

УДК 548. 74; 539,234

КристаллографияКИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $CuGa_5Se_8$

А.Ч. Мамедова, Н.К. Керимова, Д.И. Исмаилов

(Представлено академиком НАН Азербайджана Ч.О.Каджаром)

Методом кинематической электронографии, позволяющим производить непрерывную съемку объекта при различных условиях термообработки, исследованы процессы фазообразования и фазовых переходов в тонких слоях $CuGa_5Se_8$. Показано, как испарением синтезированного соединения, так и при термическом напылении двойных соединений составов Cu_2Se и Ga_2Se_3 в соотношении 1:5 образуются аморфные пленки. Установлены кинетические параметры кристаллизации аморфных пленок составов $CuGa_5Se_8$. Определены мерность роста кристалликов и значения энергий активаций зародышеобразования и дальнейшего их роста.

Ключевые слова: кинетика кристаллизации, аморфная пленка, нанотолщины

При исследовании фазовых равновесий в нанотолщинных пленках системы $Cu_2Se - Ga_2Se_3$ нами были установлены условия образования тройного соединения состава $CuGa_5Se_8$ в виде самостоятельной фазы [1]. Соединение $CuGa_5Se_8$, полученное путем напыления двойных соединений Cu_2Se и Ga_2Se_3 в соотношении 1:5, формировалось в аморфном состоянии. Степень вакуума и количество испаряемых Cu_2Se , Ga_2Se_3 составляли 10^{-5} Па и 3,4; 12,3 мг соответственно. Скорость осаждения пленок $\sim 0,2$ нм/сек.

Для получения равномерно распределенных на коллекторе соединений, предварительно выясняли закон распределения сублимированных вдоль подложек веществ: определяли концентрации соединений вдоль клиньев, образующиеся источниками испарения Cu_2Se и Ga_2Se_3 , расположенные на расстоянии 150 мм друг от друга при высоте 70 мм относительно подложек. Подложками служили свежесколотые монокристаллы NaCl. Подложки предварительно обезгаживались в вакууме при температуре 453 – 473 К в течение 2 часов. С целью исключения вероятности окисления и реиспарения образующихся пленок в процессе последующих их термообработок, исследуемые образцы капсулировались защитными слоями аморфного углерода, толщина кото-

рых составляла не более 5 нм. С учетом углеродных, суммарная толщина исследуемых пленок не превышала 50 нм.

Аморфные пленки, образующиеся в достаточно широкой области плоскости конденсации со значениями $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 27,42; 35,87; 55,08 \text{ нм}^{-1}$, кристаллизуются в гексагональной сингонии с периодами кристаллической решетки $a = 0,5483; c = 1,094 \text{ нм}$, согласующиеся с данными, приведенными в [2]. Для установления кинетических параметров кристаллизации были получены изотермические кинематические электронограммы при температурах 413 К, 428 К, 443 К. На кинематической электронограмме, приведенной на рис.1, полученные при 443 К диффузные линии, наблюдаемые сверху, относятся к аморфной фазе.

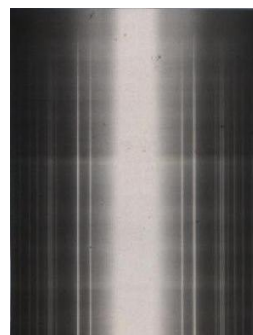


Рис.1. Кинематическая электронограмма в тонких пленках $CuGa_5Se_8$

В промежутке между аморфной и кристаллической фазой, наблюдается область со-

существования обеих фаз с постепенным усилением со временем дифракционных линий кристаллического CuGa_5Se_8 . Изучение дифракционных линий кристаллической фазы, возникающих в процессе отжига аморфных пленок, с последующим определением их интенсивностей, изменяющихся со временем позволяет судить о количестве закристаллизовавшейся фазы и дает возможность определить кинетические параметры кристаллизации. Согласно [3], интенсивности дифракционных линий I_{hkl} , установленные для определенных промежутков времени, связаны с облучаемым объемом вещества соотношением.

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

В приближении $I_{hkl} \sim V$ можно установить как закономерности кристаллизации аморфных пленок, так и переходов из одной кристаллической модификации в другую.

При получении кинематических электрограмм методом протяжки фотоластинки с применением непрерывной регистрации дифракционной картины, записывались интенсивности линий $(12\bar{3}0)$, $(22\bar{4}0)$, $(32\bar{5}1)$ и $(40\bar{4}0)$, поскольку аморфная фаза на них заметно не влияла, и они не перекрываются близлежащими линиями кристалла. Изотермы кристаллизации аморфных пленок CuGa_5Se_8 , приведенные на рис.2, были построены путем нормировки и перехода от значений интенсивностей к объему закристаллизовавшегося вещества.

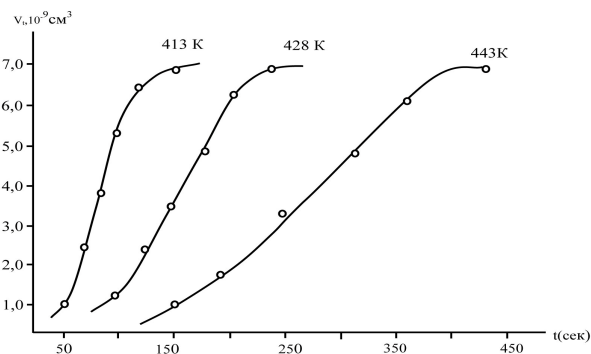


Рис.2. Кинетические кривые кристаллизации аморфного CuGa_5Se_8

Сопоставление этих изотерм с аналитическим выражением, установленным Аврами-

Колмогоровым для кинетических кривых фазовых превращений показывает, что лучшее совпадение имеет место при $m \approx 4$.

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

Здесь V_o – объем аморфной фазы в начале процесса ее кристаллизации, V_t – объем закристаллизовавшейся части вещества в момент времени t , $k = 0,8\omega_3(k_s c)^2$, где ω_3 – скорость возникновения зародышей объема, c – линейная скорость роста кристалликов, k_s – коэффициент формы.

Поскольку ω_3 и c – подчиняются уравнениям Аррениуса, получим

$$\ln k = A - \frac{1}{RT} (E_3 + 3E_p), \quad (3)$$

т.е. общая энергия активации процесса кристаллизации состоит из двух слагаемых: $E_{общ.} = E_3 + 3E_p$, где E_3 – энергия активации зародышеобразования, E_p – энергия активации дальнейшего роста кристалликов.

Из кинетических кривых кристаллизации для k получены следующие значения:

T, K	413 K;	428 K;	443 K
$\ln k$	- 17,7;	- 15,3;	- 12,2

График зависимости $\ln k$ от обратной температуры $(1/T)$ линейный, откуда для $E_{общ.}$ получается значение 125 ккал/моль. Определяя скорость кристаллизации по тангенсу угла наклона касательной к кинетическим кривым, из зависимости $\ln v$ от $1/T$ установлено значение энергии активации, равной 27 ккал/моль. Значение E_3 , вычисленное из зависимости $1/\tau_o$ от $1/T$, где τ_o – время инкубации, оказалось равным 27 ккал/моль, что соответствует энергии активации зародышеобразования. Значение энергии активации роста кристалликов E_p , установленное из соотношения $E_{общ.} = E_3 + 3E_p$, равно 32,6 Ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедова А. Ч., Керимова Н.К., Нуриева А. М., Исмаилов Д.И. Твердые растворы в нанотолщинных пленках системы $Cu_2Se - Ga_2Se_3 - In_2Se_3$ // 7-я Международная научная – техническая конференция «Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе». Баку- Сумгаит, 27-29 ноября 2013, с. 147-152

2. L.Duran, S.M. Wasim, C.A. Durante Rincon, et al. Growth, structural characterization, and optical band gap of $Cu (In_{1-x}Ga_x)_5Se_8$ alloys //Phys.stat.sol. 2003, V.199, № 2, 220-226.

3. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М.: АН СССР, 1956, 313с.

Институт физики НАН Азербайджана

CuGa₅Se₈ AMORF TƏBƏQƏLƏRİNİN KRİSTALLAŞMA KİNETİKASI

A.Ç.Məmmədova, N.K. Kərimova, C. İ. İsmayilov

Termiki işlənmələrinin müxtəlif şəraitlərində nümunələrin fasiləsiz qeyd edilməsinə imkan verən kinematik elektroqrafiya üsulu ilə $CuGa_5Se_8$ nazik təbəqələrində fazaəmələgəlmə və faza çevrilmələri prosesi tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş birləşmənin, həmçinin 1:5 nisbətində götürülmüş Cu_2Se və Ga_2Se_3 tərkibli ikiqat birləşmələrin buxarlandırılması zamanı amorf təbəqələr yaranır. $CuGa_5Se_8$ tərkibli amorf təbəqələrin kristallaşmalarının kinetik parametrləri təyin olunmuşdur. Kristalların rüşeym halında yaranmaları və onların sonrakı böyümələri üçün tələb edilən əlavə enerji – aktivasiya enerjilərinin qiymətləri müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: *kristallaşma kinetikasi, amorf təbəqə, nanoqalınlıq*

KINETICS OF $CuGa_5Se_8$ AMORPHOUS FILM CRYSTALLIZATION

A. Ch. Mamedova, N.K. Kerimova, D. I. Ismayilov

By method of kinematic the processes of phase formation and phase transitions in $CuGa_5Se_8$ thin films enable to conduct continuous photography of object under the different conditions of thermal have been investigated treatment. It is shown that obtained films by both evaporation of synthesized compound and thermal deposition of double compounds of Cu_2Se and Ga_2Se_3 compositions in a 1:5 ratio have formed amorphous films. There have been established kinetic parameters of $CuGa_5Se_8$ composition amorphous films crystallization. Dimension of chip growth and values of nucleus formation activation energy and their further growth have been determined.

Keywords: *crystallization kinetics, amorphous film, nano-thickness*