

ELEKTRONOQRAFIYA METODU İLƏ $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ BİRLƏŞMƏSİNİN NANOQALINLIQLI AMORF TƏBƏQƏLƏRİNDƏ YAXIN NİZAM QURULUŞU VƏ KRİSTALLAŞMA KİNETİKASININ TƏDQIQI

E.Ş. HACIYEV

*Azərbaycan MEA H.B. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ-1143, H. Cavid küç., 33, Bakı*

Elektronoqrafiya metodu ilə $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ ($x=0,02$ at.%) nanoqalınlıqlı amorf nazik təbəqələrin quruluşu öyrənilmişdir. Adi şəraitdə və elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış amorf təbəqələrin kristallaşma kinetikasi tədqiq edilmişdir.

Müasir dövrdə ölçüləri onlarla nanometr tərtibdə olan nazik təbəqələr yarımkeçiricilər, opto və kvant elektronikasında geniş tətbiq olunur. Nanoqalınlıqlı nazik təbəqələrin əsasında hazırlanan cihazların parametrləri bu təbəqələrin alınma texnologiyasının mükəmməlliyi ilə səciyyələnir. Tələb olunan və təkrarlana bilən stabil xassələrə malik nanoölçülü nazik təbəqələrin alınma texnologiyasının elmi əsaslarını yaratmaq üçün bu təbəqələrdə baş verən fazaəmələgəlmə və faza çevrilmələri proseslərinin, həmin təbəqələrdə yaranan birləşmələrin quruluşunun tədqiqi vacibdir.

Təqdim olunan işdə $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsinin nanoqalınlıqlı amorf təbəqələrində yaxın nizam quruluşu və amorf təbəqələrin kristallaşması zamanı baş verən faza keçidləri öyrənilmişdir.

$\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsinin nazik amorf təbəqələri volfram-reniyum ərintisindən hazırlanmış xüsusi sobadan $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ ($x=0,02$ at.%) monokristallarının yüksək va-

kuumda ($\sim 10^{-5}$ Pa) termiki usulla buxarlandıraraq otaq temperaturunda yerləşən NaCl, KCl və amorf selluloid altlıqları üzərinə çökdürməklə alınmışdır [1]. Alınmış $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsinin ~ 30 nm qalınlıqlı nazik təbəqələrinin strukturu sürətli elektronların difraksiyası metodu ilə ($U_{\text{siir.}}=75\text{ kV}$) tədqiq edilmişdir. Kənar bucaqlardan səpilən elektronların intensivliyini qeyd etməyə imkan verən fırlanan sektor metodunu tətbiq etməklə səpilmə bucağının $S=120\text{ nm}^{-1}$ qiymətinə qədər intensivlik əyrisi alınmışdır. Yüksək enerjili elektronların səpilmə intensivliyində S -in aşağıdakı qiymətlərinə uyğun 7 maksimum müşahidə olunur: $S_1=11,0$; $S_2=22,0$; $S_3=37,0$; $S_4=58,0$; $S_5=73,0$; $S_6=92,0$; $S_7=113,0\text{ nm}^{-1}$.

Nanoqalınlıqlı amorf təbəqələrin struktur parametrlərini təyin etmək üçün atomların radial paylanma metodundan istifadə olunmuşdur. Atomların radial paylanma əyrisini (ARPƏ) qurmaq üçün aşağıdakı məlum formuladan istifadə edilmişdir [2].

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

burada, $\rho_{ij}(r)$ – j -tip atomların i -tip atomu ətrafında atom sıxlığının radial paylanma funksiyası, α – normallaşdırma əmsalı, $\alpha(s)$ -struktur faktoru, $s=4\pi \sin \theta / \lambda$ (θ -səpilmə bucağıdır), “ c ” əmsalları tədqiq olunan birləşmənin kimyəvi formulunda olan atomların nisbi miqdarıdır, “ k ” – hər bir kimyəvi elementin atomlarının səpilmə qabiliyyətidir. İtterbiyum, arsen, kükürd atomlarının səpilmə qabiliyyəti üçün $K_{\text{Yb}}=1,768$, $K_{\text{As}}=0,958$, $K_{\text{S}}=0,541$ qiymətləri hesablanmışdır. Tədqiq olunan amorf təbəqələrin ρ_o orta atom sıxlığı (2) formulası ilə hesablanmış və $0,423\text{ nm}^{-3}$ -dir.

$$\rho_o = \frac{\rho N_A}{\sum_i c_i A_i} \quad (2)$$

ρ – kristal maddənin sıxlığı (q/sm^3), A_i – atom kütləsi, N_A – Avogadro ədədidir ($6 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$).

İntensivliyin nisbi qiymətlərindən mütləq qiymətlərinə keçmək üçün normallaşdırma əmsalı hesablanmış və $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsi üçün $\alpha=0,123$ -ə bərabərdir. İntensivliyin eksperimental qiymətlərini və yuxarıdakıları (1)-də nəzərə alaraq ARPƏ – si qurulmuşdur (şək.1).

ARPƏ-dən birinci və ikinci koordinasiya sferalarının radiusları təyin olunmuşdur. Birinci koordinasiya sferasının radiusu $0,228\text{ nm}$ -ə, ikinci koordinasiya sferasının radiusu isə $0,350\text{ nm}$ -ə bərabərdir. ARPƏ-dəki birinci maksimum As – S

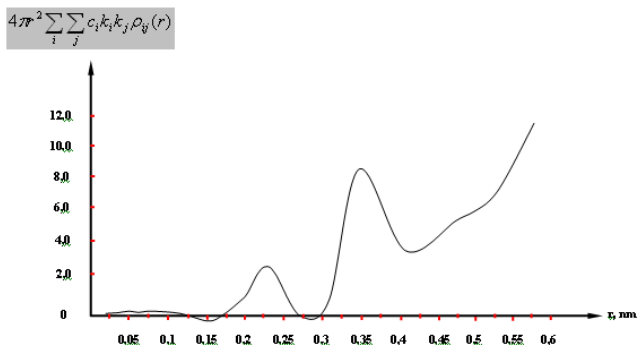
atomları arasındakı məsafəni əks etdirir. Bu ondan irəli gəlir ki, As və S atomlarının kovalent radiuslarının cəmi $r_{\text{As}}^{\text{kov}} + r_{\text{S}}^{\text{kov}} = 0,121\text{ nm} + 0,117\text{ nm} = 0,238\text{ nm}$, birinci koordinasiya sferasının radiusuna yaxındır. İzolə olunmuş birinci maksimuma uyğun orta məsafə, bu məsafədə yerləşən atomların kovalent rabitə ilə bir-biri ilə bağlı olduğunu göstərir. Yb^{2+} ionları ikinci koordinasiya sferasında yerləşir və kükürd atomlarının yaxın ətrafındadır. Birinci koordinasiya sferasının radiusu və Yb^{2+} ion radiusunun cəminin ($r_{\text{I}} + r_{\text{Yb}} = 0,228 + 0,107 = 0,335\text{ nm}$), ikinci koordinasiya sferasının radiusuna ($r_2 = 0,350\text{ nm}$) yaxın olması buna sübutdur. $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsində parsial koordinasiya ədədləri aşağıdakı formula ilə hesablanmışdır.

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_i k_i k_j n_{ij} = Q \quad (3)$$

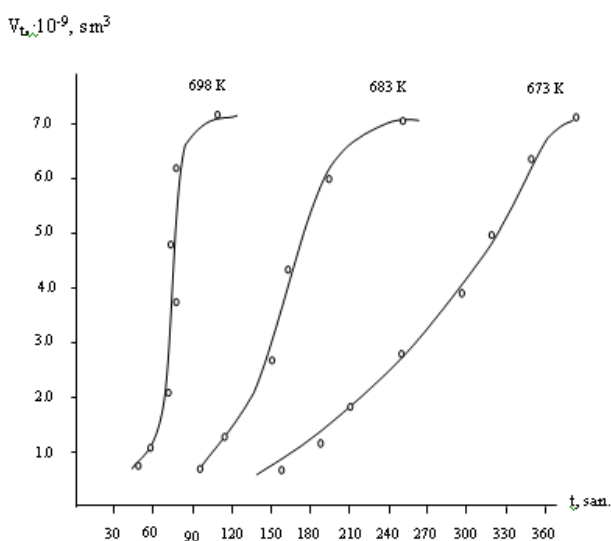
burada, n_{ij} – “ i ” tip atom ətrafında yerləşən “ j ” tip atomların sayıdır: ($i=1 \div 3$; $j=1 \div 3$).

ARPƏ-də birinci və ikinci maksimumlara uyğun sahələri hesablamaqla $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsinin nazik amorf təbəqəsində koordinasiya ədədləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, arsen və kükürd atomları yaxın qonşu atomlardır, Yb ionları isə arsen atomlarının II koordinasiya sferasında yerləşir və 3 kükürd atomu ilə əhatə olunur.

Bu işdə həmçinin adi və xarici elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış amorf təbəqələrin kristallaşması zamanı faza çevrilmələri prosesi də öyrənilmişdir.



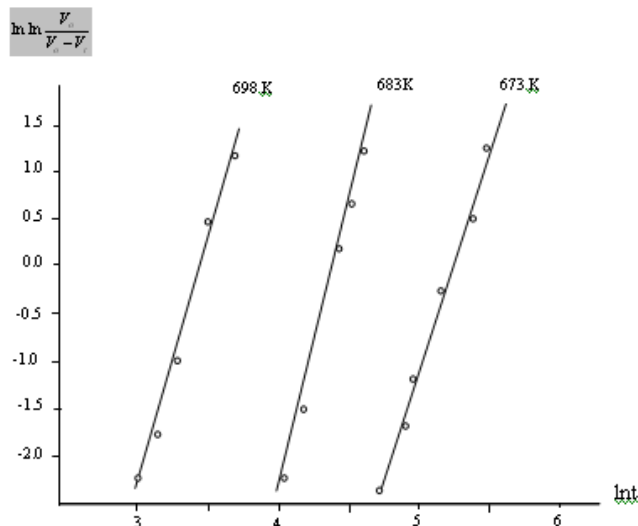
Şəkil 1. $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsi üçün atomların radial paylanma əyrisi.



Şəkil 2. $\text{Ib}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ amorf təbəqələrində kristallaşma kinetikasının izotermik əyriləri

Xarici təsir olmadıqda və sabit intensivliyi 3000V/sm olan elektrik sahəsində alınan $\text{Ib}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ amorf təbəqələrinin kristallaşma kinetikasi prosesini tədqiq etmək üçün, 673–698K temperatur intervalında kristallaşan təbəqələrdən kinematik elektronogramlar əsasında kristallaşma kinetikasının izotermik əyriləri tədqiq olunan temperatur intervalında qurulmuşdur (şəkil 2.). $\ln \ln(V_0/(V_0 - V))$ -nin $\ln t$ -dən asılılıqları 673K, 683 K, 698 K temperaturlarında kristallaşan amorf təbəqələr üçün hesablanmışdır (şəkil 3). Müxtəlif temperaturlar

üçün alınan eksperimental nöqtələrin bir düz xətt üzrə yerləşməsi onu göstərir ki, termik işləmə zamanı faza çevrilmələrinin kinetikasi Avrami – Kolmoqorovun qanunauyğunluğuna tabe olub, $V_t = V_0[1 - (\exp(-kt^m))]$ analitik tənliyi ilə təsvir olunur. Bu tənlikdə m -in qiymətləri üçün aşağıdakılar tapılmışdır. $m=4,05$ $T=698\text{K}$; $m=3,98$ $T=683\text{K}$; $m=3,92$ $T=673\text{K}$. Alınan qiymətlər kristalliklərin üçölçülü böyüməsini göstərir.



Şəkil 3. $\ln \ln(V_0/(V_0 - V))$ -nin $\ln t$ -dən asılılığı.

Kristallaşma prosesinin ümumi ($E_{üm}$), rüşeymlərin əmələ gəlməsinin (E_r) və rüşeymlərin böyüməsinin (E_b) aktivləşmə enerjiləri hesablanmışdır: $E_{üm}=124,6\text{ kkal/mol}$, $E_r=36,4\text{ kkal/mol}$, $E_b=29,4\text{ kkal/mol}$.

Sabit intensivliyi 3000V/sm olan elektrik sahəsinin təsiri altında alınan amorf təbəqələrin kristallaşma prosesi anoloji metodla öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış amorf təbəqələrin kristallaşmalarının aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri adi şəraitdə alınmış amorf təbəqələrin aktivləşmə enerjilərinin uyğun qiymətlərindən kiçikdir. Bu elektrik sahəsinin buxar fazasında olan ionlaşmış atomlara və altlıqda mövcud olan elektriklə yüklənmiş nöqtəvi defektlərə təsiri ilə izah olunur. Belə ki, altlıqda yaranan kristalliklər termiki və elektriki stimullaşan miqrasiyaya məruzdurlar. Elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində bu miqrasiya prosesi güclənir, rüşeymlərin əmələgəlmə və sonrakı böyümələrinin sürəti artır.

Cədvəldə adi şəraitdə və elektrik sahəsinin təsiri altında alınan amorf nazik təbəqələrin aktivləşmə enerjilərinin uyğun qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl

$\text{Ib}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ amorf təbəqələrin kristallaşmasının kinetik parametrləri				
Birləşmə	Elek. sahəsinin gərginliyi V/sm	$E_{üm}$ kkal/mol	E_r kkal/mol	E_b kkal/mol
$\text{Ib}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$	$U=0$	124,6	36,4	29,4
	$U=3000$	112,2	32,7	26,5

[1] E.Ş.Hacıev, A.İ.Mədədzadə, C.İ. İsmayilov. Vakuumdə çökdürmə üsulu ilə alınmış $\text{Ib}_{1-x}\text{Sm}_x$ və As_2S_3 nazik təbəqələrinin qarşılıqlı təsiri. Fizika, c.XIV, №2, 2008, s.56-58.

[2] A.F. Skrişevski. Strukturniy analiz cidkostey i amorfnyx tel. M.: Vısşaa şkola, 1980. S. 328.

E.S. HACIYEV

Э.Ш. Гаджиев

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АМОРФНЫХ
НАНОТОЛЩИННЫХ ПЛЕНКАХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

Методом электронографии исследована структура и кинетика кристаллизации аморфных нанотолщинных пленок соединений $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ ($x=0,02$ ат.%) полученных как в обычных условиях, так и в условиях воздействия внешнего электрического поля.

E.Sh. Hajiyev

**INVESTIGATION OF STRUCTURE AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ OF
AMORPHOUS NANOTHICKNESS FILMS BY ELECTRONOGRAPHY METHOD**

The structure and crystallization kinetics of $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_9$ ($x=0,02$ at.%) amorphous nanothickness films obtained under usual condition and external electric fields is investigated by electronography method.

Received: 03.02.09