-birindən 200mm məsafədə, kondensasiya müstəvisindən (altlıq kimi istifadə olunan NaCl monokristalı) 100 mm hündürlükdə yerləşdirilmişlər. Cu₂Se buxarlandırılan üçüncü mənbə digər iki mənbənin tam ortasında yerləşdirilmişdir. Buxarlandırıcı mənbə qismində konusvari şəkildə hörülmüş volfram məfillərdən istifadə edilmişdir. Monokristal altlıqlarının qazsızlaşdırılmaları üçün, onlar 473 K temperaturda 1.5-2saat müddətində qızdırılmağa məruz qalmışlar. Buxarlandırıcı mənbələrin yuxarıda göstərilən qaydada yerləşdirilməsi ilə, nazik təbəqələrin tərkiblərinin müntəzəm şəkildə rəvan olaraq dəyişməsinə nail olunur.

Tərkibində asanlıqla oksidləşən (Cu, In) və ucu elementlər (Se) olan birləşmələrin təbəqələrinin eksperimental tədqiqatları, xüsusilə yüksək temperaturda termiki işlənməsi zamanı hava ilə təmasda

oksidləşmə və parçalanma ehtimalı ilə çətinləşir. Təbəqələrin termik işlənməsi zamanı uçucu komponentin (selenin) oksidləşmə proseslərinin və təkrar buxarlandırmanın qarşısının alınması məqsədilə tədqiq olunan təbəqələr hər iki tərəfdən amorf karbon qoruyucu təbəqəsi ilə örtülmüşdür. Bu məqsədlə, karbon təbəqələri ilkin olaraq NaCl monokristal altıqların səthinə vakuumda çökdürülmüşdür. Sonra səthə tədqiq olunan təbəqələr çökdürülmüş, və yenidən üzərinə karbon təbəqələr çökdürülmüşdür. Beləliklə, tədqiq olunan təbəqələr xüsusi olaraq kapsullaşdırılmışdır. Tədqiq olunan təbəqələrin ümumi qalınlığı, karbon təbəqələr nəzərə alınmaqla, 50 nm-dən çox olmamışdır. Karbon təbəqələrinin olması difraksiya nümunələrinin fonunda bir qədər artıma səbəb olmuşdur.

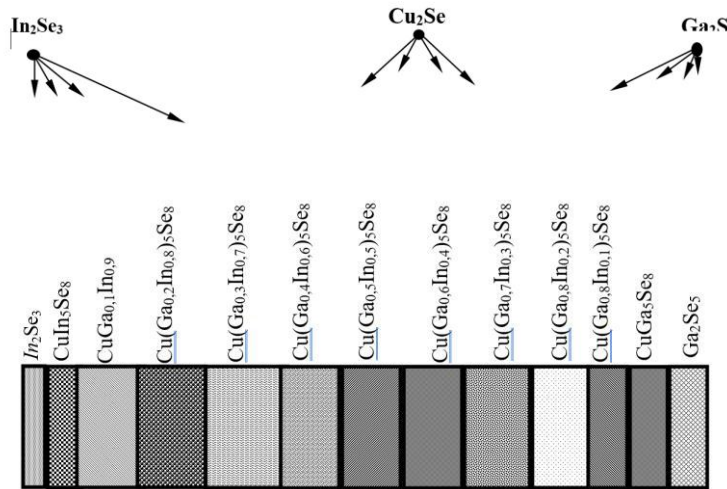
Eyni vaxtda və ardıcıl çökmə şəraitində yaranan Cu₂Se, Ga₂Se₃, In₂Se₃ amorf və kristal fazaların faza tərkibi və quruluş xüsusiyyətləri EMR-102 elektronografında elektron difraksiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN İZAHI

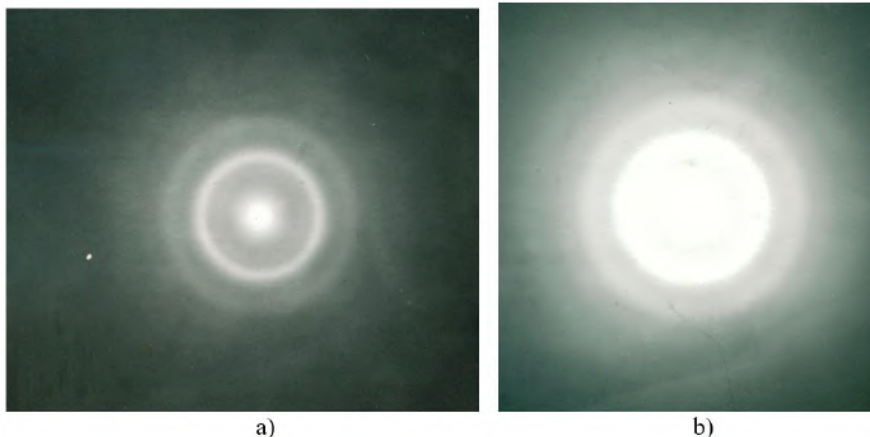
Bir – birindən 5 mm məsafədə, ümumi uzunluğu 200 mm olan NaCl monokristal altlığı üzərinə binar birləşmələrin eyni zamanda buxarlandırılması nəticəsində əmələ gələn nazik təbəqələrin elektron difraksiyası analizi əsasında faza paylanma diaqramı qurul-

muşdur (şəkil 1). Komponentlərin eyni zamanda çökdürülməsindən alınan nazik təbəqələrin elektronografik analizi, kondensasiya müstəvisi üzərində ikiqat və üçqat amorf təbəqələr yarandığını göstərmişdir. Kondensasiya müstəvisinin çox dar sahəsində birbaşa Cu₂Se – Ga₂Se₃ və Cu₂Se-In₂Se₃ buxarlanma mənbələri altında əmələ gələn amorf təbəqələr $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 19.4; 32.4; 54.0; 65.0 \text{ nm}^{-1}$ və $20.30; 34.10; 54.30 \text{ nm}^{-1}$ və qəfəs parametrləri $a=1.60, c=1.924 \text{ nm}$ olan hekzaqonal və kubik qəfəslərdə kristallaşır və müvafiq olaraq $c= 1.924 \text{ nm}$ $a - \text{In}_2\text{Se}_3, \text{Ga}_2\text{Se}_3$ modifikasiyaları ilə uyğunlaşır [8-9]. Kondensasiya müstəvisinin kifayət qədər geniş hissəsində, Cu₂Se və In₂Se₃(Ga₂Se₃) maddələrinin buxarlandığı mənbələri arasında əmələ gələn amorf təbəqələr $s = 4\pi \sin \theta / \lambda = 30.52 40.43; 60.85$ və $27.42; 35.87; 55.08 \text{ nm}^{-1}$ (şəkil 2 a, b) qiymətləri ilə xarakterizə olunan hekzaqonal qəfəs əsasında kristallaşır, uyğun qəfəs parametrləri $a=0,572; c = 1,162 \text{ nm}, a = 0,5483; c= 1.094 \text{ nm}$ olan $a - \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ və CuGa_5Se_8 üçün verilmiş məlumatlarla uyğunlaşır [1].

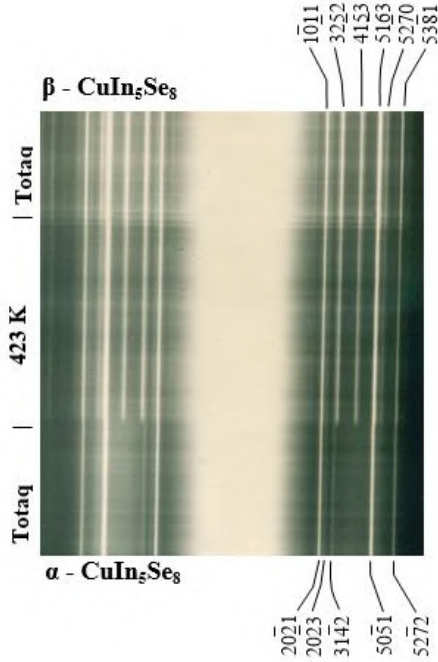
408-423 K temperatur intervalında CuIn polimorf çevrilməyə məruz qalır və qəfəs parametrləri $a = 0.403 \text{ nm}; c = 1.637 \text{ nm}$ olan yüksək temperaturlu β -modifikasiyasına keçir [2].



Şəkil 1. Kondensasiya müstəvisi üzərində Cu(Ga_{0.9}In_{0.1})₅Se₈ – Cu(Ga_{0.1}In_{0.9})₅Se₈ tərkibli fazaların paylanma sxemi.



Şəkil 2. CuIn₅Se₈(a) və CuGa₅Se₈(b) amorf nazik təbəqəsindən alınmış elektronogram.



Şəkil 3. 423 K temperaturda α - CuIn_5Se_8 fazasının β - CuIn_5Se_8 fazasına çevrilməsinin kinematik elektronogramı.

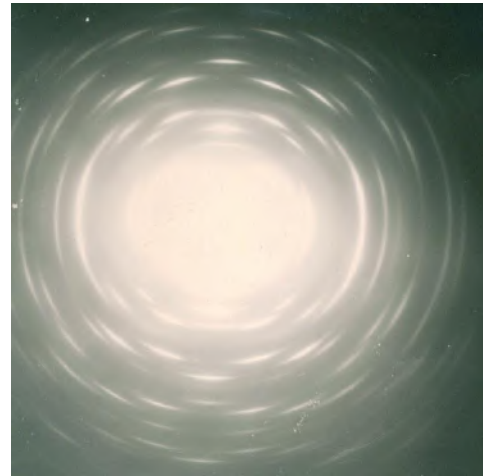
Şəkil 3-də göstərilən kinematik elektronogram, üzərində difraksiya sahəsinin fasiləsiz qeydiyyatından istifadə etməklə fotoplitenin çəkilməsi ilə əldə edilmişdir. Difraksiya nümunəsi aydın göstərir ki, təbəqə qızdırıldıqda α - CuIn_5Se_8 fazası zamanla β - CuIn_5Se_8 modifikasiyasına keçir: Müəyyən vaxtdan sonra β – fazanın vahid həcmnin artması ilə α – modifikasiyanın vahid həcmnin azalması müşayiət olunur.

Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda Cu_2Se və In_2Se_3 mənbələri arasında əmələ gələn amorf nazik təbəqələrin termiki işlənməsi zamanı polikristal təbəqələrin yenidən kristallaşması nəticəsində CuIn_5Se_8 tərkibli üçqat birləşməsinin α - β çevrilməsi baş verir. Faza keçidinin tamamlanması 35 saniyə ərzində baş verir, bundan sonra faza çevirmə prosesində iştirak edən CuIn_5Se_8 tərkibli nazik təbəqə α -modifikasiyadan β -modifikasiyaya keçir. Faza çevrilmə prosesi geri dönməzdir və nümunə soyuduqda əks proses baş vermir. Müxtəlif temperaturalarda CuIn_5Se_8 fazasında α - β çevrilmələrinin dəfələrlə təkrarlanması nəticəsində alınan elektron difraksiyanın qanunauyğunluqlarının hesablanması və təhlili göstərir ki, faza çevrilmələrinin sürətinin artması ilə β - modifikasiyasının kristal qəfəsinin parametrləri dəyişir.

Kondensasiya müstəvisindən 60 mm hündürlükdə yerləşən Cu_2Se , In_2Se_3 və 50 mm məsafədə yerləşən Ga_2Se_3 , buxarlandırıcı mənbələrindən alınmış polikristal nümunələrdən çəkilmiş elektronogramlar böyük genişlənməyə malik difraksiya xətlərini ehtiva edir.

Heksoqonal sinqoniyada kristallaşan ərintilərin tutduğu sahələr kondensasiya müstəvisinin geniş sahəsində əmələ gəlir və $\text{Cu}(\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1})_5\text{Se}_8$ -dən

$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,9})_5\text{Se}_8$ -ə qədər olan kompozisiyaların diapazonunu əhatə edir. Heksaqonal quruluşa malik polikristal təbəqələrin yenidən tavlınması təbəqələrin simmetriya və modifikasiyasının dəyişməsinə səbəb olur. 473-493 K temperaturda termal olaraq aktivləşdirilmiş təbəqələrdən alınan elektron difraksiya nümunələri göstərir ki, bu halda yalnız difraksiya xətlərinin intensivliyində və onların kəskinliyində artım var. 533 K temperaturda CuGa_5Se_8 polikristal təbəqəsinin yenidən kristallaşması tekstur olunmuş təbəqənin əmələ gəlməsinə kömək edir (şəkil 4). Belə nazik təbəqədən alınan elektronogramda qövs şəklində reflekslər alınır ki, bu da tekstur olunmuş nazik təbəqələrə xasdır.



Şəkil 4. CuGa_5Se_8 tekstur təbəqəsindən alınmış elektronogram

Beləliklə kondensasiya müstəvisi üzərində yaranan nazik təbəqələrin elektronografik analizi ilə Cu_2Se , Ga_2Se_3 , In_2Se_3 birləşmələrinin eyni zamanda və ya ardıcıl buxarlandırılması zamanı, fazaların qarşılıqlı əlaqəsi və formalaşmasının qanunauyğunluğu, həmçinin $\text{Cu}(\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1})_5\text{Se}_8$ -dən $\text{Cu}(\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,9})_5\text{Se}_8$ -ə qədər tərkiblərə uyğun olan bərk məhlulların paylanması xüsusiyyətləri müəyyənləşdirilmişdir. $\text{CuGa}_5(\text{In}_5)\text{Se}_8$ tərkibli bərk məhlulların kristal qəfəs parametrləri, cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1.

$\text{Cu}_2\text{In}_5(\text{Ga}_5)\text{Se}_8$ üçqat birləşmələrin və onlara əsaslanan bərk məhlulların quruluş xüsusiyyətləri

№	Müxtəlif tərkibli bərk məhlullar	a, nm	c, nm
1.	CuIn_5Se_8	0,572	1,162[2]
2.	$\text{CuGa}_{0,1}\text{In}_{0,9}$	0,569	1,151
3.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8})_5\text{Se}_8$	0,567	1,141
4.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,3}\text{In}_{0,7})_5\text{Se}_8$	0,564	1,139
5.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,4}\text{In}_{0,6})_5\text{Se}_8$	0,562	1,134
6.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5})_5\text{Se}_8$	0,559	1,125
7.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4})_5\text{Se}_8$	0,557	1,121
8.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3})_5\text{Se}_8$	0,554	1,110
9.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2})_5\text{Se}_8$	0,552	1,101
10.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,1})_5\text{Se}_8$	0,551	1,097
11.	CuGa_5Se_8	0,5483	1,094 [1]

Əvəzədi bərk məhlulların əmələ gələrkən CuIn₅Se₈ - də Ga və CuGa₅Se₈ – də In atomlarının yaratdığı elementar özlərin lokal təhrifləri elə olur ki, statistik olaraq öz yerlərindən kənara çıxan atomlar orta periodlarda üçölçülü dövriliyi saxlayırlar. Bu hadisəni onunla izah etmək olar ki, əgər struktur mü-rəkkəb kimyəvi formul və ya böyük elementar özəyə malikdirsə, o zaman bir-birini əvəz edən atomlara olan tələblər müəyyən qədər yumşaldılır [10].

NƏTİCƏ

Cu₂Se və Ga₂Se₃, In₂Se₃ ikiqat birləşmələri eyni zamanda və ardıcıl buxarlandırılırlarkən kondensasiya müstəvisi üzərində üçqat amorf fazalar yaranır. CuGa₅(In₅)Se₈ tərkibli üçqat birləşmələrin amorf təbə-qələri və bərk məhlulları otaq temperaturunda davam-lıdır və 383÷393 K temperaturda kristallaşır. 408–423K temperatur intervalında α- CuIn₅Se₈ polimorf çevrilməyə məruz qalaraq yüksək temperaturlu kristal-lik β modifikasiyaya çevrilir.

- [1] L.Duran, S.M. Wasim, C.A. Durante Rincon, et al. Phys.stat.sol., 2003, v.199, № 2, pp. 220-226.
- [2] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, et al. Journ. Appl. Phys., 2001, v.90, №9, p.4423-4428.
- [3] K. Ramanathan, M.A. Conreras, C.L. Perkins, et al. Prog.Photovolt.: Res. Appl., 2003, v.11. 225-227.
- [4] M.A. Kontreras, B.Egaas, K.Ramanathan, et al. Progr. Photovoltaics, 1999, v.7, p. 311-315.
- [5] D. I. Ismailov, A. Ch. Mamedova. Inorg. Mater. 2008, 44, 800.
- [6] Ф.И. Алиев, Исмаилов Д. И., Шафизаде. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1987, т. 23, № 10, с. 1643-1645.
- [7] Д.И. Исмаилов, Н.К. Керимова. ФТП, 2009, т. 43, №9, с. 1134-1156.
- [8] С.А. Семилетов. ФТТ, 1961, т.3, № 3, с. 746 – 753.
- [9] Л.С. Палатник, Е.К. Белова. Изв. АН СССР, сер. Неорг. Материалы, 1965, т.1, № 11, с. 1883-1888.
- [10] Д.И. Исмаилов. Фазообразование, структура и кинетика кристаллизации в тонких пленках A³ – B³ – C₂⁶, эпитаксиальный рост сверхструктурных фаз Баку – 2007, 345 с.

A. Ch. Mamedova

PHASE FORMATION AND PHASE TRANSFORMATIONS IN THIN FILMS OF Cu₂Se – Ga₂Se – In₂Se₃ SYSTEM

By method of electron diffractometry phase formation process of phase transitions in thin films of Cu₂Se – Ga₂Se – In₂Se₃ system have been investigated.. There have been established conditions of formation and phase equilibriums distributed on the phase of condensation of independent phases in the form of ternary compounds and solid solutions of independent phases in the form of ternary compounds CuGa₅(In₅)Se₈ and solid solutions of CuGa₅(In₁₋₄Ga_x)Se₈ with different ratio of components.

By method of kinematics electron diffractometry it is established that as a result of recrystallization of polycrystalline films α - β transformations of CuIn₅Se₈ composition ternary compound has been taken place.

А.Ч. Мамедова

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМЫ Cu₂Se – Ga₂Se – In₂Se₃

Электроннографическим методом исследованы процессы фазообразования и фазовых переходов в тонких пленках системы Cu₂Se – Ga₂Se – In₂Se₃. Методом кинематической электронографии установлено, что в результате рекристаллизации поликристаллических пленок происходит α - β превращение тройного соединения состава CuIn₅Se₈. Установлены условия образования и фазовые равновесия, распределенных на плоскости конденсации самостоятельных фаз в виде тройных соединений CuGa₅(In₅)Se₈ и твердых растворов составов CuGa₅(In₁₋₄Ga_x)Se₈ с различным соотношением компонентов.