

05.3

Спонтанная взрывная кристаллизация и фазообразование в наноразмерной гетероструктуре селен/индий

© В.Я. Когай, А.В. Вахрушев

Институт механики УрО РАН, Ижевск

E-mail: vkogai@udman.ru

Поступило в Редакцию 13 июня 2013 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований спонтанной взрывной кристаллизации (СВК) в наноразмерной гетероструктуре Se/In. Показано, что в ней спонтанная взрывная кристаллизация возникает в широком интервале толщин пленок Se 70–280 nm и протекает в узком временном интервале 1.7–3.5 s. Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок Se и In в продуктах реакции после СВК образуются гексагональный InSe с параметрами кристаллической решетки $a = 4.05 \text{ \AA}$, $c = 16.93 \text{ \AA}$, а также гексагональный Se ($a = 4.3662 \text{ \AA}$, $c = 4.9536 \text{ \AA}$).

Для спонтанной взрывной кристаллизации (СВК) аморфных веществ характерны интенсивное зарождение кристаллов, возникновение горячих областей и экстремально высокие скорости распространения автоволн кристаллизации [1,2]. СВК наблюдалась в аморфном ультрадисперсном порошке германия с небольшой добавкой кристаллической фазы, а также в аморфных слоях стеклообразного льда, дихлорэтана, хлороформа [3].

Важным параметром СВК является критическая толщина аморфных пленок. В процессе конденсации аморфного слоя, когда его толщина превышает критическое значение, происходит потеря устойчивости пленки относительно взрывной кристаллизации. Критическая толщина была найдена в аморфных пленках Sb [4], Fe, V [5], а также в других металлах и сплавах [6]. СВК возникала в наноразмерной двухслойной пленке Se/Cu. Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что решающим фактором для возникновения СВК в наноразмерной двухслойной пленке Se/Cu было образование сетки микротрещин в пленке Se. Сетка микротрещин являлась эффективным каналом для релаксации накопленной энергии упругих напряжений в

пленке Se. Релаксация этой энергии приводила к ускорению процесса кристаллизации и переводила ее во взрывной режим [7].

В данной работе исследуются кинетика СВК и фазовые превращения в наноразмерной гетероструктуре Se/In.

Кинетику СВК в наноразмерной гетероструктуре Se/In изучали с помощью разработанного нами оригинального устройства сопряжения электронной платы L-1250 фирмы L-Card с вакуумной установкой для получения тонких пленок. Изготовленная система позволяет проводить *in situ* исследования взрывных твердофазных превращений в пленочных структурах металл/полупроводник.

Взрывные химические превращения, протекающие на границе Se/In, приводили к изменению электрического сопротивления гетерослоя Se/In. Электрическое сопротивление преобразовывалось в напряжение и регистрировалось электронной платой L-1250. Ввод данных в плату L-1250 осуществляли через контактные площадки одновременно с включением испарителя In. Контактные площадки были предварительно сформированы на стеклянной подложке по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au. В межэлектродный зазор размером 0.5×1.0 mm через другую маску попеременно осаждали слой Se и In. Более подробно методика по изучению кинетики спонтанной взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке металл/полупроводник описана нами в работе [8].

Наноразмерную гетероструктуру Se/In формировали в едином вакуумном цикле методом термического испарения. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10^{-3} Р и 300 К соответственно. Для определения толщины пленок Se и In использовали эллипсометрический метод. Идентификацию образующихся фаз проводили на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (CuK_α -излучение). Обработку данных рентгеновской дифракции осуществляли с помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA.

На рис. 1 представлены кинетические кривые СВК в наноразмерной гетероструктуре Se/In при различной толщине пленки Se. Из рис. 1 видно, что процесс СВК, возникающий в наноразмерной гетероструктуре Se/In, приводит к скачкообразному изменению электрического напряжения с 4.82 до 0.65 V. Толщина пленки In во всех образцах была одинаковой и составляла 20 nm. При изменении толщины пленки Se от 70 до 280 nm СВК возникала в узком временном интервале от 1.7 до 3.5 s (рис. 1).

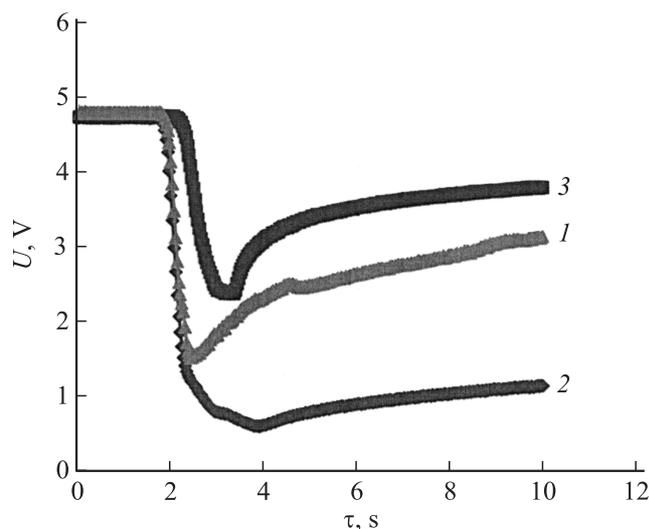


Рис. 1. Кинетические кривые СВК в наноразмерной гетероструктуре Se/In при различной толщине пленки селена: 1 — Se(70 nm)/In(20 nm); 2 — Se(140 nm)/In(20 nm); 3 — Se(280 nm)/In(20 nm).

Исходная пленка Se, сформированная на стеклянной подложке, была аморфной. Так как температура испарения In 950°C значительно выше, чем температура плавления Se 217°C , то при осаждении In на слой Se на ее границе возможно появление жидкой прослойки. Образование жидкой прослойки способствует резкому увеличению частоты зарождения центров кристаллизации InSe и ускоренному протеканию СВК в узком временном интервале.

Дифракционная картина образцов Se(70 nm)/In(20 nm), Se(140 nm)/In(20 nm) и Se(280 nm)/In(20 nm) после СВК содержит отражения от гексагональной фазы InSe с ориентациями (013), (014), (028). Параметры кристаллической решетки InSe составляют $a = 4.05 \text{ \AA}$, $c = 16.93 \text{ \AA}$ (рис. 2, кривые 1, 2, 3).

Известно, что при получении нано- и поликристаллических материалов в сильно неравновесных условиях границы зерен содержат не только неравновесные зернограничные дислокации, но также и зернограничные дисклинации [9,10].

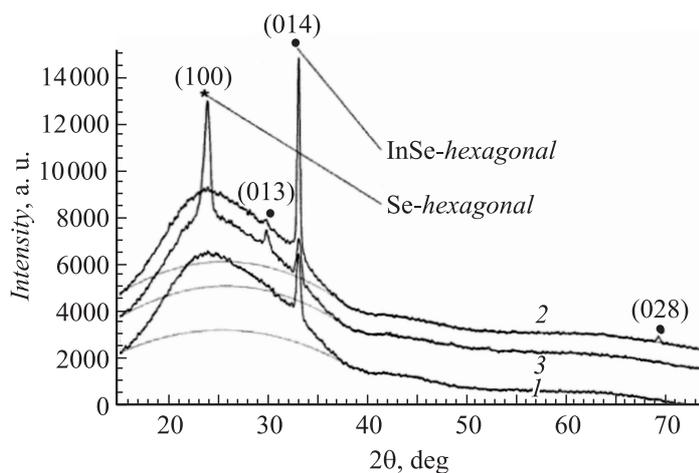


Рис. 2. Дифрактограммы наноразмерной гетероструктуры Se/In на стеклянной подложке после СВК при различной толщине пленки селена: 1 — Se(70 nm)/In(20 nm); 2 — Se(140 nm)/In(20 nm); 3 — Se(280 nm)/In(20 nm).

Нанокристаллические пленки InSe, полученные при СВК, по видимому, также содержат высокие концентрации неравновесных границ зерен и зернограницных дефектов (дислокации и дисклинации). Возрастание электрического напряжения с течением времени в наноразмерной гетероструктуре Se/In после СВК обусловлено, с одной стороны, исчезновением неравновесных зернограницных дислокаций и дисклинаций за счет взаимной аннигиляции и ухода на свободные поверхности образца, с другой стороны — уменьшением температуры пленочной системы (рис. 1, кривые 1, 2, 3). Во многих экспериментальных исследованиях по взрывной кристаллизации существенную роль играли тепловые условия на фронте взрывной кристаллизации. Выделяющееся на фронте кристаллизации тепло фазового превращения приводило не только к ускорению кристаллизации, но и к резкому увеличению частоты зарождения центров кристаллизации [11,12].

Процесс зарождения и роста кристаллических фаз InSe при СВК также сопровождается выделением скрытой теплоты фазового превращения. Интенсивное выделение скрытой теплоты фазового превращения приводит к значительному увеличению температуры фронта

кристаллизации InSe и инициированию кристаллизации избыточного аморфного Se в образце Se(280 nm)/In(20 nm). Дифракционная картина образца Se(280 nm)/In(20 nm) содержит отражения от гексагональной фазы InSe, а также от гексагональной фазы Se с преимущественной ориентацией (100). Параметры кристаллической решетки гексагонального Se составляют $a = 4.3662 \text{ \AA}$, $c = 4.9536 \text{ \AA}$ (рис. 2, кривая 3).

Таким образом, экспериментально показано, что в наноразмерной гетероструктуре Se/In СВК возникает в широком интервале толщин пленок Se 70–280 nm и протекает в узком временном интервале 1.7–3.5 s. Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок Se и In в продуктах реакции после СВК образуются различные кристаллические фазы: гексагональный InSe с параметрами кристаллической решетки $a = 4.05 \text{ \AA}$, $c = 16.93 \text{ \AA}$, а также гексагональный Se ($a = 4.3662 \text{ \AA}$, $c = 4.9536 \text{ \AA}$).

Список литературы

- [1] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
- [2] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. С. 311–338.
- [3] Коверда В.П., Скрипов В.П. // Расплавы. 1987. Т. 1. № 4. С. 3–27.
- [4] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.
- [5] Suits J.C. // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 588.
- [6] Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И. // УФЖ. 1976. Т. 21. № 6. С. 883–903.
- [7] Когай В.Я., Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. N 9. С. 514–517.
- [8] Когай В.Я., Александрович А.Н. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 4. С. 633–635.
- [9] Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // Mater. Phys. Mech. 2009. V. 8. N 2. P. 108–148.
- [10] Romanov A.E., Kolesnikova A.L. // Progr. Mater. Sci. 2009. V. 54. N 6. P. 740–769.
- [11] Шкловский В.А. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. В. 2. С. 536–547.
- [12] Коверда В.П., Скрипов В.П. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 1. С. 185–187.