

$$m \leq 1 + \frac{(2s+1)b \|z\|^{2/(2s+1)}}{2e(b_1-1)^{2/(2s+1)} \delta^{2/(2s+1)}},$$

$$\|x_{m,\delta} - x\| \leq [(b_1+1)\delta]^{2s/(2s+1)} \|z\|^{1/(2s+1)} +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2b}} \left[1 + \frac{b(2s+1) \|z\|^{2/(2s+1)}}{2e(b_1-1)^{2/(2s+1)} \delta^{2/(2s+1)}} \right]^{1/2} \delta.$$

(19)

Доказательство.

Из (9) и [1] при $n = m - 1$ имеем

$$\|A(E - Ag_{m-1}(A))x\| = \|A^{2s+1}(E - Ag_{m-1}(A))z\| =$$

$$= \left\| \int_0^M \frac{\lambda^{2s+1} b^{m-1}}{(\lambda^2 + b)^{m-1}} dE_\lambda z \right\| \leq \left[\frac{(2s+1)b}{2(m-1)e} \right]^{2s+1} \|z\|.$$

Воспользовавшись (18), получаем

$$(b_1-1)\delta \leq \left[\frac{(2s+1)b}{2(m-1)e} \right]^{2s+1} \|z\|.$$

Отсюда

$$m \leq 1 + \frac{(2s+1)b \|z\|^{2/(2s+1)}}{2e(b_1-1)^{2/(2s+1)} \delta^{2/(2s+1)}}.$$

При помощи неравенства моментов и (16) оценим

$$\|(E - Ag_m(A))x\| = \|A^{2s}(E - Ag_m(A))z\| \leq$$

$$\leq \|A^{2s+1}(E - Ag_m(A))z\|^{2s} \|(E - Ag_m(A))z\|^{1/(2s+1)} \leq$$

$$\leq \|A(E - Ag_m(A))x\|^{2s/(2s+1)} \|z\|^{1/(2s+1)} \leq [(b_1+1)\delta]^{2s/(2s+1)} \|z\|^{1/(2s+1)}$$

Тогда

$$\|x_{m,\delta} - x\| \leq \|(E - Ag_m(A))x\| + \|g_m(A)(y_\delta - y)\| \leq$$

$$\leq [(b_1+1)\delta]^{2s/(2s+1)} \|z\|^{1/(2s+1)} + \frac{1}{\sqrt{2b}} m^{1/2} \delta \leq$$

$$\leq [(b_1+1)\delta]^{2s/(2s+1)} \|z\|^{1/(2s+1)} +$$

$$\frac{1}{\sqrt{2b}} \left\{ 1 + \frac{b(2s+1) \|z\|^{2/(2s+1)}}{2e[(b_1-1)\delta]^{2/(2s+1)}} \right\}^{1/2} \delta, \text{ ч.т.д.}$$

Замечание 1. Порядок оценки (19) есть $0(\delta^{2s/(2s+1)})$ и, как следует из [4], он оптимален на классе решений $x = A^{2s}z$, $s > 0$.

Замечание 2. Знание порядка $2s > 0$ истокорпредставимости точного решения, используемое в теореме 2, не потребуется на практике, так как при останове по невязке автоматически делается нужное число итераций для получения оптимального по порядку решения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Савчук В.Ф. Сходимость одного метода решения линейных уравнений в гильбертовом пространстве // Известия АН БССР, серия физ.-мат. наук, №4, 1981.
2. Емелин И.В., Красносельский М.А. К теории некорректных задач // Докл. АН СССР. Т.244, №4, 1979.
3. Вайникко Г.М., Веретенников А.Ю. Итерационные процедуры в некорректных задачах. – М.: Наука, 1986.
4. Вайникко Г.М. Оценки погрешности метода последовательных приближений для некорректных задач // Автоматика и телемеханика, №3, 1980.
5. Люстерник Л.А., Соболев В.И. Элементы функционального анализа. – М.: Наука, 1955.
6. Kozuch I., W. Sawczuk. O pewnej metodzie rozwiązywania niepoprawnie zbudowanych zadan // Krajowa konferencja naukowa "Sztuczna inteligencja, 2000", Siedlce, 2000.

УДК 536.413

Кушнер Т.Л.

ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_5Se_8 И CuGa_5Se_8

ВВЕДЕНИЕ

Развитие полупроводниковой электроники и микроэлектроники связано с поиском и исследованием новых соединений, позволяющих расширить и дополнить спектр свойств уже освоенных материалов. В последнее время сложные полупроводниковые соединения привлекают всё возрастающее внимание.

Тройные соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{C}_5^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$ с атомами Cu в позиции А, In или Ga – в В, и Se в позиции С являются перспективными материалами для изготовления солнечных элементов и светодиодов линейно поляризованного излучения. Тройные соединения CuIn_3Se_5 обладают большим коэффициентом фотоэлектрического поглощения и относительно узкой шириной запрещенной зоны. CuGa_3Se_5 является полупроводником с большей шириной запрещенной зоны, чем CuIn_3Se_5 . В настоящее время широко используются как объёмные, так и

тонкопленочные материалы, хотя устойчивое получение качественных образцов затруднительно. В связи с этим предъявляются высокие требования к качеству и степени совершенства используемых кристаллов. Соединения CuIn_5Se_8 и CuGa_5Se_8 являются мало изученными материалами. Это связано, скорее, с трудностью получения качественных гомогенных образцов.

Для выбора условий выращивания объёмных монокристаллов из расплава, получения эпитаксиальных слоев и гетероструктур высокого качества, понимания электрических, оптических и других свойств полупроводниковых кристаллов важно знать закономерности кристаллического упорядочения атомов в выше названных соединениях.

В данной работе предпринята попытка обобщить результаты исследований структуры тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_5Se_8 и CuGa_5Se_8 . Кроме того, проведён анализ фазовых диаграмм состояния $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Кушнер Татьяна Леонидовна, ст. преподаватель каф. физики Брестского государственного технического университета. Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

В завершение приведена таблица с параметрами кристаллической решётки получаемых соединений, представленных различными авторами.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Hanada T. и др. [1] отметили, что полученные ими кристаллы CuIn_3Se_5 не представляли собой монокристаллическую структуру, но имели три типа тетраэдров, которые являются подрешётками соединений: CuIn_2Se_4 , CuIn_3Se_4 и In_3Se_4 с атомами Se в вершинах. Авторы предложили рассматривать новый тип решётки, относящийся к пространственной группе $I\bar{4}2m$. Такая структура (ABIn_2Se_4) представлена соединением $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,4}\text{In}_2\text{Se}_4$, где атомы Se и некоторые атомы In занимают узлы с приблизительной координатой $8i$ и периодом $1/4$ по оси x , а также $4d$ и $1/8$ по оси z соответственно. Атомы Cu и остальные атомы In статистически заполняют узлы A(2a) и B(2b). Если сравнить структуру полученного соединения, то она соответствует скорее структуре с упорядоченными вакансиями, чем дефектного халькопирита. В подтверждение данного предположения были произведены расчёты в работе [2].

Negami T. и др. [3] методом осаждения из трёх источников получили тонкие плёнки CuIn_3Se_5 с очень хорошей однородностью и структурой халькопирита с упорядоченными вакансиями. Высокорастворяющая электронная микроскопия показала, что плёнки CuIn_3Se_5 имеют столбчатую микроструктуру с большим количеством двойникований на границах в направлении $\{112\}$.

Этой же группой получены осаждением тонкие плёнки $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ [4]. При этом поток молекулярных компонентов контролировался из четырёх источников. Содержание Ga изменялось в зависимости от времени осаждения слоёв CuIn_3Se_5 и CuGa_3Se_5 . Подложкой для напыления служило стекло, легированное молибденом. Толщина всей плёнки составляла 2 мкм, а толщина слоёв: CuIn_3Se_5 – 18 нм, CuGa_3Se_5 – 15 нм. Содержание элементарных компонентов в образцах CuIn_3Se_5 составило (в %) для Cu : In : Se = 11,7 : 32,6 : 55,7, для CuGa_3Se_5 – Cu : Ga : Se = 11,4 : 32,1 : 56,5. С увеличением процентного содержания Ga изменяется структура от дефектного халькопирита (об этом свидетельствует наличие максимумов дифракции 110,202,114) к кубической (цинковой обманки).

Монокристаллы CuIn_3Se_5 и $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ были выращены Kim C.D. и др. [5] методом химических транспортных реакций. Кристаллы имели структуру халькопирита с упорядоченными вакансиями.

В работе Wang H.P. и др. [6] сообщается, что кристаллы $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ выращены горизонтальным методом Бриджмена. Положительные опыты в лабораторных исследованиях показали, что покрытие части внутренних стенок ампулы углеродом позволяет устранить химическое взаимодействие (прилипание) расплава к ампуле, даже если само покрытие не соприкасается с расплавом во время роста кристалла. В процессе выращивания кристаллов с большим содержанием Ga ($x > 0,75$) режим нагрева необходимо выдерживать особенно осторожно, т.к. достаточно интенсивная реакция может привести к разлому ампулы. Выращенные кристаллы после внешнего осмотра были разделены на три части: первую, среднюю и последнюю зоны. В последней части слитка обнаружен недостаток меди. В [7] сообщалось, что внешне медьобеднённая фаза выглядит как типично слоистая структура. Аналогично выглядела именно последняя часть кристалла. Различия в композиционном составе слитка можно понять, рассмотрев псевдобинарную фазовую диаграмму. Из диаграмм состояния $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ видно, что

соединения CuIn_3Se_5 и CuGa_3Se_5 плавятся не конгруэнтно. Таким соединениям соответствует 75 % мольного содержания In_2Se_3 и Ga_2Se_3 на диаграмме. Максимумы ликвидуса находятся в области с большим содержанием Cu_2Se . Поэтому при охлаждении вероятнее затвердеет первая фаза с высоким содержанием Cu. Хотя образование такой фазы более распространено в системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$. Это связано с тем, что максимум ликвидуса в $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ расположен намного ближе к 75 % Ga_2Se_3 . Кроме того, линия ликвидуса в системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ несколько выше, чем в $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$. Следовательно, при охлаждении быстрее кристаллизуется фаза богатая Ga, чем с избытком In.

Если рассматривать фазовое разнообразие, то CuIn_3Se_5 (β -фаза) существует при отношении Cu/In, лежащем в пределах от 0,27 до 0,50, а фаза с недостатком Cu (γ -фаза) – от 0,11 до 0,22. Части слитка, взятые из первой и средней зоны кристаллизовались в β -фазе, в то время как некоторые кристаллы из последней зоны принадлежали к γ -фазе. Дифракционные рентгеновские спектры кристаллов, содержащих β -фазу с различным содержанием In очень похожи. С другой стороны γ -фаза даёт совсем отличный спектр. Можно увидеть, что он принадлежит кристаллам с гексагональной или тригональной структурой, а также смеси этих структур [7]. При $x = 0$ кристаллы CuIn_3Se_5 имели параметры кристаллической решётки $a = 0,5759$ нм и $c = 1,1524$ нм. С увеличением содержания Ga оба параметра уменьшаются. Т.к. кристаллы CuGa_3Se_5 получены не были, то параметры кристаллической решётки можно для них только оценить, аппроксимируя данные, приведённые для соединений с различным содержанием Ga.

В работе Hönle W. и др. [8] более подробно и детально изучена структура и химический состав β -фазы и δ -фазы. Минимальный состав β -фазы 8,69 ат. % Cu, 34,79 ат. % In, 56,52 ат. % Se в двухфазной области. При перитектическом охлаждении смеси осуществляется кристаллизация β -фазы. δ -фаза имеет состав 11,99 ат. % Cu, 34,01 ат. % In, 54,00 ат. % Se. Кроме основной δ -фазы при температуре выше 750 °C существует эвтектическая смесь δ , In_6Se_7 и InSe . Формульно химический состав может быть определён после нормирования по отношению к Se. β -фазе соответствует формула $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_{2,00}$, δ -фазе соответственно $\text{Cu}_{0,46}\text{In}_{1,18}\text{Se}_{2,00}$. По характеру сколов оба образца можно отнести к монокристаллам. В таблице 1 приведены значения координат атомов компонентов в кристаллической решётке для двух фаз. В таблице 2 кристаллографические положения атомов в β -фазе с учётом вакансий.

δ -фаза имеет типично сфалеритную структуру, где в узлах $4c$ статистически распределены атомы Cu, In и (вакансии). Положения M могут занимать как атомы меди, так и индия. Но вычисленные факторы заполнения узлов для обоих компонентов показали, что большую величину имеет фактор для Cu. Поэтому нахождение атомов меди в узлах M наиболее вероятно. Предложенная формула соединения $\text{Cu}_{0,54}\text{In}_{1,15}\text{Se}_{2,00}$ хорошо согласуется с данными химического анализа. Определены расстояния между атомами d_1 (Cu–Se) = 0,2450 нм, d_1 (In–Se) = 0,2535 нм. Простая математическая интерполяция для соотношения 32 % Cu 68 % In даёт величину d (In/Cu–Se) = 0,2477 нм, которая хорошо согласуется с величиной $d_0 = 0,2495$ нм. Для соединений CuInSe_2 приводятся следующие величины: d (Cu–Se) = 0,2430 нм, d (In–Se) = 0,2580 нм, а для In_2Se_3 соответственно d (In–Se) от 0,2540 до 0,2620 нм.

Таблица 1. Положения атомов в кристаллической решётке

Атом	Узел	x	y	z
δ-фаза				
Se	4a	0	0	0
M (Cu)	4c	1/4	1/4	1/4
β-фаза				
M1 (Cu)	2b	1/2	0	1/4
M2 (Cu)	2e	0	0	0
M3 (In)	2f	1/2	1/2	0
M4 (In)	2d	0	1/2	1/4
Se	8n	0,25755	0,23537	0,11783

β-фаза относится к пространственной группе $P\bar{4}2c$ из-за частичного упорядочения катионов. Для такого вида фазы предложено название Р-халькопирит. Только атомы In могут занимать положения M4, т.к. просчитанный для этого случая фактор заполнения узлов >1. В узлах M2 наиболее вероятно расположение Cu. Расстояния d (M1-Se) = 0,2470 нм, d (M3-Se) = 0,2473 нм. Положения M1 и M3 могут быть заняты Cu, In или в приблизительно равных пропорциях. В узлах M1 могут располагаться как атомы In так и атомы Cu.

Таблица 2. Кристаллографические положения атомов в β-фазе

Se	0,9Se		0,1
M1	0,57In	0,02Cu	0,41
M2		0,68Cu	0,32
M3	0,6In	0,02Cu	0,39
M4	1,0In		

Согласно этим данным кристаллическая формула для исследованного образца должна быть $Cu_{0,36}In_{1,09}Se_{0,55}(Se_{0,80}O_{0,20})$. Положения M1 и M3 имеют наибольшую концентрацию вакансий. В качестве заключения можно сказать, что структура дефектного халькопирита имеет две катионные позиции, одна из которых полностью занята In, другая – Cu, In или . Первая позиция соответствует M4, вторая – M1 + M2 + M3. Но предполагается, что с точки зрения свойств нет различий между фазами β и δ, а есть только различия в построении атомов в кристаллических решётках.

В статье Marin G. и др. [9] отмечено, что попытки вырастить качественные монокристаллы $CuIn_3Se_5$ часто заканчиваются неудачей. Для выращивания монокристаллов в их работе применялся вертикальный метод Бриджмена с и без предварительного синтеза, селенизацией стехиометрической смеси Cu и In в жидком состоянии при различных температурах и прямом охлаждении. После многих безуспешных попыток, наилучший результат был получен с двухграммовой навеской, помещённой в плоской ампуле в однозонную горизонтальную печь. Процентное соотношение компонентов в различных частях кристалла $CuIn_3Se_5$ было Cu:In:Se 9,47:29,24:61,28 и 11,72:31,14:57,12. Для $CuGa_3Se_5$ соответственно Cu:Ga:Se 11,05:32,27:56,67 и 10,90:32,57:56,35. Рентгеновский анализ показал очень похожие спектры, хотя интенсивность пиков у $CuGa_3Se_5$ выше. Вероятно, это вызвано большим упорядочением атомов Cu и Ga, по сравнению с атомами Cu и In. Рентгеновская дифракция лучей, проведённая для обоих образцов, показала, что и $CuIn_3Se_5$, и $CuGa_3Se_5$ имеют тетрагональную структуру типа халькопирита.

Группой во главе с С. Manolicas [10] методами электронной микроскопии и электронной дифракции изучена структура соединения $Cu_{0,5}In_{2,5}Se_4$ с катион-анионным соотношением

3:4. Кристаллы были выращены из расплава исходных компонентов в кварцевой ампуле, путём охлаждения ниже точки плавления. Далее производились сколы в различных частях слитка и исследовались на электронном микроскопе. На сколах можно наблюдать доменную структуру. Размер доменов зависит, как правило, от температуры и продолжительности отжига. Их границы имеют как размытые, так и чёткие очертания. Часто явно выражена кристаллографическая ориентация {110}. С точки зрения строения вещества, за основу может быть взята кубическая объёмно центрированная решётка, со стороны a_0 . Сверхструктура образуется вследствие упорядочения катионов. Таким образом, можно получить тетрагональную структуру с параметрами $a = a_0$ и $c = 2 \cdot a_0$.

Для соединений $(AB)_3X_4$ характерна дефектная структура. В частности структура дефектного халькопирита или тиагаллата относится к группе, а дефектного станнита – к $\bar{4}2m$. Они имеют одинаковый тип упорядочения вакансий, но различное упорядочение катионов А и В. Как правило отношение А:В = 1:2. При любом другом соотношении часть позиций атомов А займут атомы обоих сортов. В соединении $Cu_{0,5}In_{2,5}Se_4$ А:В = 1:5. Таким образом, возможны расположения атомов, подчиняющиеся двум пространственным группам, описанным выше.

Большинство вышеперечисленных работ посвящено исследованию соединения $CuIn_3Se_5$ и лишь несколько – $CuIn_5Se_8$. Так, Merino J.M. и другими [2] были выращены поликристаллы соединений $CuIn_2Se_{3,5}$, $CuIn_3Se_5$ и $CuIn_5Se_8$. Все соединения синтезированы путём нагрева исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевой ампуле с избыточным давлением до 1130 °С со скоростью 10 °С/ч. Охлаждение происходило с различной скоростью. Для кристаллизации $CuIn_2Se_{3,5}$, $CuIn_3Se_5$ скорость охлаждения составляла 10 °С/ч, а по достижении 900 °С печь выключалась. С целью получить состав, содержащий две фазы, соединение $CuIn_5Se_8$ охлаждалось медленнее (5 °С/ч) в интервале температур от 900 °С до 600 °С. При рентгенофазовом анализе использовалась обработка по методу Ритвельда. В настоящей работе приведена следующая структурная формула соединения $CuIn_3Se_5$: $(Cu_{0,79})_{2c} (In_{0,45})_{2b} (In_{0,88})_{2f} (In_{1,00})_{2d} (Se_{3,6})_{8n}$. Рассчитаны параметры кристаллической решётки и межатомные расстояния для обеих структур $CuIn_3Se_5$. Для структуры типа станнита $\bar{4}2m$: $a = 0,57562$ нм, $c = 1,15301$ нм, $d (Cu-Se) = 0,22737$ нм, $d (In_{2b}-Se) = 0,26766$ нм, $d (In_{4d}-Se) = 0,25296$ нм.

Для структуры типа Р-халькопирита $P\bar{4}2c$: $a = 0,57555$ нм, $c = 1,15303$ нм, $d (Cu-Se) = 0,2421$ нм, $d (In_{2b}-Se) = 0,2441$ нм, $d (In_{2f}-Se) = 0,2491$ нм, $d (In_{2d}-Se) = 0,2641$ нм. Результаты вычислений показывают, что тетраэдры кристаллической решётки в структуре станнита получают значительное искажение в одном из направлений. Расстояния $d (Cu-Se)$ и $d (In_{2b}-Se)$ имеют разницу в 0,04 нм, что маловероятно. Как правило, расстояния между атомами составляют: для Cu-Se – 0,242-0,245 нм, для In-Se – 0,256-0,260 нм.

Что касается соединения $CuIn_5Se_8$, то отмечено лишь существенное отличие спектра дифракции рентгеновских лучей. В соответствии с расположением максимумов спектра подтверждено существование γ-фазы в двух модификациях: γ_n – гексагональной и γ_m – тетрагональной. Причём, эти модификации сосуществуют в одном образце, как и в [7,11].

Соединение $CuIn_3Se_5$ может иметь структуру с упорядоченными вакансиями (тиагаллат). Но если нельзя сказать определённо, какие положения в кристаллической решётке занимают вакансии, тогда структуру называют халькопирит-

ной. В работе [11] отмечено, что определить точное расположение вакансий крайне трудно.

Rincon C. и др. [12,13] сообщают, что соединение с упорядоченными вакансиями CuGa_3Se_5 кристаллизуется в структуре халькопирита, относящейся к пространственной группе $R\bar{4}2c$, точечной группе $\bar{4}2m$. Согласно ранее предложенной теории это соединение формируется путем повторения структурной единицы ($2\text{V}_{\text{Cu}}^{1-} + \text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$) на каждые 5 элементарных ячеек CuGaSe_2 .

Образцы $\text{CuIn}_x\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$ с различным $0 \leq x \leq 8$ получались Haueseler. H. и др. [14] при различных температурах охлаждения. Слитки с $x = 7$ имели гексагональную структуру кристаллической решётки с параметрами $a = 0,40152$ нм и $c = 1,62352$ нм. При $x = 8$ образец получился многофазным.

Группа под руководством Marin G. сообщает о получении кристаллов соединений CuGa_5Se_8 со структурой халькопирита и CuIn_5Se_8 с гексагональной структурой [13].

В таблице 3 приведены значения параметров кристаллической решётки для соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_5Se_8 и CuGa_5Se_8 . В случае успешного получения монокристаллов строка таблицы помечена буквой «м».

СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{C}_5^{\text{VI}}$ И $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$

По сравнению со своими бинарными аналогами $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{C}_5^{\text{VI}}$ имеют ряд структурных особенностей. Структура халькопирита имеет две катионные подрешётки, что приводит к различиям в длине химических связей “металл – халькоген”, т.е. $l_{\text{AC}} \neq l_{\text{BC}}$. Вследствие разности электроотрицательностей катионов А и В, окружающих анион С в кристаллической решётке, структура халькопирита характеризуется тетрагональным искажением ($\delta = 2 - c/a \neq 0$). Атомы халькогена смещаются со своих идеальных позиций с тетраэдрической координацией. В связи с этим вводится позиционный параметр $\sigma = 1/4$ для сфалерита и $\sigma \neq 1/4$ – для халькопирита.

Структура сфалерита относится к пространственной группе $\bar{4}3m$. К пространственной группе $\bar{4}2m$ относятся структуры халькопирита и станнита. В частности структура дефектного халькопирита или тиогаллата относится к группе $\bar{4}$, а дефектного станнита – к $\bar{4}2m$. Они имеют одинаковый тип упорядочения вакансий, но различное упорядочение катионов А и В. Как правило отношение $A:B = 1:2$. При любом другом соотношении часть позиций атомов А займут атомы обоих сортов. β -фаза CuIn_3Se_5 имеет тетрагональную структуру, относящуюся к пространственной группе $R\bar{4}2c$. Для такого вида фазы предложено название Р-халькопирит. Пространственные группы $I\bar{4}2m$ и $R\bar{4}2c$ не являются подгруппами $I\bar{4}2d$. Структуру, относящуюся к пространственной группе $I\bar{4}2d$, называют дефектным халькопиритом. Именно в такой модификации кристаллизуется соединение CuInSe_2 . К ней же может относиться и CuIn_3Se_5 .

Соединение CuIn_3Se_5 может иметь структуру с упорядоченными вакансиями (тиогаллат). Но если нельзя сказать определённо, какие положения в кристаллической решётке занимают вакансии, тогда структуру называют халькопиритной. Mizutani I. и др. [15] отмечают, что структуру с упорядоченными вакансиями можно определить по наличию пиков (202) и (114) на рентгендифрактограмме [16]. О тетрагональ-

ной структуре образцов можно судить по наличию пиков (112), (204)(220) и (116)(312).

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ И $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$. Данная система была исследована методами ДТА и РФА в работах [17,18]. В работе [19] проведено уточнение и обобщение. Данные литературы показывают, что тройная система $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ изучена далеко не полностью. Результаты исследований приводятся, как правило, для бинарных разрезов $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$.

В области гомогенности при 750°C образуется соединение CuInSe_2 со структурой халькопирита (α -фаза) и соответствует 47,5–55,0 % мольного содержания In_2Se_3 . Стехиометрическое соединение CuInSe_2 при 810°C трансформируется в разупорядоченную модификацию со сфалеритной структурой (δ -фаза).

β -фаза соответствует 66,5–79,0 % мольного содержания In_2Se_3 при 750°C , причём она не претерпевает никаких фазовых превращений и плавится при 880°C . При 930°C β -фаза, соответствующая 66 % мольного содержания In_2Se_3 перитектически

разлагается в δ -фазу (65 % мольного содержания In_2Se_3) и плавится (80 % мольного содержания In_2Se_3). Согласно данным литературы в интервале 67,6–75,0 % мольного содержания In_2Se_3 обнаружены соединения $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ и CuIn_5Se_8 . Палатник описывает данную область как псевдокубическую фазу. Имеются также соединения с кубической структурой ($\text{Cu}_3\text{In}_{18}\text{Se}_{32}$) и тетрагональное, описываемое как β -фаза, $\text{Cu}_7\text{In}_{19}\text{Se}_{32}$. Между 82,0 и 90,0 % мольного содержания In_2Se_3 при 750°C наблюдается γ -фаза. Она представляет собой типично слоистую структуру, которая видна невооружённым глазом. На сколах можно различить области с различным коэффициентом отражения и различной твёрдостью. Анализ дифракции рентгеновских лучей показывает, что γ -фаза существует в двух модификациях: γ_n – гексагональной и γ_m – тетрагональной. Эти модификации могут сосуществовать в одном образце, но γ_m -фаза образуется преимущественно в случае недостаточного содержания In_2Se_3 в гомогенной области. Модификация γ -фазы с избытком In_2Se_3 начинает плавиться при 865°C . При 880°C γ -фаза 82 % мольного содержания In_2Se_3 разлагается перитектически в β -фазу (78 % мольного содержания In_2Se_3) и плавится (92,5 % мольного содержания In_2Se_3). δ -фаза представляет собой гомогенную область с разупорядоченной структурой CuInSe_2 . При рентгеновских исследованиях в области высоких температур хорошо подтверждается переход структуры халькопирита в сфалерит. Определить образование δ -фазы на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ невозможно. Хотя при комнатной температуре о существовании такой фазы в растворе $\text{CuInSe}_2 - \text{In}_{0,42}\text{Se}_{0,58}$ при содержании Cu в пределах 11,0–15,5 % сообщается в [7]. Эта область соответствует недостаточному содержанию Cu по отношению к стехиометрическому составу и дефициту Se в сравнении с β -фазой. Существование δ -фазы в области комнатных температур близко к разрезу $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ говорит о том, что этот разрез является квазибинарным. Многофазная область, расположенная между однофазными областями α , β и δ не может быть определена точно. Во-первых, как показывают рентгенодифрактограммы, эти фазы очень похожи. Во-вторых, электронный микрофазовый анализ также не может дать достаточно точный результат из-за малой разницы в составах. Кроме того δ -фаза крайне не устойчива. По сравнению с двумя другими α -фаза имеет типичную эвтектическую структуру.

Таблица 3. Параметры кристаллической решётки соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_5Se_8 и CuGa_5Se_8

Соединение	Источник	Параметры кристаллической решётки		
CuIn_3Se_5	[1]	$a = 0,57539$ нм	$c = 1,15191$ нм	
	[2]	$a = 0,57555$ нм	$c = 1,15303$ нм	
	[3]	$a = 0,5742$ нм	$c = 1,1486$ нм	
	[4]	$a = 0,575$ нм	$c = 1,148$ нм	
	[5]	$a = 0,5742$ нм	$c = 1,1450$ нм	«М»
	[6]	$a = 0,5759$ нм	$c = 1,1524$ нм	«М»
	[8]	$a = 0,57553$ нм	$c = 1,15204$ нм	«М»
		$a = 0,57624$ нм		«М»
	[9]	$a = 0,57542$ нм	$c = 1,15383$ нм	«М»
	[22,23]	$a = 0,57557$ нм	$c = 1,1514$ нм	«М»
	[24]	$a = 0,5756$ нм	$c = 1,1514$ нм	«М»
	[28,29,34]	$a = 0,57623$ нм	$c = 1,15174$ нм	«М»
[31,32]	$a = 0,57657$ нм	$c = 1,14995$ нм	«М»	
$\text{Cu(In, Ga)}_3\text{Se}_5$	[5]	$a = 0,5702$ нм	$c = 1,1421$ нм	«М»
CuGa_3Se_5	[4]	$a = 0,551$ нм		
	[6*]	$a = 0,54903$ нм	$c = 1,09676$ нм	
	[9]	$a = 0,54996$ нм	$c = 1,09463$ нм	«М»
	[12]	$a = 0,54996$ нм	$c = 1,09463$ нм	
	[25,26,33]	$a = 0,5496$ нм	$c = 1,0993$ нм	«М»
	[30,34]	$a = 0,54935$ нм	$c = 1,09501$ нм	«М»
	[31,32]	$a = 0,54934$ нм	$c = 1,09505$ нм	«М»
	[13]	$a = 1,20794$ нм	$c = 4,59729$ нм	
CuIn_5Se_8	[13]	$a = 0,54733$ нм	$c = 1,09316$ нм	
CuGa_5Se_8	[27]	$a = 0,54683$ нм	$c = 1,08916$ нм	«М»
	[32,35]	$a = 0,54682$ нм	$c = 1,09116$ нм	«М»

*) Значения параметров получены аппроксимацией приведенных в [6] данных

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$. В области гомогенности образуется соединение CuGaSe_2 со структурой халькопирита (β -фаза) и соответствует 50–58 % мольного содержания Ga_2Se_3 . В данной системе β -фаза упорядочена и разлагается по перитектической реакции при 1050 ± 5 °С. При отклонении от стехиометрического состава CuGaSe_2 возникает двухфазная область ($\beta+\gamma$), а при понижении температуры ($\beta+\delta$). Температура конца плавления сплавов с 40–50 % мольного содержания Ga_2Se_3 повышается монотонно, а в интервале 50–80 % – практически не изменяется (1090–1094 °С). При 65 % мольного содержания Ga_2Se_3 наблюдается максимум температуры солидуса, равный 1092 °С. Линии ликвидуса и солидуса в интервале 55–75 % мольного содержания Ga_2Se_3 имеют очень пологий максимум. δ -фаза представляет собой гомогенную область с 72–88 % мольного содержания Ga_2Se_3 . Соединения с содержанием 75–88 мол. % Ga_2Se_3 разлагаются по перитектической реакции при 1068 °С. После синтеза они как правило оказываются неравновесными [20]. 90–100 % мольного содержания Ga_2Se_3 соответствует ε -фаза на основе $\text{B}_2\text{III}\text{C}_8\text{VI}$. Концентрационный интервал существования ε -фазы в системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ значительно меньше, чем аналогичной γ -фазы в системе $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$.

В работе [21] было предсказано существование тройных фаз $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_5\text{III}\text{C}_8\text{VI}$ с тетраэдрической координацией атомов. Особенность такого состава состоит в том, что на две элементарные ячейки кристаллической решётки приходится одна молекула соединения. Поэтому такой состав удобен для упорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уже на протяжении нескольких лет заведующим кафедрой химии профессором д.х.н. И.В. Боднарем выращиваются кристаллы соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_5Se_8 и CuGa_5Se_8 в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники. Данные соединения были исследованы в институте физики твёрдого тела и полупроводников АН Республики Беларусь. Руководство исследованиями осуществляет старший научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений к.ф.-м.н. Н.С. Орлова. Я выражаю глубокую признательность этим людям, а также другим соавторам, за помощь, доверие и большую научную школу. Хочу выразить свою благодарность заведующему кафедрой физики БГТУ к.ф.-м.н. А.А. Гладышуку за понимание и поддержку.

В данной работе в качестве обобщения приведены ранее опубликованные параметры кристаллической решётки соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . Методы получения кристаллов и исследования различных их свойств описаны в [22-35].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hanada T., Yamana A., Nakamura Y., Nittono O., Wada T. Crystal-Structure of CuIn_3Se_5 Semiconductor Studied Using Electron and X-Ray Diffraction // Japanese Journal of Applied Physics. Part 2 – Letters. – 1997. – Vol. 22, Iss 11B. – P. L1494–L1497.
2. Merino J.M., Mahanty S., Leon M., Diaz R., Rueda F., Martin de Vidales J.L. Structural characterization of CuIn_2Se_3 , CuIn_3Se_5 and CuIn_5Se_8 compounds // Thin Solid Films. – 2000. – № 361–362. – P. 70–73.

3. Negami T., Kohara N., Nishitani M., Wada T. Preparation of Ordered Vacancy Chalcopyrite-Type CuIn_3Se_5 Thin-Films // Japanese Journal of Applied Physics. Part 2 – Letters. – 1994. – Vol. 33, Iss 9A. – P. L1251–L1253.
4. Negami T., Kohara N., Nishitani M., Wada T., Hirao T. Preparation and Characterization of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ thin films // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 67, № 6. – P. 825–827.
5. Kim C.D., Jin M.S., Kim W.T. Growth and Characterization of Ordered Vacancy Chalcopyrite CuIn_3Se_5 and $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ Single-Crystals // Journal of Korean Physical Society. – 1998. – Vol. 32, Iss 5. – P. 750–753.
6. Wang H.P., Lam W.W., Shih I. Crystal growth of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ by horizontal Bridgman method // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 200. – P. 137–142.
7. Boenke U.-C., Kühn G. Phase relations in the ternary system $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ // Journal of materials science. – 1987. – Vol. 22. – P. 1635–1641.
8. Hönle W., Kühn G., Boehnke U.-C. Crystal Structures of Two Quenched $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ Phases // Cryst. Res. Technol. – 1988. – Vol. 23, № 10/11. – P. 1347–1354.
9. Marin G., Tauleigne S., Guevara R., Delgado J.M. et al. Crystal Growth, Structural Characterization and Room Temperature Band Gap of CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 // 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds: Book of Abstracts Salford, 8 – 12 September 1997 / Salford, 1997. – P. 573–577.
10. C. Manolikas, J. van Landuyt, R. de Ridder, S. Amelinckx. Electron Microscopic Study of the Domain Structure and of the Transition State in $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{2.5}\text{Se}_4$ // Phys. stat. sol. – 1979. – Vol. 55(a). – P. 709–722.
11. Tseng B.H., Wert C.A. Defect-ordered phases in a multiphase Cu-In-Se material // Journal of Applied Physics. – 1989. – Vol. 65, № 6. – P. 2254–2257.
12. Schmid D., Ruckh N., Grunwald F., Schock H.W. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions of the basis of CuInSe_2 // Journal of Applied Physics. – 1993. – Vol. 73, № 6. – P. 2902–2909.
13. Rincon C., Wasim S.M., Marin G., Hernandez E., Sanchez Perez G., Galibert J. Photoluminescence, infrared reflectivity and Raman spectra of the ordered vacancy compound CuGa_3Se_5 // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87, № 5. – P. 2293–2296.
14. Marin G., Marquez R., Guevara R., Wasim S.M. et al. Crystal Growth and Optical Characterization of Ordered Vacancy Compounds of the I-III₅-VI₅ and I-III₅-VI₈ Families // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, Suppl. 39-1. – P. 44–45.
15. Haeuselner H., Elitok E., Memo A., Osnowsky A. Materials with layered structures: X-ray powder diffraction investigation in the system $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ and $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ // Materials Research Bulletin. – 2001. – Vol. 36. – P. 737–745.
16. Mizutani I., Nakanishi H., Chichibu S. Growth and Band-gap Estimation of CuIn_3Se_5 Polycrystalline Thin Films // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, Suppl. P1–95.
17. Hayakawa A., Mizutani T., Nakanishi H., F. Chichibu S. Growth and Band-gap Estimation of CuIn_3Se_5 Polycrystalline Thin Films // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, Suppl. 95-1. – P. 162–163.
18. Палатник Л.С., Белова Е.К. Исследование закономерностей в полупроводниковых системах типа $\text{A}_2\text{I}^{\text{VI}} - \text{B}_2\text{III}^{\text{C}_3}\text{VI}$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т.3, № 12. – С. 2194–2202.
19. Палатник Л.С., Рогачёва Е.И. Диаграмма равновесия и структуры некоторых полупроводниковых сплавов $\text{A}_2\text{I}^{\text{VI}} - \text{B}_2\text{III}^{\text{C}_3}\text{VI}$ // Доклады АН СССР. – 1967. – Т.174, № 1. – С. 80–83.
20. Конешова Т.И., Бабицына А.А., Калинин В.Т. Исследование взаимодействия в тройной системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т.18, № 9. – С. 1483–1486.
21. Палатник Л.С., Белова Е.К., Атрощенко, Ю.Ф. Комник. Кристаллография. – 1965. – Т.10, С. 474.
22. Химия алмазоподобных проводников / под ред. Горюновой Н.А. – Л.: Изд-во ЛГУ. –1963.
23. Н.С.Орлова, И.В.Боднар, Т.Л.Кушнер. Получение и структурные свойства соединения CuIn_3Se_5 // Тезисы докладов на X Международной технической конференции “Сложные оксиды, халькогениды и галогениды для функциональной электроники”. Ужгородский университет, 26-29 сентября 2000 г. – Ужгород, 2000. – С. 74.
24. Т.Л.Кушнер. Выращивание кристаллов и структурные исследования CuIn_3Se_5 // Брест. Вестник БГТУ. Физика. Математика. Химия. – 2000. – № 5. – С. 11–13.
25. Кушнер Т.Л., Маркевич Ю.А. Выращивание монокристаллов тройных соединений CuIn_3Se_5 // Тезисы докладов IX республиканской научной конференции студентов, магистров и аспирантов «Физика конденсированных сред». – Гродно, 2-4 мая 2001, – Гродно, 2001. – С. 186–187.
26. Кушнер Т.Л. Выращивание кристаллов CuGa_3Se_5 и определение их структуры // Тезисы докладов IX республиканской научной конференции студентов, магистров и аспирантов «Физика конденсированных сред». Гродно, 2-4 мая 2001 г. – Гродно, 2001. – С. 184–185.
27. Кушнер Т.Л. Выращивание кристаллов CuGa_3Se_5 , исследование их структуры и фотолюминесценции. // Вестник БГТУ. Физика. Математика. Химия. – 2001. – № 5. – С. 30.
28. Кушнер Т.Л. Радюш Ю.В. Выращивание кристаллов CuGa_3Se_5 и определение их структуры // X республиканская научная конференция «Физика конденсированного состояния». Тезисы докладов студентов, магистрантов и аспирантов. – Гродно, 24-26 апреля 2002, – Гродно, 2002. – С. 184–186.
29. Н.С.Орлова, И.В.Боднар, Т.Л.Кушнер. Получение, структура и тепловое расширение соединения CuIn_3Se_5 // Неорганические материалы, – 2002. – Т. 38, № 1, – С. 7–11.
30. N.S.Orlova, I.V.Bodnar, T.L.Kushner. Preparation, Structure, and Thermal Expansion of CuIn_3Se_5 // Inorganic Materials. – Vol. 38, №. 1. – 2002. – P. 3–7. Translated from Neorganicheskie Materialy. – Vol. 38, №. 1. – 2002. – P. 7–11.
31. Н.С.Орлова, И.В.Боднар, Т.Л.Кушнер. Синтез и физико-химические свойства соединения CuGa_3Se_5 // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 10. – С. 1450–1453.
32. N.S.Orlova, I.V.Bodnar, T.L.Kushner, E.A.Kudritskaya. Crystal Growth and Properties of the Compounds CuGa_3Se_5 and CuIn_3Se_5 // Crystal Res.Technology. – 2002. – Vol.37, № 6. – P.540–550.
33. N.S.Orlova, I.V.Bodnar, T.L.Kushner. Structural and Physical-Chemical Properties of the Ternary Compounds CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 and CuGa_5Se_8 // 13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Book of Abstracts Paris, 14-18 October 2002 / Paris, 2002. – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. – P. 175.
34. И.В.Боднар, Т.Л.Кушнер, В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь, М.В.Якушев. Фотоэлектрические свойства структур $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ и $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 4. – С. 520–522.
35. Н.С.Орлова, И.В.Боднар, Т.Л.Кушнер. Выращивание монокристаллов и исследование свойств соединений CuIn_3Se_5 и CuGa_3Se_5 // 1-я международная украинская научная конференция по физике полупроводников УНКФП-1. Тезисы докладов. – Одесса, 10-14 сентября 2002, – Одесса, 2002. – Т. 2. – С.230–231.
36. N.S.Orlova, I.V.Bodnar, T.L.Kushner Preparation, structure, and thermal properties of CuGa_5Se_8 // Crystal Res. Technology. – 2003. – Vol.38, № 2. – P.125–132.