

06.4; 06.5; 08.1

Взрывная кристаллизация, возникающая в процессе формирования наноразмерной пленочной структуры Se/Ag

© В.Я. Когай

Институт механики УрО РАН, Ижевск
E-mail: vkogai@udman.ru

Поступило в Редакцию 21 марта 2014 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований взрывной кристаллизации, возникающей в процессе формирования наноразмерной пленочной структуры Se/Ag. Показано, что взрывная кристаллизация возникает в широком интервале толщин пленок Se 70–280 nm и протекает в узком временном интервале 2.00–4.52 s. Кооперативное действие тепловой энергии фазового превращения Ag_2Se и энергии упругих напряжений аморфной пленки Se приводит к развитию взрывной кристаллизации. Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок Se и Ag в продуктах реакции после взрывной кристаллизации образуются орторомбический Ag_2Se с параметрами кристаллической решетки $a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$ и гексагональный Se ($a = 4.3552 \text{ \AA}$, $c = 4.9495 \text{ \AA}$).

В последние годы взрывная кристаллизация (ВК), возникающая в аморфных пленках, интенсивно изучается как экспериментально, так и теоретически [1–6]. Инициировать ВК в аморфных пленках можно механическим ударом [7], термическим нагревом [8], импульсом лазерного излучения [9], электронным пучком [10], импульсом ксеноновой лампы [11]. ВК может возникать самопроизвольно (спонтанно) в процессе конденсации аморфной пленки при достижении критической толщины. Критическая толщина была найдена для аморфных пленок Sb [12,13], Fe, V [14]. Спонтанная взрывная кристаллизация наблюдалась нами в наноразмерной пленочной структуре Se/Cu [15] и Se/In [16].

Устойчивость аморфной пленки по отношению к кристаллизации определяется частотой образования зародышевых кристаллов и скоро-

стью их роста. О важной роли нестационарного зародышеобразования при спонтанной кристаллизации сообщалось в работе [17].

В данной работе исследуется явление ВК, возникающее в процессе формирования наноразмерной пленочной структуры Se/Ag. Кинетику ВК в наноразмерной пленочной структуре Se/Ag 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 взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре полупроводник/металл. Электронная плата L-1250 является быстродействующим устройством для ввода–вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в персональных IBM — совместимых компьютерах.

Взрывные химические превращения, протекающие на границе Se/Ag, приводили к изменению электрического сопротивления гетерослоя Se/Ag. Электрическое сопротивление преобразовывалось в напряжение и регистрировалось электронной платой L-1250. Ввод данных в плату L-1250 осуществляли через контактные площадки. Контактные площадки были сформированы на стеклянной подложке по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au. В межэлектродный зазор с размером 0.5×1.0 mm через другую маску попеременно осаждали слои Se и Ag.

Формирование наноразмерной пленочной структуры Se/Ag осуществляли методом вакуумного термического испарения. Испарение навесок исходных компонентов Se и Ag производили из танталового и молибденового испарителей. Навески взвешивались на электронных весах ВЛР-200 с точностью 0.01 mg. Пленки осаждались при одних и тех же технологических режимах, что позволило получать образцы с воспроизводимой толщиной.

Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10^{-3} Pa и 300 K соответственно. Для определения толщины пленок Se и Ag 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.

Вначале с помощью электронной платы L-1250 изучали кинетику роста однокомпонентных пленок Se и Ag, а затем пленочной структуры

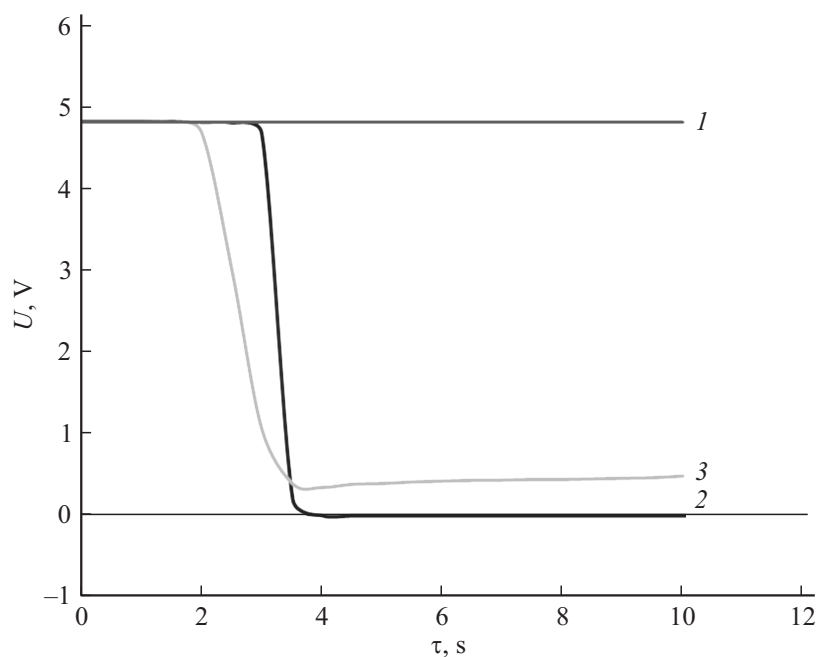


Рис. 1. Кинетические кривые изменения электрического напряжения в межэлектродном зазоре при конденсации пленок: 1 — однокомпонентного Se(280 nm); 2 — однокомпонентного Ag(30 nm); 3 — структуры Se(280 nm)/Ag(30 nm).

Se/Ag. Исходная пленка Se толщиной 280 nm, полученная на стеклянной подложке, была аморфной. Из-за высокого электрического сопротивления пленки Se (больше $1 \text{ G}\Omega$) изменения электрического напряжения в межэлектродном зазоре контактных площадок не наблюдали, поэтому кинетическая кривая роста однокомпонентной пленки Se при $U = 4.83 \text{ V}$ представляет собой прямую горизонтальную линию (рис. 1, кривая 1).

При осаждении пленки Ag толщиной 30 nm в межэлектродный зазор контактных площадок изменение электрического напряжения происходит через 2.52 s после одновременного включения испарителя Ag и электронной платы L-1250 (рис. 1, кривая 2).

Формирование пленочной структуры $\text{Se}(280 \text{ nm})/\text{Ag}(30 \text{ nm})$ осуществляли в едином вакуумном цикле и при тех же технологических режимах, при которых были получены однокомпонентные пленки Se и Ag. Обнаружено, что при формировании пленочной структуры $\text{Se}(280 \text{ nm})/\text{Ag}(30 \text{ nm})$ изменение электрического напряжения в межэлектродном зазоре контактных площадок происходит раньше на 1 с, чем при осаждении однокомпонентного Ag (рис. 1, кривая 2, 3). Это связано с тем, что уже первые потоки молекул и атомов испаряемого Ag, осаждаясь на слой Se, приводят к инициированию процесса ВК. Так как температура испарения Ag 1130°C значительно выше, чем температура плавления Se 217°C , то при осаждении Ag на слой Se на границе между слоями возможно появление жидкой прослойки. Образование жидкой прослойки резко увеличивает химическое взаимодействие между Ag и Se. Это приводит к интенсивному росту зародышевых кристаллов Ag_2Se и значительному выделению скрытой энергии в виде теплоты фазового превращения. Выделяющееся на фронте кристаллизации тепло фазового превращения приводит к значительному росту температуры фронта кристаллизации Ag_2Se и ускорению процесса кристаллизации. Орторомбическая фаза Ag_2Se с параметрами кристаллической решетки $a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$ проявлялась на дифрактограммах образцов $\text{Se}(70 \text{ nm})/\text{Ag}(30 \text{ nm})$, $\text{Se}(140 \text{ nm})/\text{Ag}(30 \text{ nm})$ и $\text{Se}(280 \text{ nm})/\text{Ag}(30 \text{ nm})$ (рис. 2, кривая 1, 2, 3).

Авторами [13] с помощью инфракрасного детектора было изучено тепловыделение в процессе ВК аморфного германия при комнатной температуре и обнаружено, что температура фронта кристаллизации на 500 К превышает исходную температуру образца.

Условия самоускорения фронта кристаллизации при отсутствии механических напряжений в результате тепловой неустойчивости подробно изучены в работе [18]. В работе [19] предложен механизм воздействия кристаллизационного тепла на ускорение движения фронта ВК.

Кинетическая кривая взрывной кристаллизации, возникающая в процессе формирования наноразмерной пленочной структуры $\text{Se}(280 \text{ nm})/\text{Ag}(30 \text{ nm})$, имеет вид ступеньки с резким спадом напряжения с 4.83 до 0.40 V (рис. 1, кривая 3).

Интенсивное зарождение новых центров кристаллизации Ag_2Se на границе раздела Se/Ag приводит не только к выделению скрытой энергии в виде теплоты фазового превращения, но и к возрастанию энергии упругих напряжений в пленке Se. Центры кристаллизации Ag_2Se имеют

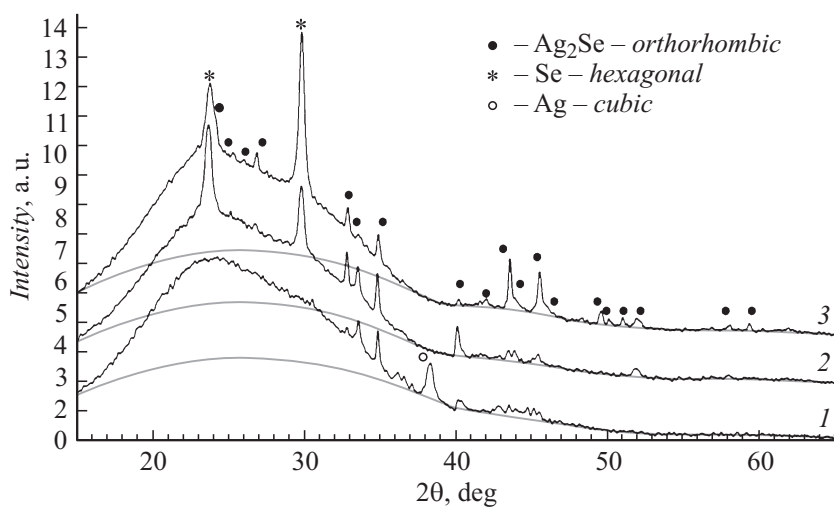


Рис. 2. Дифрактограммы наноразмерной пленочной структуры Se/Ag на стеклянной подложке после взрывной кристаллизации при различной толщине пленки селена: 1 — Se(70 nm)/Ag(30 nm); 2 — Se(140 nm)/Ag(30 nm); 3 — Se(280 nm)/Ag(30 nm).

больший молярный объем $35.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ по сравнению с исходными компонентами (для Ag — $10.27 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Se — $16.32 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [20], что приводит к возрастанию энергии упругих напряжений в пленке Se и образованию микропор и сетки микротрещин. Микропоры и сетка микротрещин являются эффективными каналами для релаксации накопленной энергии упругих напряжений в пленке Se. Релаксация этой энергии приводит также к ускорению процесса кристаллизации. Кооперативное действие тепловой энергии фазового превращения и энергии упругих напряжений приводит к развитию взрывной кристаллизации. Взрывной процесс кристаллизации при образовании сетки микротрещин нами наблюдался в наноразмерной двухслойной пленке Se/Cu [15]. В работе [21] теоретически и экспериментально доказано, что релаксация упругих напряжений в тонких пленках цирконата-титаната свинца при фазовом переходе происходит за счет зарождения и роста микропор на границе раздела новой и старой фаз.

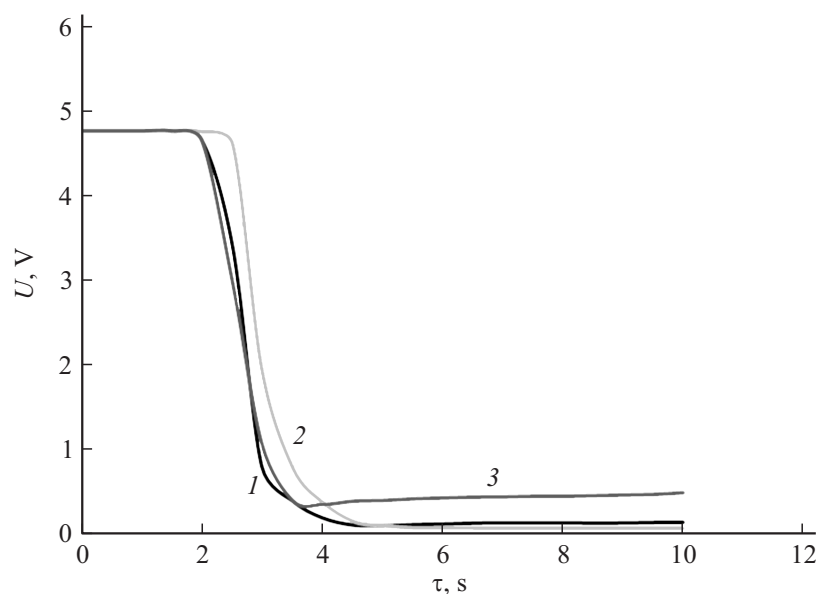


Рис. 3. Кинетические кривые взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре Se/Ag при различной толщине пленки селена: 1 — Se(70 nm)/Ag(30 nm); 2 — Se(140 nm)/Ag(30 nm); 3 — Se(280 nm)/Ag(30 nm).

На рис. 3 представлены кинетические кривые взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре Se/Ag при различной толщине пленки Se. Из рис. 3 видно, что процесс ВК, возникающий в процессе формирования наноразмерной пленочной структуры Se/Ag, приводит к скачкообразному изменению электрического напряжения с 4.83 до 0.07 V. Толщина пленки Ag во всех образцах была одинаковой и составляла 30 nm. При изменении толщины пленки Se от 70 до 280 nm взрывная кристаллизация протекает в узком временном интервале от 2.00 до 4.52 s (рис. 3).

Дифракционная картина, полученная на образце Se(70 nm)/Ag(30 nm) после ВК, содержит отражения от орторомбической фазы Ag_2Se с параметрами кристаллической решетки $a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$ и кубической фазы Ag ($a = 4.07720 \text{ \AA}$) (рис. 2, кривая 1). Присутствие отражения от кубической фазы Ag свидетель-

стует о том, что не все серебро растворяется в пленке селена, образуя Ag_2Se . Часть серебра остается в металлическом состоянии.

Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Se}(140\text{ nm})/\text{Ag}(30\text{ nm})$, $\text{Se}(280\text{ nm})/\text{Ag}(30\text{ nm})$ после ВК содержат отражения орторомбической фазы Ag_2Se с параметрами кристаллической решетки $a = 4.333\text{ \AA}$, $b = 7.062\text{ \AA}$, $c = 7.764\text{ \AA}$ и отражения от гексагональной фазы Se ($a = 4.3552\text{ \AA}$, $c = 4.9495\text{ \AA}$) (рис. 2, кривая 2, 3). Интенсивное выделение скрытой теплоты фазового превращения приводит к значительному увеличению температуры фронта кристаллизации Ag_2Se и иницированию кристаллизации избыточного аморфного Se в образцах $\text{Se}(140\text{ nm})/\text{Ag}(30\text{ nm})$ и $\text{Se}(280\text{ nm})/\text{Ag}(30\text{ nm})$.

Таким образом, описанные опыты показали, что взрывная кристаллизация возникает в процессе формирования наноразмерной пленочной структуры Se/Ag . Интенсивное зарождение новых центров кристаллизации Ag_2Se на границе раздела Se/Ag приводит к выделению скрытой энергии в виде теплоты фазового превращения, а также к возрастанию энергии упругих напряжений в пленке Se . Кооперативное действие тепловой энергии фазового превращения и энергии упругих напряжений приводит к развитию взрывной кристаллизации. Взрывная кристаллизация возникает в широком интервале толщин пленок Se 70–280 nm и протекает в узком временном интервале 2.00–4.52 s. Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок серебра и селена в продуктах реакции после взрывной кристаллизации образуются орторомбический Ag_2Se и гексагональный Se .

Список литературы

- [1] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. С. 311–338.
- [2] Olemskoi A.I., Khomenko A.V., Koverda V.P. // Physica. A. 2000. V. 284. P. 79–96.
- [3] Жарков С.М., Квеглис Л.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 5. С. 938–944.
- [4] Квеглис Л.И., Середкин В.А., Кузовников А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. В. 1. С. 23–26.
- [5] Albenze E.J., Thompson M.O., Clancy P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 5628–5639.
- [6] Ohdaira K., Matsumura H. // Thin Solid Films. 2012. V. 524. P. 161–165.
- [7] Krishnaswamy S.V., Messier R., Swab P., Tongson L.L., Vedam K. // Electronic Materials. 1981. V. 10. P. 433–443.

- [8] *Grigoropoulos C.P., Rogers M., Ko S.H., Golovin A., Matkowsky B.* // Physical Review. B. 2006. V. 73. P. 184 125.
- [9] *Murakami K., Ery O., Takita K., Masuda K.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2203–2206.
- [10] *Das V.D., Lakshmi P.J.* // Physical Review. B. 1988. V. 37. P. 720–726.
- [11] *Ohdaira K., Tomura N., Ishii S., Matsumura H.* // Electrochemical and Solid State Letters. 2011. V. 14. P. H372–H374.
- [12] *Палатник Л.С., Косевич В.М.* // Кристаллография. 1958. № 3. С. 709.
- [13] *Matsuda A., Mineo A., Kurosi T., Kikuchi M.* // Sol. State Commun. 1973. V. 13. P. 1165.
- [14] *Suits J.C.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 588.
- [15] *Когай В.Я., Вахрушев А.В., Федотов А.Ю.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. В. 9. С. 514–517.
- [16] *Когай В.Я., Вахрушев А.В.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 23. С. 34–38.
- [17] *Коверда В.П., Скрипов В.П., Богданов Н.М.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. В. 6. С. 1375–1378.
- [18] *Шкловский В.А.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. В. 2. С. 536–547.
- [19] *Александров Л.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 8. В. 6. С. 368–371.
- [20] Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов.
<http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>.
- [21] *Кукушкин С.А., Тентилова И.Ю., Пронин И.П.* // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 3. С. 571–575.