

## ТЕРМООБРАБОТКА АМОРФНЫХ ПЛЁНОК $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ , ПОЛУЧАЕМЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Э.Ш. АЛЕКПЕРОВ

*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан,*

*AZ-1143 Баку, ул. З. Халилова, 23*

[alekperoveldar@mail.ru](mailto:alekperoveldar@mail.ru)

Методом кинематической электронографии исследован процесс кристаллизации аморфных плёнок  $TlInS_2$ , легированных примесями Sn, в трех сингониях. Показано, что кристаллизация аморфных плёнок толщиной 30 нм, полученных в высоком вакууме термическим методом в электрическом поле, описывается аналитическим выражением Авраами - Колмогорова  $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$ . По кинематическим электронограммам плёнок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  определено влияние примеси олова, вводимой в электрическом поле, на мерности роста, значения энергий активаций кристаллизации для трех сингоний аморфных плёнок и параметры решетки элементарных ячеек кристаллизующихся образцов. В процессе фазового перехода аморфных пленок прослеживается увеличение диапазона температур их кристаллизации и эффективной энергии активации.

**Ключевые слова:** кристаллизация; тонкие пленки; электронография; легирование.

**PACS:** 61.66.Fn

### ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к нанотолщинным полупроводниковым пленкам соединения типа  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  в технике обусловил исследование структурных характеристик этих веществ. Ряд полупроводников, входящих в эту группу соединений, обладает широкой запрещенной зоной. Потребности приборостроения стимулируют работы по изменению ширины запрещенной зоны известными методами; один из них – это легирование специально вводимой в электрическом поле примесью, которая влияет на качества и физические свойства кристаллов. Изменением технологического процесса получения пленок, а также легированием в электрическом поле удаётся модифицировать их структуру [1-4].

Экспериментальные данные о взаимодействии атомов в твердых телах, о валентных электронах в атомах возможно получить методами дифракции электронов, из которых наиболее подходящим для исследований в указанном направлении является электронографический метод [5]. Пользуясь этим методом, изучали влияние легирования химического элемента Sn в электрическом поле на кинетику процесса кристаллизации аморфных пленок  $TlInS_2$ . Нами рассмотрена многоструктурность тонких пленок полиморфного  $TlInS_2$ , полученных вакуумным осаждением [6]. Как известно, это одно из сложнейших тройных соединений, обладающее пятью структурными модификациями [7-9]. Отметим, что для получения пленок с равномерным распределением примесей принимались в расчет величина коэффициента разделения вещества и изменение фаз при изменении условий формирования наноразмерных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0.02\div 0.09$ ).

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

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

здесь  $q$  – количество вещества на единице 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 поверхности подложки. Толщина пленок вычислялась по формуле

$$H = \frac{q}{\rho},$$

где  $\rho$  – плотность вещества в  $г/см^3$ . В настоящей работе приводятся данные о кинетических параметрах кристаллизации аморфных пленок  $TlInS_2$ , легированных примесью олова в электрическом поле. Сложность изучения этих вопросов заключается в том, что зачастую неизвестен механизм роста пленок. Исследование температурно-временной зависимости кристаллизации пленок способствует объяснению механизма их роста.

Нами рассмотрено влияние легирования атомов олова в электрическом поле в указанном концентрационном интервале на термическую устойчивость и кинетические параметры кристаллизации пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0.02\div 0.09$ ), существующих в трёх модификациях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовалась вакуумная установка ВУП-5 для получения пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  ( $x=0.02\div 0.09$ ) наноразмерной толщины с целью их дальнейшего исследования в установке ЭМР-102. Аморфные пленки толщиной  $\sim 30$  нм были получены в вакууме  $3 \times 10^{-5}$  Па термическим методом в постоянном электрическом поле  $\sim 3000$  В·см<sup>-1</sup> одновременным осаждением  $TlInS_2$  и Sn из двух молибденовых печей на подложки из свежих сколов NaCl и KCl, находящиеся при температуре  $235\div 330$  К и предварительно

покрытые угольной плёнкой. Время осаждения составило 5÷20 секунд. На полученные пленки для предотвращения испарения легколетучего компонента и окислительных процессов в результате последующей термообработки пленок сверху вновь наносили пленку углерода. Толщина и состав плёнок контролировались соответственно спектрометром Spekord – 250 и атомно-абсорбционным спектрофотометром ShimadzuAA – 6300. Растворив подложку, исследуемую пленку переносили на вольфрамовую печку-подложку, где она подвергалась термообработке.

Кинетика кристаллизации аморфных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  исследована методом кинематической электронографии на электронографе марки ЭМР-102 с электрической регистрацией 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. Температура кристаллизации аморфных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ , полученных в разных условиях путем изменения скорости осаждения вещества, температуры подложек и т.д., варьировалась в следующих пределах 383 ÷ 455, 358 ÷ 428 и 370 ÷ 438 К, что соответствует моноклинной, тетрагональной и ромбической сингониям. Исследуемые пленки, оказавшись в своеобразных углеродных капсулах, полностью были защищены от окисления и реиспарения при переносе их в колонну электронографа и дальнейшей термообработке. Следует отметить высокое качество электронограмм, полученных от плёнок, осаждённых на подложку KCl.

На кинематических электронограммах прослеживается фазовое превращение, т.е. наблюдаются изменения количества и интенсивностей линий растущей кристаллической фазы. При изотермической термообработке аморфных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ , кристаллизующихся моноклинной (I), тетрагональной (II) и ромбической (III) элементарной ячейкой, были сняты кинематические электронограммы, отличающиеся продолжительностью времени, соответствуя сингонии в интервале указанных температур.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения кинетики кристаллизации аморфных плёнок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  для трёх модификаций получены изотермические кинематические электронограммы при температурных интервалах, указанных выше, и проведена их интерпретация. Пороговая температура для аморфных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ , осаждённых на KCl, составляла 480, 453, 470 К. При этой температуре происходила моментальная кристаллизация аморфной плёнки, не позволяющая проследить динамику процесса фазового превращения, т.е. снять кинематическую электронограмму. Электронограммы, показывающие процесс кристаллизации, сняты при

температурах 383, 413, 436 и 455 К. Кристаллизующиеся плёнки соответствуют моноклинной фазе. Для интерпретации электронограмм проводятся измерения интенсивности, радиуса и ширины рефлексов и т.д. Как известно [5], интенсивность линий  $I_{hkl}$  связана с облучаемым объемом кристаллического вещества соотношением

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

Здесь  $I_0$  – интенсивность первичного пучка излучения,  $\lambda$  – длина электронной волны,  $\Phi$  – структурная амплитуда дифракционного отражения, которая в кинематическом приближении вычисляется из атомных факторов рассеяния,  $\Omega$  – объем элементарной ячейки,  $V$  – облучаемый объем поликристаллического препарата. Параметры  $d_{hkl}$  и  $\Delta$  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 определили ширину и интенсивности линий от различных участков кинематической электронограммы (рис.1). Переход от значений интенсивности к количеству закристаллизовавшихся пленок осуществляется путём нормировки, т.е. максимальное значение интенсивности сопоставляется с полностью закристаллизованным объемом плёнок и определяется объем, приходящийся на единицу интенсивности. Это позволяет найти значения объема закристаллизовавшейся части вещества в зависимости от времени отжига. Таким образом построили изотермы кристаллизации, которые приведены на рис.2. Ссылаясь на данные интерпретации кинематических электронограмм, полученных после термообработки аморфных плёнок, определены периоды элементарной ячейки поликристаллического образца, которые имеют значения, соответствующие моноклинной сингонии, а именно:  $a=0.813$ ;  $b=0.776$ ;  $c=2.473$  нм, ПГС  $P2_1/m$ . По наклону кинетических кривых определена скорость реакции зародышеобразования и кристаллизации, после чего были построены графики зависимости  $\ln(\ln V_0/V_0 - V_t)$  от  $\ln t$ , в которых экспериментально найденные точки для различных температур укладывались на прямые линии (рис.3), что подтвердило закономерность процесса кристаллизации по Авраами - Колмогорову. Указанные измерения проведены и для тетрагональной и ромбической сингоний исследуемого соединения. Построенные изотермы для трёх сингоний были сопоставлены с аналитическим выражением для кинетических кривых фазовых превращений  $V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)]$ . 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, где  $\omega$  – скорость возникновения зародышей новой фазы в единице непревращенного объема;  $C$  –

линейная скорость роста кристалликов,  $m$  – показатель степени времени кристаллизации, характери-

зующий мерность роста кристалликов и равный приблизительно четырём.

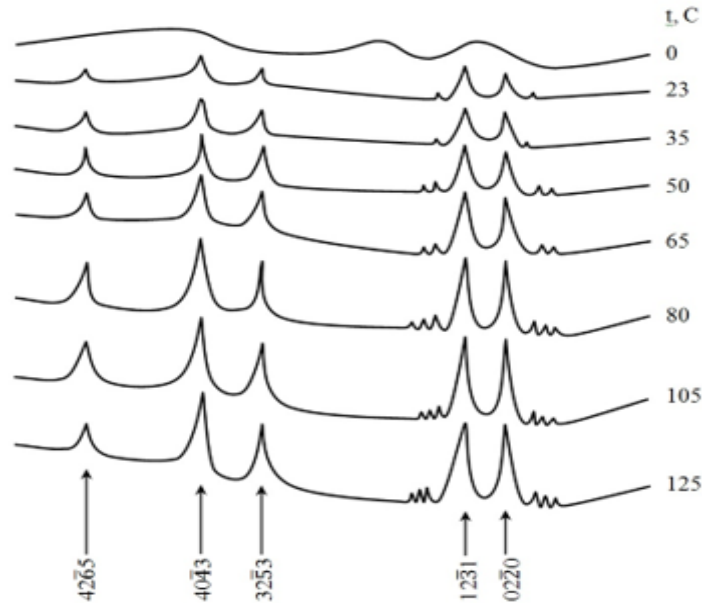


Рис.1. Микрофотограммы от различных фотометрированных участков изотермической кинематической электронограммы, показывающей кристаллизацию  $TIn_{1-x}Sn_xS_2-I$  при 436 К.

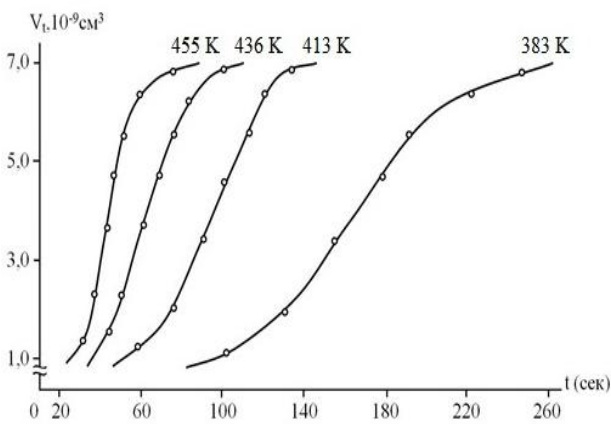


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации аморфного  $TIn_{1-x}Sn_xS_2-I$ : 1)  $T_{кр.} = 383$  К; 2)  $T_{кр.} = 413$  К; 3)  $T_{кр.} = 436$  К; 4)  $T_{кр.} = 455$  К.

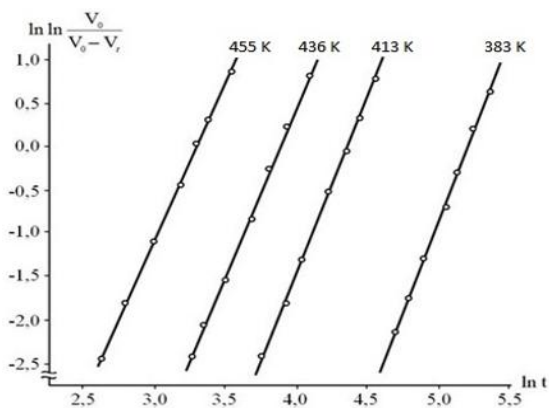


Рис.3. Зависимость  $\ln \ln \frac{V_0}{V_0 - V_t}$  от  $\ln t$  для кристаллизации аморфного  $TIn_{1-x}Sn_xS_2-I$ .

Для каждой сингонии соединения  $TIn_{1-x}Sn_xS_2$  значение  $m \approx 4$  показывает, что в случае кристаллизации аморфных пленок, полученных с примесью в электрическом поле, в исследуемых интервалах температур имеет место трехмерный рост кристалликов.

По наклону кинетических кривых можно охарактеризовать скорость реакции зародышеобразования и кристаллизации. Путём сопоставления логарифмируемой константы скорости реакции ( $k$ ) со значением обратной температуры кристаллизации ( $1/T$ ) пленок определена общая энергия активации кристаллизации  $E_{общ} = E_3 + 3E_p$ , равная 42.7; 45.5; 47.8 ккал/ моль для моноклинного, тетрагонального и ромбического  $TIn_{1-x}Sn_xS_2$  соответственно. Энергии активации зародышеобразования  $E_3$ , вычисленные по наклону прямой зависимости  $1/\tau$  от  $\ln t$ , где  $\tau$  – инкубационное время, т.е. экспериментально наблюдаемый начальный момент кристаллизации, оказались равными 15.4; 16.8; 18.1 ккал/ моль, а энергии активации роста кристалликов  $E_p$ , определенные для различных модификаций  $TIn_{1-x}Sn_xS_2$  в вышеуказанной последовательности, из соотношения  $E_p = (E_{общ} - E_3)/3$  равны 9.1; 9.6 и 9.9 ккал/ моль.

Привлекают внимание близкие значения энергий активации кристаллизации, установленные для различных модификаций  $TIn_{1-x}Sn_xS_2$ . С учётом критериев образования аморфных пленок это может быть объяснено близостью структур аморфных фаз пленок  $TIn_{1-x}Sn_xS_2$ , т.е. сходностью окружения ближайших атомов в этих структурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования электронографическим методом кинетики кристаллизации тонких аморфных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  полученных в постоянном электрическом поле. Установлено увеличение диапазона температур кристаллизации аморфных пленок до 340 К. Электрическое поле в отличие от примеси, повышающей температуру кристаллизации, понижает её на 10-15%. Выявлено, что в процессе фазового перехода в исследуемом интервале температур имеет место трёхмерный рост кристалликов. В кристаллических пленках, полученных после фазового перехода, параметры ре-

шётки элементарных ячеек увеличиваются соответственно сингониям в указанном составе (при  $x=0.02\div 0.09$ ) на 5÷6%. В исследуемых пленках наблюдается нарушение закона Вегаарда при значениях  $x=0.05\div 0.07$ , т.е. наблюдается резкий скачок в параметрах решётки. При легировании в постоянном электрическом поле  $TlInS_2$  с примесью Sn обнаруживаемое изменение энергии активации и параметров решётки при неизменной пространственной группе симметрии с учетом физических свойств электрического поля и олова, а также ионных радиусов, координационных чисел, аддитивности радиусов атомов и т.д. следует считать закономерным

- 
- [1] V. Kovanda, Non-isothermal crystallization kinetics of non-crystalline  $Ge_{10}Se_{90-x}Ti_x$  ternary glass alloys / V. Kovanda, Mir. Vicek, H. Jain // J. Non-Cryst. Solids, 2003, Vol. 326, P. 88–92
- [2] T.S. Kavetsky, Void-species nanostructure of chalcogenide glasses studied with FSDP-related XRD / T.S. Kavetsky, O.I. Shpotyuk, V.T. Boyko // J. Phys. and Chem. of solids. -2007, Vol. 68, №5–6. P. 712
- [3] С. Мадер, Технология тонких пленок / С. Мадер; под ред. Л. Майсселла, Р. М. Глэнга, Сов. Радио, 1977, Т.2. 57 с.
- [4] А.М. Филачев, Твердотельная фотоэлектроника. / А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко. – Москва: Физматкнига, 2012, 363 с.
- [5] А.С. Авилов // Прецизионная электронография. Дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.18. Москва, 1999, 274с.
- [6] D.I. Ismailov, Electron diffraction Investigation of Structural Diversity of Amorphous Films of Polyvarphic  $TlInS_2$  / D.I. Ismailov, M.F. Aliyeva, E.Sh. Alekperov, F.I. Aliyev//Semiconductors, 2003, Vol. 37, №7, P.744-747
- [7] W. Henkel, High-Pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides  $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlInS_2$  and  $TlInSe_2$  / W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone et. al. // Phys. Rev. B, 1982, Vol. 26, №6, P.3211–3221
- [8] А.И. Наджафов, Получение и свойства орторомбической модификации  $TlInS_2$  / А.И. Наджафов, О.З. Алекперов, Г.Г. Гусейнов // Неорг. материалы. – 2005. Т.41, №2, С.138–142
- [9] Э.Ш. Алекперов, Формирование сверхструктуры в эпитаксиальных пленках  $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$  / Э.Ш. Алекперов, А.К. Шарифова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013. Т.39, №7, С. 92–95