

## ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$

Д.И.ИСМАИЛОВ, А.Ч. МАМЕДОВА

*Институт Физики*

*Национальная Академия Наук Азербайджана*

*AZ-1143, Баку, Г.Джавида, 33*

В данной работе была исследована кинетика фазовых превращений, происходящих в результате кристаллизации аморфных пленок состава  $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ . Были исследованы пленки двух типов: полученные при отсутствии каких-либо внешних воздействий, а также, полученные при воздействии электрического поля напряженностью 3000 В/см.

In the given paper it has been investigated kinetic the phase transformations occurring as a result of crystallization amorphous films of structure  $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ . Have been investigated a film of two types: received at absence of any external influences, and also, received at influence of an electric field by intensity 3000 V/sm.

Изучение кинетики процессов кристаллизации тонких аморфных полупроводниковых пленок, представляющих собой процесс фазового превращения, включающий в себя образование зародышей и их дальнейший рост, имеет большое значение для полупроводникового материаловедения. Для изготовления нанотолщинных полупроводниковых материалов с заданными свойствами необходимы знания о механизме роста, мерности и зависимости скорости кристаллизации от температуры, т.е. температурно-временной зависимости кристаллизации тонких аморфных пленок.

Данная работа посвящена исследованиям кинетики фазовых превращений, происходящих в результате кристаллизации аморфных пленок составов  $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ , полученных как в обычных условиях при отсутствии каких-либо внешних воздействий, так и в условиях воздействия на молекулярный пар электрического поля напряженностью 3000 в/см.

Объекты исследования, аморфные пленки  $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$ , получали путем конденсации синтезированных соединений в вакууме  $10^{-4}$  Па. В качестве подложек служили свежие сколы NaCl. Пленки с этих подложек снимались растворением каменной соли в дистиллированной воде и подхватывались на специальные печки, предназначенные для съемки кинематических электронограмм. Для определения кинетических параметров кристаллизации аморфных пленок  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSe}_2$  были получены кинематические электронограммы при трех различных температурах 423, 433, 448 К и 393, 403, 413 К соответственно. На кинематической электронограмме (рис.1), полученной на аморфной пленке  $\text{AgGaS}_2$  толщиной 25 нм наблюдаются три диффузные линии с соответствующими значениями  $s = 4\pi\sin\theta/\lambda = 23,3; 35,5; 45,2 \text{ нм}^{-1}$ .

Соответствующие значения  $s$ -диффузных линий, наблюдаемых на кинематических электронограммах, полученных от пленок  $\text{AgGaSe}_2$  составляют 20,5; 22,4; 38,7  $\text{нм}^{-1}$ . Исчезновение диффузных максимумов (рис.1) аморфных фазы  $\text{AgGaS}_2$  сопровождается возникновением линий кристаллической фазы. Интенсивности линий кристаллического  $\text{AgGaS}_2$  соответствуют различным моментам термической обработки пленок. Температура кристаллизации составляла 448К. Расчет электронограммы, представленной на рис.1, показывает, что аморфная пленка  $\text{AgGaS}_2$  кристаллизуется в тетрагональной синго-

нии с периодами кристаллической решетки  $a = 0,574; c = 1,02 \text{ нм}$ ,  $c/a = 0,178 \text{ нм}$ .

Аморфные пленки  $\text{AgGaSe}_2$  кристаллизуются в тетрагональной решетки с постоянными элементарных ячеек  $a = 0,597; c = 1,08 \text{ нм}$ ,  $c/a = 0,182 \text{ нм}$ . Обе кристаллические структуры описываются с пространственной группой симметрии  $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$  [1].

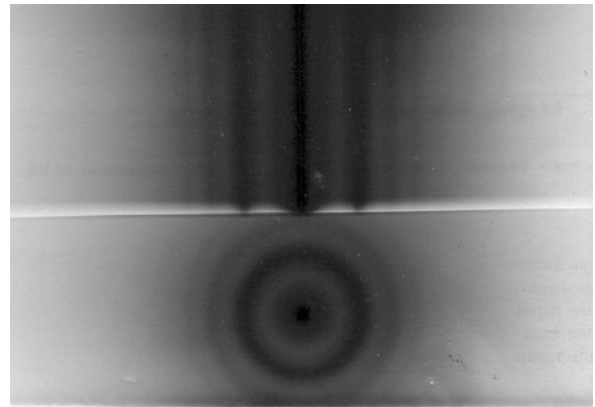


Рис. 1. Кинематическая электронограмма от аморфного  $\text{AgGaS}_2$

Для определения интенсивности линий кристаллического  $\text{AgGaS}_2$  от определенных участков кинематической электронограммы, соответствующих различным моментам отжига, получены микрофотограммы. От интенсивности дифракционных линий к количеству закристаллизованного вещества перешли с помощью формулы приведенной в [2]:

$$I_{hkl} = I_0 \lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V \frac{d_{hkl}^2 \Delta P}{4\pi L \lambda} \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичного пучка,  $\lambda$  – длина волны электронного пучка,  $\Phi$  – структурный фактор,  $\Omega$  – объема элементарной ячейки,  $V$  – облучаемый объем поликристаллического вещества,  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние,  $\Delta$  – малый участок дебаевского Кольца,  $P$  – фактор повторяемости,  $L\lambda$  – постоянная прибора.

Во время кинематической съемки значения величин в (1) кроме объема  $V$  – остаются постоянными. Следовательно, определив изменение интенсивности линий на

кинематических электронограммах, можно найти изменение количества вещества во время кристаллизации. Поскольку интенсивности линий ( $I_{hkl}$ ) пропорциональны рассеивающему объему  $V$ , то переход от интенсивности к объему осуществляется следующим образом: Максимальное значение интенсивности сопоставляется с облучаемым объемом  $V = S \cdot h$ . Здесь  $S$  – сечение электронного пучка  $\sim 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ,  $h$  – толщина пленки  $\sim 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ .

Определив указанными сопоставлениями объем, приходящийся на единицу интенсивности, можно найти значение объема закристаллизовавшейся фазы в каждый момент времени, на основе которых построены графики зависимости объема фазы, претерпевшего изменение от времени (рис.2). Полученные изотермы сравнивались с аналитическим выражением для кинетических кривых фазовых превращений [3]

$$V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)] \quad (2)$$

Здесь  $V_t$  – закристаллизовавшийся объем в момент времени  $t$ ,  $V_0$  – начальный объем,  $k$  – постоянная скорости реакции,  $m$  – константа, характеризующая мерность роста центра новой фазы.

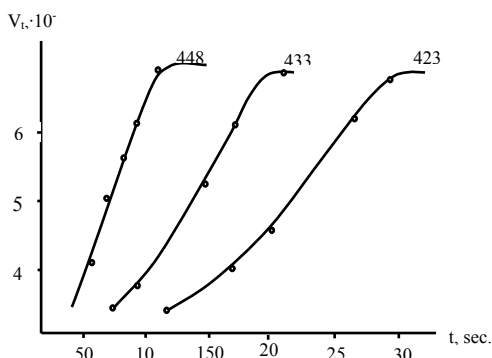


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации аморфного AgGaS<sub>2</sub>.

Из (2) следует линейная зависимость  $\ln \ln \frac{V_0}{V_0 - V_t}$  от

$\ln t$ . На основе экспериментальных данных построенный график указанной зависимости показывает, что она описывается прямыми линиями для всех выше приведенных температур.

Из наклона прямых вычислялось значение показателя степени “ $m$ ” при времени  $t$ , для которого получались значения близкими к четырем. Это показывало, что при кристаллизации аморфных пленок AgGaS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>) происхо-

дит трехмерный рост кристалликов и описывается уравнением (2).

По значениям  $\ln k$ , найденным для температур, указанных выше были построены график зависимости  $\ln k$  от обратной температуры для AgGaS<sub>2</sub> и AgGaSe<sub>2</sub>. Поскольку оказалось, что эти зависимости имеют линейный характер, то скорости зародышеобразования и дальнейшего их роста в этом случае можно выразить уравнениями Аррениуса

$$\left. \begin{aligned} g_3 &= c_1 \cdot e^{-E_3/RT} \\ g_p &= c_2 \cdot e^{-E_p/RT} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Из наклона прямых зависимостей  $\ln k$  от  $1/T$  для AgGaS<sub>2</sub> и AgGaSe<sub>2</sub> оценены общие энергии активации кристаллизации ( $U_{\text{общ.}}$ ), равные 62,2 и 55,7 ккал/моль соответственно.

Для определения энергии активации зародышеобразования  $E_3$  нами для AgGaS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>) были построены графики зависимости  $\ln 1/\tau$  от  $1/T$ , где  $\tau$  – инкубационный период – экспериментально наблюдаемое время начала кристаллизации. Для аморфных пленок AgGaS<sub>2</sub> и AgGaSe<sub>2</sub>  $E_3$  оказались равными 21,5 ккал/моль и 17,5 ккал/моль. Энергии активации роста кристалликов ( $E_p$ ), определены из соотношения  $E_p = (U_{\text{общ.}} - E_3)/3$  и равны 13,6 ккал/моль для AgGaS<sub>2</sub> и 12,7 ккал/моль для AgGaSe<sub>2</sub>.

Постоянные и переменные электрические поля, оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации [4-7]. В работах [8-9] неоднократно экспериментально подтверждено, что одной из основных задач в выращивании пленок, является создание физических методов управления процессами конденсации, наиболее ценными, из которых являются методы, позволяющие регулировать стадию образования зародышей конденсируемой фазы. Наряду с другими методами в этом направлении успешно используются методы воздействия внешним электрическим полем.

Для аморфных пленок AgGaS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>), конденсированных в условиях воздействия внешнего электрического поля, значения общей энергии активации зародышеобразования и роста оказались несколько заниженными, чем соответствующие значения для пленок, полученные вне поля (см. табл.1). Наблюдаемый нами эффект электрического поля, который приводит к ускорению процесса кристаллизации и вызывает уменьшение значений активационных энергий объясняется его взаимодействием с заряженными точечными дефектами или их скоплениями в пленках.

Таблица 1

Кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок AgGaS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)

Соединения (аморфные)	Напряженность Электрического поля (E)	m	Энергия активации кристаллизации		
			$U_{\text{общ.}}$ ккал/моль	$E_3$ ккал/моль	$E_p$ ккал/моль
AgGaS <sub>2</sub>	E=0	4	62,2	21,5	13,6
	E=3000 в см <sup>-1</sup>	4	53,3	17,2	12,0
AgGaSe <sub>2</sub>	E=0	4	55,7	17,5	12,7
	E=3000 в см <sup>-1</sup>	4	48,3	13,5	11,6

- [1]. *H. Hanny, G. Frank, W. Klingler.* Über einige ternäre chlfrogenide mit chalkopyritstruktur, *Zeitsch. Für anorg. Und allgem. Chemie*, 1953, v.271, №3-4, p. 153 – 170
- [2]. *Б.К. Вайнштейн.* Структурная электронография. М.: АН СССР, 1956, 315 с.
- [3]. *M. Avrami* Kinetics of Phase Change II Transformation – Time Relation for Random Distribution of Nuclei *J. of Chemical Physics*, 1940, v.8, №2, p. 212– 224
- [4]. *А. В. Шубников.* Кристаллы в науке. М.: АН СССР, 1956, 48 с.
- [5]. *А.В. Шубников, В.Ф. Паров.* О возникновении центров кристаллизации в капле раствора хлористого аммония под действием электрического поля. *Кристаллография*, 1961, т.6, №3, с.443– 450
- [6]. *М. И. Козловский.* К вопросу о влиянии электрического поля на зарождение центров кристаллизации // *Кристаллография*, 1962, т.7, №1, с.157 – 159
- [7]. *В.М. Кесевич, А.А. Сокол, Е.И. Колоколов.* Влияние электрического поля и ионизации молекулярного пучка на процессы конденсации // *Изв.АН СССР, сер. Физическая*, 1974, т.38, №11, с.2357 – 2362
- [8]. *Г.Б. Абдуллаев, В.Н. Ланге, К.П. Мамедов, Л.И.Одобеску.* Влияние электрического поля на процесс кристаллизации селена // *Физика и химия обработки материалов*, 1972, №3, с.151 – 153
- [9]. *V. Damodara, S. Gopalakrishnan.* The Electrical Conductivity of Copper and Thin Films Vacuum Deposited in a Lateral Electric Field // *Thin Solid Films*, 1981, v.81, №2, p.131 – 135

*Received: 10.02.2007*