

Структура и кинетика кристаллизации тонких аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$

© Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д.И. Исмаилов[†]

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 19 марта 2009 г. Принята к печати 7 апреля 2009 г.)

Получена кривая интенсивности рассеяния электронов в зависимости от угла рассеяния для аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ ($x = 0.02$ ат%). Построена кривая радиального распределения атомов, определены радиусы координационных сфер и парциальные координационные числа. Установлены кинетические параметры фазовых превращений при кристаллизации аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ ($x = 0.02$ ат%), полученных как в обычных условиях, так и в условиях воздействия внешнего электрического поля.

PACS: 61.43.Dq

1. Введение

В современной науке и технике полупроводниковых приборов наряду с кристаллическими материалами широко применяются аморфные полупроводники в пленочном состоянии. Параметры приборов, создаваемых на основе тонких пленок, зависят от условий формирования тонких слоев с различной субструктурой, кинетических параметров фазовых превращений, структуры ближнего порядка.

В представленной работе изучена структура аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ и кинетика фазовых превращений при кристаллизации.

2. Экспериментальная часть

Тонкие аморфные слои $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ толщиной 30 нм получались путем испарения синтезированного вещества и конденсации паров со скоростью ~ 5.0 нм/с в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-5}$ Па на кристаллы NaCl, KCl и аморфный целлулоид, находящиеся при комнатной температуре. При температуре подложки $T_s = 523$ К образуется поликристаллическая фаза $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$, относящаяся к ромбической сингонии с периодами элементарной ячейки $a = 0.724$, $b = 0.568$, $c = 1.025$ нм [1]. Кристаллизация аморфных пленок показала идентичность состава аморфных и кристаллических пленок. Структура ближнего порядка в пленках $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ изучалась методом дифракции быстрых электронов (ускоряющее напряжение $U = 75$ кВ) с применением вращающегося сектора, что позволило выявить максимумы дифракционного отражения в дальнеугловой области (рис. 1). После микрофотометрирования электронограмм была построена кривая интенсивности рассеяния электронов, для которой максимальное значение $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (θ — угол рассеяния, λ — длина волны электронов) равно $s_{\text{max}} = 100$ нм⁻¹ (рис. 2). На кривой интенсивности рассеяния электронов в зависимости от угла рассеяния наблюдаются 5 максимумов: $s = 21.0, 45.0, 64.0, 83.0, 96.0$ нм⁻¹.

3. Результаты и их обсуждение

Для определения структур аморфных пленок был использован метод радиального распределения атомов. Нами на основе известной формулы [2]

$$4\pi r^2 \sum_i \sum_j c_i k_i k_j \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \left(\sum_i c_i k_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \alpha \int_0^s [a(s) - 1] \sin sr ds \quad (1)$$

построены кривые радиального распределения атомов (КРПА) для аморфных соединений. Здесь $\rho_{ij}(r)$ — пар-

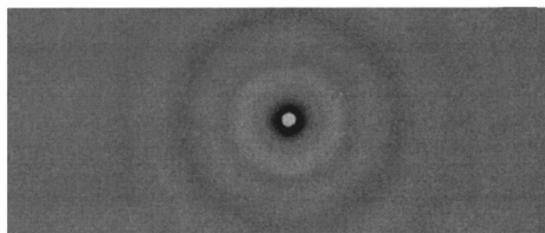


Рис. 1. Электронограмма от аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$.

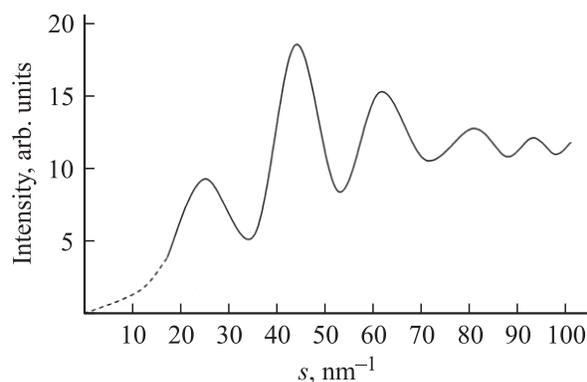


Рис. 2. Кривая интенсивности рассеяния электронов для $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$.

[†] E-mail: Fazil-I@rambler.ru

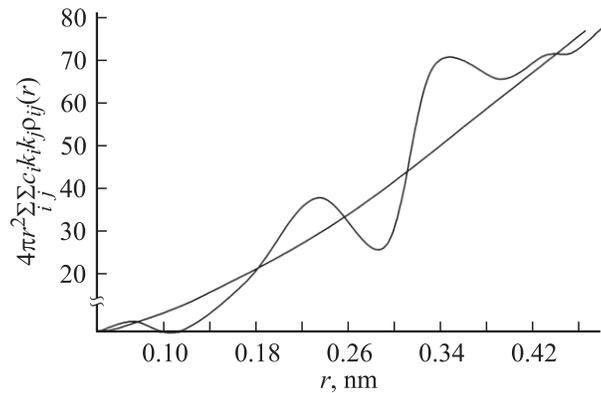


Рис. 3. Кривая радиального распределения атомов $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$.

циальная функция радиального распределения атомной плотности атомов j -го сорта вокруг атомов i -го сорта, r — расстояние, α — нормирующий множитель, $a(s)$ — структурный фактор. Коэффициенты c_i в (1) учитывают относительное содержание атомов элементов, входящих в химическую формулу исследуемого соединения. Относительные рассеивающие способности атомов каждого химического элемента k_i определялись по формуле

$$k_i = \frac{k(s)}{\sqrt{\sum_{i=1}^3 c_i f_i^2(s)}}, \quad (2)$$

где $f_i(s)$ — атомный фактор рассеяния i -го элемента. Средняя атомная плотность ρ_0 исследуемых аморфных пленок вычислена нами по формуле

$$\rho_0 = \frac{\rho N_A}{\sum_i c_i A_i}, \quad (3)$$

где ρ — плотность кристаллического вещества в г/см^3 , A_i — атомные массы элементов, входящих в химическую формулу, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ — число Авогадро. Определенный нами по средней атомной плотности нормирующий множитель α для перехода от относительных единиц интенсивности к абсолютным оказался равным 0.0534 для $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$. Средняя атомная плотность ρ_0 , вычисленная по (3), равна 0.425 нм^{-3} . Для рассеивающих способностей иттербия, мышьяка и серы получено: $k_{\text{Yb}} = 2.000$, $k_{\text{As}} = 1.098$, $k_{\text{S}} = 0.625$. На основе полученной экспериментальной интенсивности по формуле (1) была рассчитана и построена КРПА (рис. 3). Из КРПА были определены радиусы 1-й и 2-й координационных сфер, равные 0.232 и 0.360 нм соответственно. Уменьшение радиусов координационных сфер в $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ по сравнению с аморфным YbAs_4S_7 связано, по-видимому, с влиянием примесей атомов Sm [3]. Первый координационный максимум на КРПА аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ отражает расстояние As–S, при этом атомы мышьяка и серы

связаны между собой ковалентной связью. Это следует из того, что сумма ковалентных радиусов мышьяка и серы $r_{\text{As}} + r_{\text{S}} = 0.121 + 0.117 = 0.238$ нм близка к значению радиуса первой координационной сферы ($r_1 = 0.232$ нм). Ионы Yb^{2+} в структуре аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ находятся во второй координационной сфере атомов мышьяка и являются ближайшими соседями атомов серы. Об этом свидетельствует сумма радиусов первой координационной сферы и иона Yb^{2+} ($r_1 + r_{\text{Yb}} = 0.232 + 0.107 = 0.339$ нм), близкая к значению радиуса второй координационной сферы ($r_2 = 0.360$ нм). Из площади под первым и вторым координационными максимумами на КРПА аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ определены парциальные координационные числа в первой и второй координационных сферах атомов мышьяка в аморфном $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$: $n_{13} = 3$, $n_{23} = 3$, $n_{32} = 2$, $n_{31} = 4$, $n_{11} = n_{22} = n_{21} = n_{33} = 0$ (в индексах 1 — Yb, 2 — As, 3 — S). Согласно нашим данным, $n_{13} = 3$, т.е. около иона Yb^{2+} находится 3 атома серы. Для атомов серы найдено координационное число 6: $n_{32} + n_{31} = 6$ (2 атома As и 4 иона Yb^{2+}), а для атомов As координационное число равно 3 ($n_{23} = 3$). Полученное нами координационное число 6 для серы свидетельствует о том, что при переходе от кристаллического $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ к аморфному ближний порядок частично сохраняется. Структуры ближнего порядка данного соединения в аморфном и кристаллическом состояниях близки. Различие заключается в определенном разбросе длин связей между как одноименными, так и разноименными атомами.

Далее в работе приводятся результаты по исследованию кинетики кристаллизации и определению кинетических параметров кристаллизации аморфных слоев соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ ($x = 0.02$ ат%) толщиной 30 нм, полученных вакуумной конденсацией молекулярного пучка, как в обычных условиях, так и в условиях воздействия внешнего электрического поля на молекулярный пар.

Для установления кинетических параметров кристаллизации аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ был использован кинематический метод дифракции электронов [4]. Изотермические кинематические электронограммы получены от аморфных пленок при температурах $T = 523, 548, 573$ К. Интенсивности дифракционных линий кристаллического $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ определялись в зависимости от времени термической обработки пленок. Переход от значений интенсивности к количеству закристаллизовавшегося вещества осуществляли путем нормировки с учетом того, что в кинематическом приближении, в соответствии с [5], интенсивности рассеяния электронов пропорциональны объему рассеивающего вещества V_t . В исследованном интервале температур (рис. 4) были построены кинетические кривые кристаллизации аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$. Определены зависимости $\ln \ln[V_0/(V_0 - V_t)]$ от $\ln t$ (V_t — для объема вещества, претерпевшего превращение к моменту времени t , V_0 — начальный объем) для температур $T = 523, 548, 573$ К.

Для всех температур экспериментальные точки укладываются на прямые линии (рис. 5).

Сопоставление изотерм с аналитическим выражением кинетических кривых фазовых превращений $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$ (k — константа скорости реакции) показало, что лучшее совпадение имеет место при следующих значениях показателя степени: $m = 2.90, 3.05, 3.10$ для $T = 523, 548, 573$ К.

Пересечения прямых зависимости $\ln \ln [V_0/(V_0 - V_t)]$ от $\ln t$ с осью ординат дают значения $\ln k$ для указанных температур. На основе этих данных была построена зависимость $\ln k$ от обратной температуры $1/T$. По наклону линейной зависимости $\ln k$ от $1/T$ определена общая энергия активации кристаллизации: $E_{\text{tot}} = 112.4$ ккал/моль. Энергия активации зародышеобразования E_n , вычисленная по наклону прямой $1/\tau_0$ от $\ln t$ (где τ_0 — экспериментально наблюдаемое время начала кристаллизации), оказалась равной 34.2 ккал/моль. Энергия активации роста кристаллитов E_p , определенная из соотношения $E_p = (E_{\text{tot}} - E_n)/2$, равна 39.1 ккал/моль. Таким образом, прецизионными

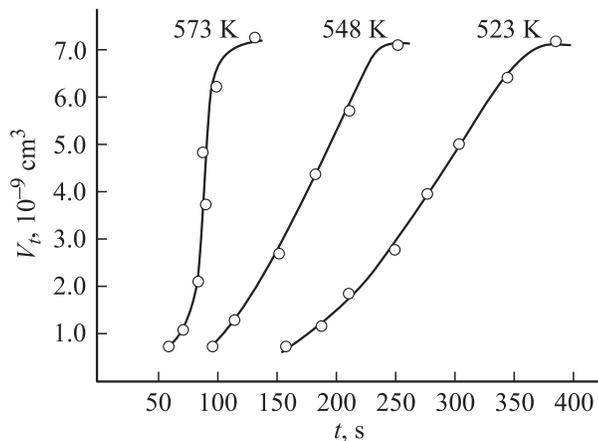


Рис. 4. Кинетические кривые кристаллизации аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$.

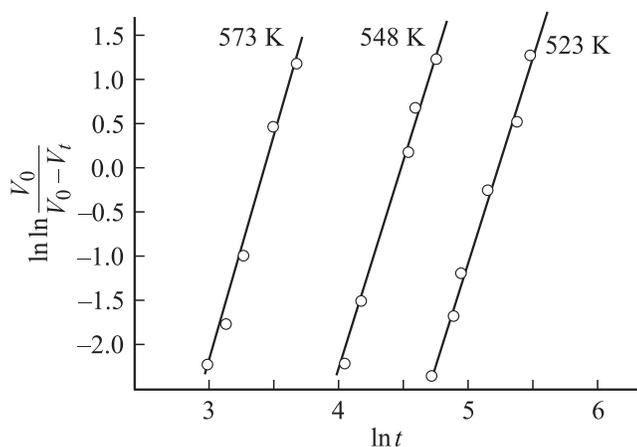


Рис. 5. Зависимость $\ln \ln [V_0/(V_0 - V_t)]$ от $\ln t$ для $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$.

экспериментальными исследованиями с применением метода кинематической электронографии установлено, что значения энергий активации кристаллизации аморфных пленок YbAs_4S_7 , легированных самарием, получаются несколько меньшими по сравнению с таковыми для пленок, свободных от примесей [6].

В данной работе также исследована кинетика кристаллизации аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$, полученных в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью $3000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

Напряженность электрического поля, $\text{В} \cdot \text{см}^{-1}$	m	E_{tot} , ккал/моль	E_p , ккал/моль	E_n , ккал/моль
0	3	112.4	39.1	34.2
3000	3	100.2	35.3	29.6

В таблице приведены результаты значений общей энергии активации кристаллизации, энергии активации зародышеобразования и роста кристаллитов в аморфных пленках $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$, полученных в обычных условиях и при воздействии электрического поля напряженностью $3000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Как видно из таблицы, значения энергии активации в поле уменьшаются в среднем на 10%.

В настоящее время не вызывает сомнения, что электрическое взаимодействие при конденсации играет существенную роль в формировании структуры пленки путем направленного воздействия на все стадии процесса, начиная от селекции паровой фазы и кончая влиянием на формирование структуры пленки. Зародышеобразование, согласно [7], происходит избирательно на точечных дефектах поверхности кристаллов, обладающих электрическим зарядом, т.е. являющихся электрически активными. Авторы [8] считают, что в поверхностных слоях NaCl могут существовать электрические поля напряженностью $10^5 - 10^6 \text{ В/м}$ [8]. Микрокристаллы (островки) подвержены термической активизированной или электрически стимулированной миграции. Поэтому вполне реальной является ситуация, когда микрокристаллы смещаются из положений зарождения, причем в последних может повторяться акт образования нового зародыша. При наложении электрического поля увеличивается миграция, и тем самым ускоряется процесс кристаллизации.

Влияние электрического поля, которое приводит к ускорению процесса кристаллизации и вызывает уменьшение активационных энергий, может быть объяснено его взаимодействием с электрически заряженными точечными дефектами или их скоплениями в пленках. Источниками зарядов при этом служат как потенциал ионных щелочно-галогидных кристаллов, используемых в наших экспериментах в качестве подложек, так и ионизированные атомы самих конденсированных веществ.

4. Заключение

Определены радиусы координационных сфер и парциальные координационные числа атомов в аморфных пленках $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$. При исследовании структуры ближнего порядка в аморфных пленках $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ наблюдаются различия в межатомных расстояниях, т.е. радиусы координационных сфер уменьшаются по сравнению с межатомными расстояниями в YbAs_4S_7 .

Показано, что, оказывая существенное влияние на процессы кристаллизации аморфных слоев, электрическое поле увеличивает скорость образования зародышей, скорость дальнейшего их роста и тем самым увеличивает скорость кристаллизации.

Список литературы

- [1] Т.М. Ильясов. Автореф. докт. дис. (Баку, 1992).
- [2] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (М., Высш. шк., 1980).
- [3] E.G. Efendiyev, E.Sh. Hajiyev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **163**, 29 (1993).
- [4] Р.Б. Шафизаде. *Фазообразование и кинетика фазовых превращений в тонких пленках $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$* (Баку, ЭЛМ, 1983).
- [5] Б.К. Вайнштейн. *Структурная электронография* (М., АН СССР, 1956).
- [6] Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мадададе. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 10, 96 (2007).
- [7] Г.И. Дистлер. В кн.: *Проблемы современной кристаллографии* (М., Наука, 1975) с. 197.
- [8] H. Bethge, K.W. Keller, E. Zieyler. *J. Cryst. Growth*, **34**, 184 (1968).

Редактор Л.В. Шаронова

Structure and crystallization kinetics of $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ amorphous thin films

E.Sh. Hajiyev, A.I. Madadzadeh, J.I. Ismayilov

Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Electron scattering intensity curve from amorphous $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ ($x = 0.02$ at.%) films has been obtained by electron diffraction method in dependence on the scattering angle. Atom radial distribution curve has been plotted and the radii of coordination spheres and coordination numbers have been determined. Kinetics parameters of phase transition are established at crystallization of $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ ($x = 0.02$ at.%) amorphous films obtained under usual condition and external electric fields.