

## ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$

© 2023 г. Э. Ш. Алекперов<sup>1</sup>, \*, С. Г. Джабаров<sup>1</sup>, Т. А. Дарзиева<sup>1</sup>,  
Г. Б. Ибрагимов<sup>2</sup>, А. М. Назаров<sup>2</sup>, С. С. Фарзалиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ1148 Азербайджан

<sup>2</sup>Институт физики им. академика Г.М. Абдуллаева Национальной академии  
наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ1143 Азербайджан

\*e-mail: alekperoveldar@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 11.06.2022 г.

Кинетика кристаллизации аморфных пленок  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  толщиной 30 нм, полученных в высоком вакууме термическим осаждением, в постоянном электрическом поле напряженностью  $E = 3000$  В/см, исследовалась методом кинематической электронографии. Показано, что формирование кристаллической структуры при термообработке аморфных пленок происходит по закономерностям, установленным Авраами–Колмогоровым. По кинетическим кривым фазового превращения прослеживается влияние электрического поля на увеличение диапазона температур кристаллизации пленок, а также на значения энергий активации зародышеобразования и дальнейшего роста кристаллов. Величина суммарной энергии активации процесса кристаллизации оказалась равной  $E_{\text{общ}} = 44.92$  ккал/моль. Дифракционные линии от поликристаллической пленки  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$  на кинематической электронограмме индицируются на основе параметров тетрагональной ячейки  $a = b = 0.8358$ ,  $c = 0.7086$  нм, соответствующих пр. гр.  $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ . При нахождении пленок в вакууме при комнатной температуре более двух месяцев не обнаружено изменений ни в их качестве, ни в дифракционной картине.

**Ключевые слова:** твердые растворы, полупроводник, дифракция, аморфная пленка, электронограмма

**DOI:** 10.31857/S0002337X23010025, **EDN:** OORRYQ

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование структурных характеристик нанотолщинных полупроводниковых пленок типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  с различными примесями и твердых растворов на их основе с каждым днем приобретает все большую актуальность. Соединения, входящие в указанную группу, относятся в основном к широкозонным полупроводникам, в которых можно плавно изменять ширину запрещенной зоны. Изменением параметров технологического процесса получения пленок, а также легированием удается модифицировать их структуру [1–4]. Эти сложные полупроводниковые соединения являются по преимуществу анизотропными и представляют научный интерес для современной оптоэлектроники [5–7].

Соединение  $\text{TlInSe}_2$  является одним из представителей неполновалентных полупроводниковых соединений с цепочечной структурой, обладающих специфическим строением кристаллической решетки. Кинетические параметры кристаллизации наноразмерных пленок  $\text{TlInSe}_2$  установлены в [8]. Экспериментальные данные относительно

взаимодействия атомов в твердых телах, валентных электронов можно получить электронографическим методом [9, 10]. С помощью этого метода исследовали кинетику кристаллизации аморфных пленок  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ .

Цель настоящей работы – изучение кинетики кристаллизации аморфных пленок  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ , конденсированных в условиях воздействия внешнего постоянного электрического поля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфные пленки  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0.02–0.09$ ) толщиной  $\sim 30$  нм были получены в вакууме  $4 \times 10^{-5}$  Па в установке ВУП-5 термическим методом с одновременным осаждением  $\text{TlInSe}_2$  и Sn при нагреве в двух вольфрамовых печах в течение 5–10 с на подложки из свежих сколов KCl, NaCl и KI, находящиеся при температуре 323 К и предварительно покрытые угольной пленкой (рис. 1). Следует отметить, что исследуемые образцы формировались в условиях постоянного электрического поля напряженностью 3000 В/см, созданного с помощью высоковольтного выпрямителя УИП.

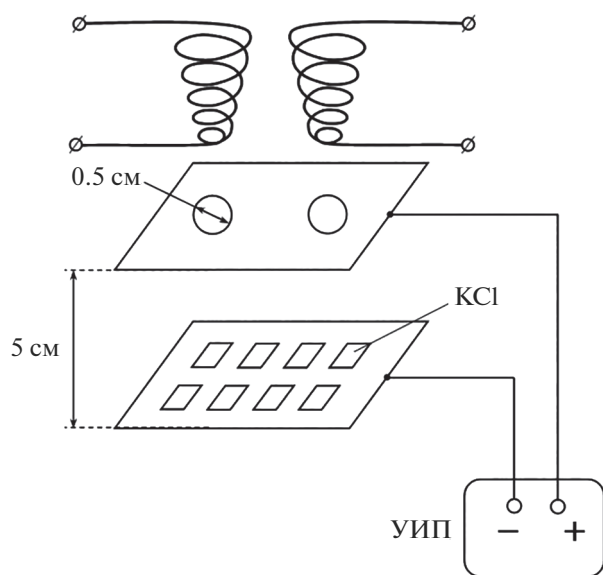


Рис. 1. Схема получения тонких пленок в электрическом поле.

Для получения пленок с равномерным распределением примеси принималась в расчет величина коэффициента разделения вещества. На полученные пленки для предотвращения испарения легколетучего компонента и окислительных процессов в процессе последующей их термообработки вновь наносили пленку углерода толщиной 2–3 нм. Таким образом, исследуемые образцы находились в своеобразной углеродной капсуле. Растворив подложку, исследуемую пленку переносили на вольфрамовую печку-подложку, где она подвергалась термообработке. Электронограммы от пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ , осажденных на подложку KCl, отличались высоким качеством.

Распределение состава конденсата по координатам на плоскости конденсации находили с помощью известной в кристаллографии формулы [9]:

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

где  $q$  – количество вещества на единице поверхности подложки,  $Q$  – количество испаряемого вещества,  $h$  – расстояние от источника испарения до любой точки на плоскости конденсата, коэффициент  $\alpha = x/h$  ( $x$  – 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  $\rho$  – плотность вещества. Кроме того, толщина пленок контролировалась спектрометром Speko-

250, а их состав – атомно-абсорбционным спектрофотометром ShimadzuAA-6300.

Кинетика кристаллизации аморфных пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$  исследована на электронографе марки ЭМР-102 с ускоряющим напряжением 75 кВ с использованием энергетического фильтра для отсева неупругорассеянных 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.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования пленок состава  $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}Se_2$ . Но не все полученные образцы оказались пригодны для изучения, т.к. шероховатость подложек на атомарном уровне и напряжение на границе раздела пленка–подложка оказывают разрушительное воздействие на пленки во время их отделения от подложек [11].

Кинематические электронограммы, снятые при 439 К, указывают на фазовое превращение, в начале которого наблюдаются три диффузные линии:  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 21.23, 34.91, 51.88 \text{ nm}^{-1}$  (рис. 2). С помощью микрофотограмм были определены интенсивности дифракционных линий  $44\bar{8}2, 44\bar{8}0, 42\bar{6}2, 42\bar{6}0, 40\bar{4}0, 31\bar{4}2, 21\bar{3}1$  и  $20\bar{2}0$  в зависимости от времени отжига. Кинематические электронограммы, на которых прослеживается изотермическое фазовое превращение, получены при температурах 413, 439 и 470 К. Пороговая температура, при которой происходила мгновенная кристаллизация аморфной пленки, не позволяющая проследить всю динамику процесса фазового превращения, составляла 485 К. Дифракционные линии от поликристалла на кинематической электронограмме индицируются на основе параметров тетрагональной ячейки  $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}Se_2$   $a = b = 0.8358, c = 0.7086 \text{ nm}$ , соответствующих пр. гр.  $D_{4h}^{18} - I4/mcm$  [12].

При анализе кинематических электронограмм, полученных от пленок  $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ , наблюдается изменение дифракционной картины. Для интерпретации электронограмм проводятся измерения интенсивности, радиуса, ширины рефлексов и т.д. Как известно [9], интенсивность линий  $I_{hkl}$  связана с облучаемым объемом кристаллического вещества соотношением

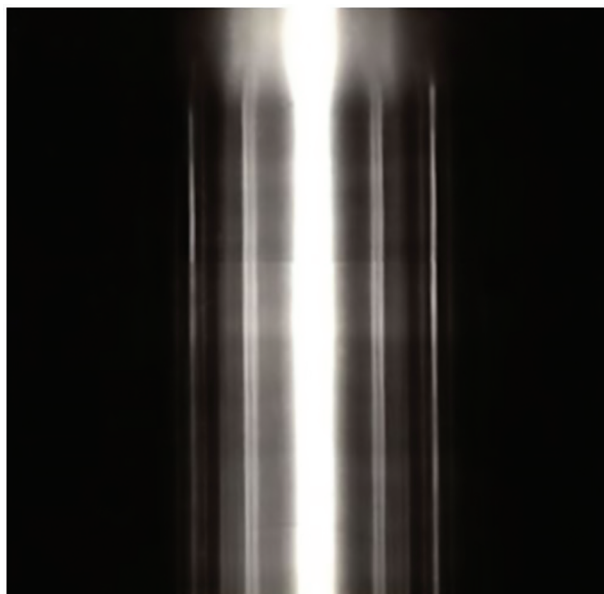


Рис. 2. Электронограмма кинетики кристаллизации аморфной пленки  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ .

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

Здесь  $I_0$  – интенсивность первичного пучка излучения;  $\lambda$  – длина 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 дифракционного рефлекса;  $L\lambda$  – постоянная прибора, которая определяется в зависимости от приложенного напряжения, ускоряющего электроны.

Изучение дифракционных линий на электронограмме показало, что процесс кристаллизации аморфной пленки происходит закономерно, т.е.  $I_{hkl} \sim V$ . На основании температурно-временных зависимостей кристаллизации были построены изотермы с учетом изменения интенсивностей дифракционных линий растущей кристалличе-

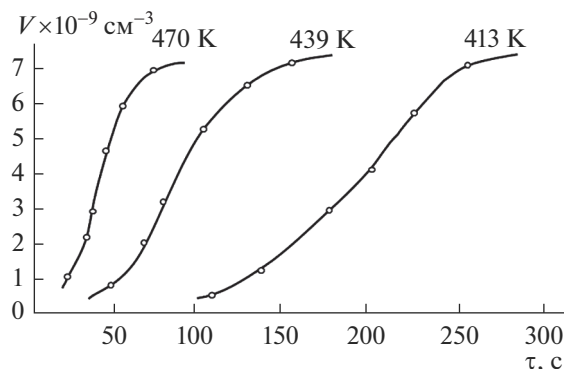


Рис. 3. Кинетические кривые кристаллизации аморфного  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ .

ской фазы, соответствующих различным моментам отжига (рис. 3). Полученные изотермы были сопоставлены с аналитическим выражением для кинетических кривых фазовых превращений:

$$V_\tau = V_0 [1 - \exp(-k\tau^m)]. \quad (4)$$

Здесь  $V_\tau$  – закристаллизовавшийся объем в данной момент времени  $\tau$ ;  $V_0$  – объем аморфной фазы в начале процесса;  $k = 1/3\pi\omega c^3$  – константа скорости реакции;  $\omega$  – скорость образования зародышей новой фазы в единице непревращенного объема;  $c$  – линейная скорость роста кристаллов;  $m$  – параметр, характеризующий мерность роста кристаллов, который в рассматриваемом случае оказался равным приблизительно трем ( $m \sim 3$ ). Это свидетельствует о двумерном росте образующихся зародышей. На основе электрической регистрации по интенсивностям ( $\tau$ ,  $I$ ,  $V_\tau$ ) рефлексов дифракционной картины построили график зависимости  $\ln V_0/(V_0 - V_\tau)$  от  $\ln \tau$  для температур 413, 439 и 470 К, который описывает процесс кристаллизации в соответствии с закономерностями, установленными Авраами–Колмогоровым (рис. 4). По наклону зависимостей  $\ln k$  от обратной температуры  $10^3/T$  (рис. 5) вычислено значение суммарной энергии активации процесса кристаллизации, которое оказалось равным  $E_{\text{общ}} = 44.92$  ккал/моль. Также были определены энергии активации образования зародышей  $E_3$  и дальнейшего их роста  $E_p$ , которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры кристаллизации аморфных пленок  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$  при изотермической обработке

Состав	$E$ , В/см	Энергия активации, ккал/моль		
		$E_{\text{общ}}$	$E_p$	$E_3$
$\text{TlInSe}_2$	0	45.74	14.71	16.32
$\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$	0	49.85	16.03	17.79
	3000	44.92	14.43	16.06

Примечание.  $E$  – напряженность электрического поля,  $E_3$  и  $E_p$  – энергии активации образования зародышей и их роста.

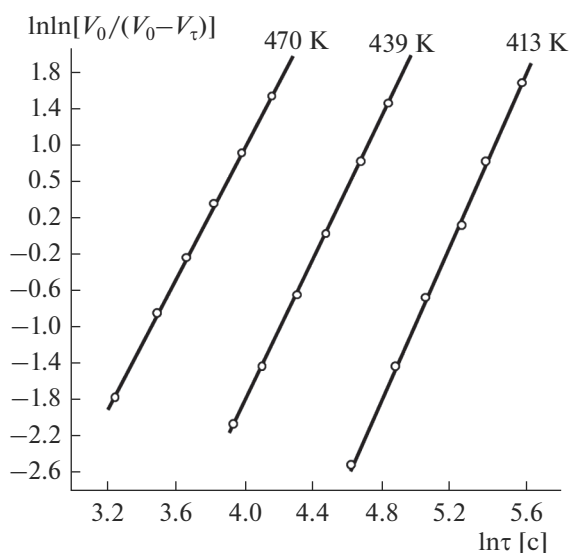


Рис. 4. Зависимости  $\ln \ln[V_0/(V_0 - V_\tau)]$  от  $\ln \tau$  для кристаллизации аморфного  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ .

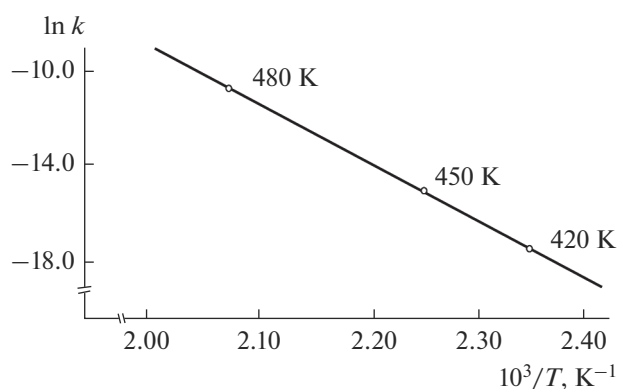


Рис. 5. Зависимость  $\ln k$  от обратной температуры для кристаллизации аморфного  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазового перехода при термообработке аморфных пленок  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$  толщиной  $\sim 30$  нм в постоянном электрическом поле показало, что энергия активации кристаллизации уменьшается на 9.9% по сравнению с пленками, полученными без внешнего воздействия. Увеличение энергии активации в зависимости от концентрации Sn непрямолинейно. Уменьшение активационных энергий, предположительно, связано с электрически заряженными точечными дефектами или их скоплениями в виде островков в пленках. Влияние электрического поля обусловлено дипольно-эластичной поляризацией молекул аморфных пленок  $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ , в результате чего облегчаются разрыв длинных цепей в процессе кристаллизации и их последующая упаковка в виде тетра-

гональной решетки с цепочечной структурой типа  $\text{TlSe}$ .

Установлено, что в процессе кристаллизации в исследуемом интервале температур имеет место двумерный рост кристаллов. Аналогичный эффект — снижение температуры эпитаксии при внешнем воздействии электрическим полем — наблюдался для пленок сульфидов и селенидов кадмия [13]. В отличие от  $\text{TlGaSe}_2$  при содержании исследуемых пленок в вакууме  $5 \times 10^{-3}$  Па при температуре 300 К сроком более двух месяцев не обнаружено изменений ни в их качестве, ни в дифракционной картине фазового перехода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nowosielski R., Zajdel A., Lesz S., Kostrubiec B., Stokłosa Z. Crystallization of Amorphous  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$  Alloy // Arch. Mater. Sci. Eng. 2007. V. 28. № 3. P. 141–148.
2. Пашаев А.М., Джафаров Т.Д. Физические основы нанoeлектроники. Баку. 2014. 88 с.
3. Kavetskyu T.S., Shpotyuk O.I., Boyko V.T. Void-species Nanostructure of Chalcogenide Glasses Studied with FSDP-related XRD // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. № 5–6. P. 712–715.
4. Филачев А.М., Таубкин И.И., Трищенко М.А. Твердотельная фотоэлектроника. М.: Физматкнига, 2012. 363 с.
5. Sanghera J.S., Florea C.M., Shaw L.B., Pureza P. et al. Non-Linear Properties of Chalcogenide Glasses and Fibers // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 2–9. P. 462–467.
6. Kovanda V., Mir Vicek, Jain H. Structure of As–Se and As–P–Se Glasses Studied by Raman Spectroscopy // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 88–92.
7. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Алиева Н.А., Гусейнов Э.К. и др. Проводимость по локализованным состояниям системы твердых растворов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  // ФТП. 2015. Т. 49. В. № 12. С. 1704–1709.
8. Ismailov D.I., Aliyeva M.F., Alekperov E.Sh., Aliyev F.I. Electron Diffraction Investigation of Structural Diversity of Amorphous Films of Polymorphic  $\text{TlInS}_2$  // Semiconductors. 2003. V. 37. P. 744–747.
9. Авиллов А.С. Прецизионная электронография: Дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.18. М., 1999. 274 с.
10. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авиллов А.С. Новые подходы к прецизионным измерениям дифракционных картин в электронографии // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325–334. <https://doi.org/10.31857/S0023476120020149>
11. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
12. Panaxov M.M., Alekperov E.Sh., Qarayev E.S., Sadradinov S.A. et al. Phase Transition at Thermal Treatment of  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  Amorphous Films // AIP Fizika. 2020. V. 26. № 4. P. 28–31.
13. Чонра К. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1992. 435 с.