

УДК 548.74

PACS: 61.66.Fn

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ
АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $TlInSnSe_2$ ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ****М.М.ПАНАХОВ¹, Э.Ш.АЛЕКПЕРОВ¹, Э.С.ГАРАЕВ¹,
С.А.САДРАДДИНОВ¹, А.М.НАЗАРОВ², С.С.ФАРЗАЛИЕВ²**¹*Бакинский государственный университет*²*Институт физики НАНА**alekperoveldar@mail.ru*

Методом дифракции электронов высоких энергий исследован процесс кристаллизации аморфных плёнок $TlInSe_2$, легированных примесями олова. Показано, что кристаллизация аморфных плёнок толщиной 30 нм, полученных в высоком вакууме термическим методом, происходит по закономерностям, установленным Авраами – Колмогоровым, и описывается аналитическим выражением $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$. По кинематическим электронограммам плёнок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ определено влияние примеси олова на значения энергий активаций зародышеобразования и дальнейшего их роста.

Ключевые слова: электронография, легирование, структура, аморфная фаза, кинетика, кристаллизация

Исследование структурных характеристик нанотолщинных полупроводниковых плёнок типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ с различными примесями и твердых растворов на их основе с каждым днем приобретает всю большую актуальность. Соединения, входящие в указанную группу, относятся в основном, к широкозонным запрещенным зонам в которых можно плавно изменять ширину запрещенной зоны. Изменением технологического процесса получения пленок, а также легированием удаётся модифицировать их структуру [1-4]. Эти сложные полупроводниковые соединения являются в основном анизотропными и представляют научный интерес для современной оптоэлектроники [5-8].

Соединение $TlInSe_2$ является одним из представителей неполновалентных полупроводниковых соединений с цепочечной структурой, обладающих специфическим строением кристаллической решетки. Кинетические параметры кристаллизации наноразмерных плёнок $TlInSe_2$ исследованы и установлены в [9]. Экспериментальные данные о взаимодействии атомов в твердых телах, о валентных электронах в атомах возмож-

но получить методами дифракции электронов [10, 11], из которых наиболее подходящим для исследований в указанном направлении является электронографический метод. Пользуясь этим методом, исследовали влияние легирования химического элемента Sn на кинетику фазовых превращений аморфных плёнок TlInSe_2 , кристаллизующихся в структуре с объёмно центрированной тетрагональной решеткой, соответствующей группе симметрии $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ [12]. Эксперименты по изучению полупроводников, легированных примесями, можно разделить на две группы. К первой принадлежат работы, в которых изучалось изменение зонной структуры, обусловленное, главным образом, искажением кристаллической решетки полупроводника. Ко второй группе относится исследование хвоста плотности состояний, распространяющегося вглубь запрещенной зоны.

Сложность изучения этих вопросов заключается в том, что зачастую неизвестен механизм роста пленок. Исследование температурно-временной зависимости кристаллизации пленок способствует уяснению механизма их роста.

Экспериментальная часть

Исследуемые тонкие плёнки получают различными методами, одним из которых является термическое испарение в вакуумной установке. В данной работе аморфные пленки $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x=0.02\div 0.09$) толщиной ~ 30 нм были получены в вакууме 3×10^{-5} Па в установке ВУП-5, термическим методом одновременным осаждением TlInSe_2 и Sn из двух молибденовых печей на подложки из свежих сколов KCl, NaCl и KJ находящиеся ниже температуры 403К и предварительно покрытые угольной плёнкой. Время осаждения составило $5\div 10$ секунд. Для получения плёнок с равномерным распределением примесей принималась в расчет величина коэффициента разделения вещества. На полученные плёнки для предотвращения испарения легколетучего компонента и окислительных процессов в результате последующей термообработки плёнок сверху вновь наносили плёнку углерода толщиной 2-3 нм. Растворив подложку, исследуемую пленку переносили на вольфрамовую печку-подложку, где она подвергалась термообработке.

Распределение состава конденсата по координатам на плоскости конденсации определялось с помощью известной в кристаллографии [10] формулы:

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

Здесь q – количество вещества на единице плоскости поверхности подложки, Q – количество испаряемого вещества, h – расстояние от источника испарения до любой точки по плоскости конденсата, коэффициент $\alpha =$

x/h , где x – расстояние от точки, находящейся непосредственно под испарителем, до какой-либо точки на плоскости подложки. Толщина пленок, полученных вакуумным испарением, вычислялась по формуле

$$H = \frac{q}{\rho} \quad (2),$$

где ρ – плотность вещества. Кроме того, толщина пленок контролировалась спектрометром «Spekor-250», а состав – атомно-абсорбционным спектрофотометром «Shimadzu AA-6300».

Кинетика кристаллизации аморфных пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ исследована на электронографе марки ЭМР-102 с использованием энергетического фильтра для отсева неупруго рассеянных электронов и электрической регистрации интенсивностей дифракционных линий, возникающих в результате кристаллизации аморфной фазы. При электрической регистрации интенсивности выбранной линии кристаллической фазы размер щели электронного датчика интенсивности определялся из соотношения $2/3d=l$, где d – ширина щели, l – полуширина регистрируемой линии. Регулировкой усиления сигнала можно добиться максимального уровня записи интенсивности выбранной линии. На этом уровне записи исследуемая пленка нагревается при постоянной температуре в области фазового превращения, т.е. кристаллизации. Температура кристаллизации аморфных пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ составляла $420 \text{ K} \div 480 \text{ K}$. Термообработка аморфных пленок при указанной температуре приводит к тому, что начинается фазовое превращение. Исследуемая пленка, оказавшись в своеобразной углеродной капсуле, полностью застраховалась от окисления и реиспарения при переносе в колонну электронографа и дальнейшей термообработке. Следует отметить высокое качество электронограмм, полученных от пленок, осажденных на подложку KCl. Но не все полученные образцы оказались пригодны для исследования, так как шероховатость подложек на атомарном уровне и напряжение на границе раздела пленка – подложка оказывают разрушительное воздействие на пленки во время их отделения от подложек, что подтверждается в [13].

Кинематические электронограммы, в которых прослеживается изотермическое фазовое превращение, т.е. наблюдаются изменения количества и интенсивностей линий растущей кристаллической фазы, соответствующие различным моментам времени, получены при температурах 420, 450 и 480 K.

Результаты и их обсуждение

Из полученных путем изменения фазового состава пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x=0.02 \div 0.09$) для исследования были выбраны пленки $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$. На кинематической электронограмме, полученной при 450 K (рис. 1), показывающей процесс фазового превращения, в начале

наблюдаются три диффузные линии: $S=4\pi\sin\theta/\lambda = 0.212; 0.349; 0.519 \text{ нм}^{-1}$. Пороговая температура, при которой происходила мгновенная кристаллизация аморфной плёнки, не позволяющая проследить всю динамику процесса фазового превращения, составляла 483 К. Дифракционные линии от поликристалла на кинематической электронограмме индицируются на основе параметров тетрагональной ячейки TlInSe_2 со значениями $a = b = 0.8075$, $c = 0.6847 \text{ нм}$ [12].

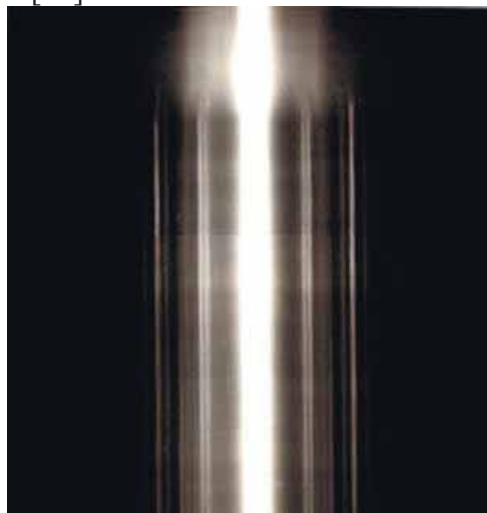


Рис.1 . Кинематическая электронограмма показывающая кристаллизацию $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ при температуре 450К.

Для интерпретации электронограмм проводятся измерения интенсивности, радиуса рефлексов и т.д. Как известно [10], интенсивность линий I_{hkl} связана с облучаемым объемом кристаллического вещества соотношением

$$I_{hkl} = I_0 \lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V \frac{d_{hkl}^2 \Delta}{4\pi L \lambda} P \quad (3).$$

Здесь I_0 – интенсивность первичного пучка излучения, λ – длина электронной волны, Φ – структурная амплитуда дифракционного отражения, которая в кинематическом приближении вычисляется из атомных факторов рассеяния, Ω – объем элементарной ячейки, V – облучаемый объем поликристаллического препарата. Параметры d_{hkl} и Δ показывают межплоскостное расстояние и малый участок дебаевского кольца, P – фактор повторяемости усиления дифракционного рефлекса, $L\lambda$ – постоянная прибора, которая определяется в зависимости от приложенного напряжения ускоряющего электронов.

Измерения дифракционных линий на электронограмме показали, что процесс кристаллизации аморфной пленки происходит закономерно, т. е. $I_{hkl} \sim V$. Посредством микрофотометра МФ-4 также определили ширину и интенсивности линий от различных участков кинематической электроно-

граммы (рис.2).

Температурно-временные зависимости кристаллизации были построены с учетом изменения интенсивностей дифракционных линий растущей кристаллической фазы, соответствующих различным моментом отжига (рис.3). Полученные изотермы были сопоставлены с аналитическим выражением (4) для кинетических кривых фазовых превращений:

$$V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)] \quad (4).$$

Здесь V_t – закристаллизовавшийся объем в данный момент времени t ; V_0 – объем аморфной фазы в начале процесса; $k=1/3\pi\omega c^3$ – константа скорости реакции; ω – скорость образования зародышей новой фазы в единице непревращенного объема; c – линейная скорость роста кристалликов; m – параметр, характеризующий мерность роста кристалликов, который в рассматриваемом случае оказался равным приблизительно трем ($m \sim 3$). Это свидетельствует о двумерном росте образующихся зародышей. На основе электрической регистрации по интенсивностям (t, I, V_t) рефлексов дифракционной картины, построили график зависимости $\ln \ln V_0/V_0 - V_t$ от $\ln t$ для температур 420, 450 и 480К (рис.4), которые описывается аналитическим выражением (4). По наклону зависимостей $\ln k$ от обратной температуры $10^3/T$ (рис.5), определены значения суммарной энергии активации процесса кристаллизации, которые оказались равными $E_{\text{общ}} = 48.85$ ккал/моль. Также были определены величины энергии активации зародышеобразования E_z и энергии активации дальнейшего их роста E_p , которые приведены в таблице.

Таблица

Соединения	m	Энергия активации		
		$E_{\text{общ}}$ (ккал/моль)	E_p (ккал/моль)	E_z (ккал/моль)
TlInSe ₂	3	45.74	14.71	16.32
TlIn _{1-x} Sn _x Se ₂	3	48.85	15.69	17.47

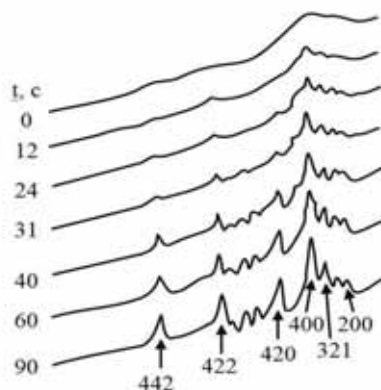


Рис.2. Микрофотограммы от различных участков кинематической электронограммы, снятой при 450 К.

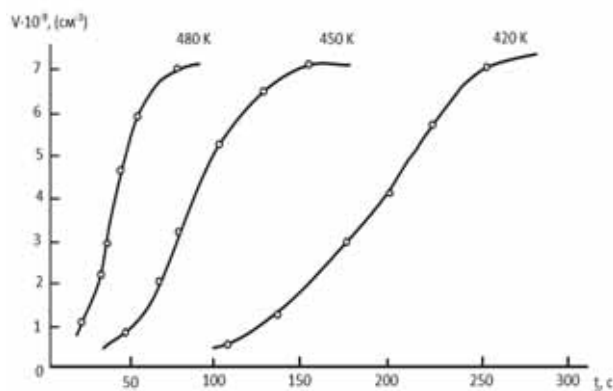


Рис.3. Кинематические кривые кристаллизации аморфного $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

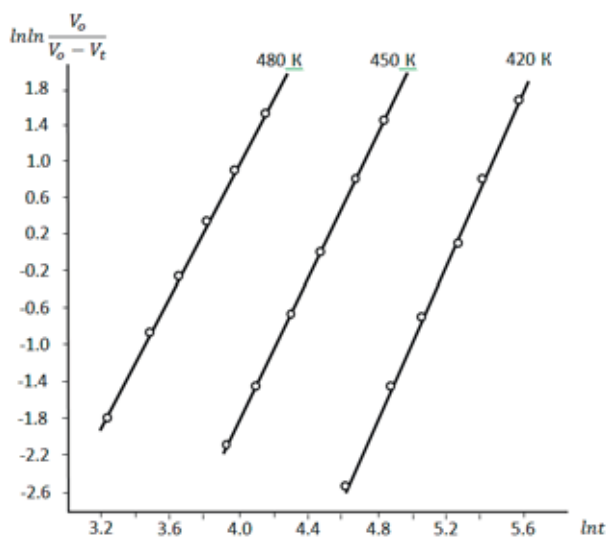


Рис.4. Зависимость $\ln \ln V_0 / V_0 - V_t$ от $\ln t$ для кристаллизации аморфного $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

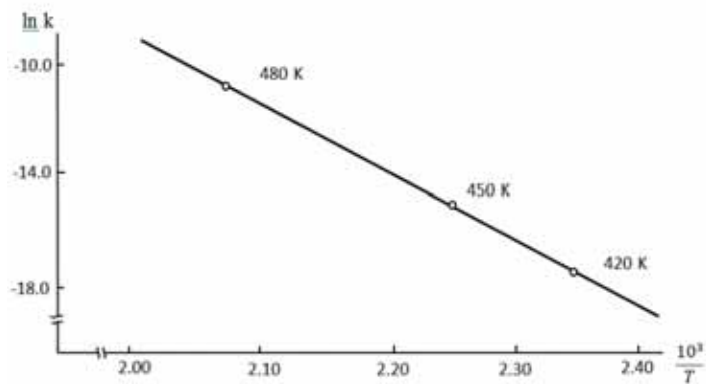


Рис.5. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры

для кристаллизации аморфного $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования электронографическими методами кинетики кристаллизации тонких аморфных пленок $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$. Определено, что для этих соединений эффективная энергия активации кристаллизации увеличивается на 6.8 %, т.е. температура кристаллизации аморфных пленок с примесью происходит при более высокой температуре, чем без неё. Обнаружено увеличение диапазона температур кристаллизации аморфных пленок до 60°C . Установлено, что в процессе фазового перехода в исследуемом интервале температур имеет место двухмерный рост кристалликов. В кристаллических пленках, полученных после фазового перехода, параметры решётки элементарных ячеек увеличиваются соответственно сингониям в указанном составе (при $x=0.07$) на 3.5 %. Изменение параметров решётки в зависимости от состава непрямолинейно. При легировании TlInSe_2 примесью Sn обнаруживаемое возрастание энергии активации и параметров решётки при неизменной пространственной группе симметрии с учетом физических свойств олова следует считать закономерным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovanda V., Vicek Mir, Jain H. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V.326. P.88.
2. Пашаев А.М., Джафаров Т.Д. // Физические основы нанoeлектроники. Баку, 2014, 88 с.
3. Kavetskyu T.S., Shpotyuk O.I., Boyko V.T. // J. Phys. and Chem. Of solids. 2007, v.68. p.712.
4. Филачев А.М., Таубкин И.И., Тришенков М.А. // Твердотельная фотоэлектроника. М.:Физматкнига, 2012, 363 с.
5. Sanghera J.S., Aggarwal I.D., Shaw L.B., Florea C.M. et. al. // J. Optoelektroniks and Advancedmaterials. 2006, v.8, p.2148.
6. Мальсагов Ах.У. Обзор литературы по полупроводниковым соединениям типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{IV}}$, $\text{TlV}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$. Нальчик: ЭЛЬ-ФА, 2007, 692 с.
7. Kovanda V., Vicek Mir, Jain H. // J. Non-Cryst. Solids. 2003, v.326, p.88.
8. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Салманов Ф.Т. и др. //ФТП, 2011, т.45, в. 11, с. 1441
9. Алиев Ф.И., Исмаилов Д.И., Алекперов Э.Ш. ДАН Азерб. Рес. 1989, №11-12, т.45, с.27-29
10. Авилов А.С. // Прецизионная электронография. Дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.18. М., 1999, 274 с.
11. Ismailov D.I., Aliyeva M.F., Alekperov E.Sh., Aliyev F.I. // Semiconductors. 2003, v.37, №7, p.744
12. Muller D., Eulenberger G., Hahn H.Z. Anorg. Allg. Chem., **398**, 207 (1973)
13. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987, 431 с.

QALAYLA AŞQARLANMIŞ $TlInSe_2$ AMORF NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN TERMİK EMALI ZAMANI FAZA KEÇİDİ

M.M.PƏNAHOV, E.Ş.ƏLƏKBƏROV, E.S.QARAYEV, S.Ə.SƏDRƏDDİNOV,
A.M.NƏZƏROV, S.S.FƏRZƏLİYEV

XÜLASƏ

Yüksək enerjili elektronların difraksiyası üsulu ilə qalay aşqarıyla legirə olunmuş $TlInSe_2$ amorf nazik təbəqəsinin kristallaşma prosesi tədqiq edilmişdir. Yüksək vakuumda termik üsul ilə 30 nm qalınlıqda alınmış amorf nazik təbəqəsinin kristallaşması, Avraami-Kolmogorovun müəyyən etdiyi qanunauyğunluqla baş verir və $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$ analitik tənliyi ilə izah edildiyi göstərilir. $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ nazik təbəqəsinin kinematik elektronqrammalarına istinadən müəyyən edilmişdir ki, qalay aşqarı sözü gedən nazik təbəqədə kristallaşma mərkəzlərinin yaranmasının aktivləşmə enerjisinə və sonra onların böyümə enerjisinin ədədi qiymətinə təsir edir.

Açar sözlər: elektronografiya, legirə, quruluş, amorf faza, kinetika, kristallaşma

PHASE TRANSITION DURING HEAT TREATMENT OF AMORPHOUS $TlInS_2$ FILMS DOPED WITH TIN

M.M.PANAHOV, E.Sh.ALEKPEROV, E.S.GARAYEV, S.A.SADRADDINOV,
A.M.NAZAROV, S.S.FARZALIYEV

SUMMARY

The process of crystallization of amorphous $TlInSe_2$ films doped with Sn impurities was studied by kinematic electron diffraction. It is shown that the crystallization of amorphous films 30 nm thick obtained in a high vacuum by the thermal method is described by the analytical expression Avraami-Kolmogorov $V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)]$. The kinematic electron diffraction patterns of $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ films determine the effect of tin impurities on the growth dimensionality, the activation energy of crystallization activation of amorphous films, and the lattice parameters of elementary cells of crystallized films.

Keywords: electron diffraction, alloying, structure, amorphous, kinetics, crystallization