

Взрывная кристаллизация в наноразмерной пленочной структуре металл/селен, инициированная реакционной диффузией

© В.Я. Когай

Институт механики УрО РАН,
426067 Ижевск, Россия
E-mail: vkogai@udman.ru

(Поступило в Редакцию 19 марта 2015 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре металл (Cu,Ag)/Se, инициированной реакционной диффузией. Установлено, что исчезновение слоя металла при его диффузии в аморфную пленку Se приводит к возрастанию электрического напряжения в гетерослое Cu(30 nm)/Se(140 nm) с 0.14 до 1.21 V, а в Ag(30 nm)/Se(140 nm) с 0.01 до 1.17 V. Металл, диффундируя в аморфный слой Se, вступает в химическое взаимодействие с Se, образуя зародыши новой фазы CuSe и Ag₂Se. Интенсивный рост новых центров кристаллизации CuSe и Ag₂Se приводит к значительному выделению скрытой энергии в виде теплоты фазового превращения и взрывообразному росту нанокристаллических частиц CuSe и Ag₂Se. Средние размеры кристаллитов CuSe и Ag₂Se составляют 25 и 50 nm соответственно.

Исследованию взрывной кристаллизации (ВК) аморфных веществ уделено значительное внимание. К настоящему времени уже имеются обзоры по ВК аморфных полупроводников [1–3], металлов [4] и диэлектриков [5].

Инициировать ВК в аморфных пленках можно различными внешними воздействиями: механическим ударом [6], термическим нагревом [7], импульсом лазерного излучения [8], электронным пучком [9], импульсом ксеноновой лампы [10]. Взрывная кристаллизация может возникать самопроизвольно (спонтанно) в процессе конденсации аморфной пленки при достижении критической толщины. Критическая толщина была найдена для аморфных пленок Sb [11,12], Fe, V [13]. Спонтанная взрывная кристаллизация наблюдалась нами в наноразмерной пленочной структуре Se/Cu [14], Se/In [15] и Se/Ag [16].

В настоящей работе исследуется кинетика ВК в наноразмерной пленочной структуре металл/Se, инициированная реакционной диффузией. В качестве металла использовали Cu и Ag. Ранее нами сообщалось, что в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu и Se/Ag, когда металл осаждался на слой Se, решающим фактором для возникновения ВК 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 [14,16].

В отличие от структур Se/Cu и Se/Ag в пленочных структурах Cu/Se и Ag/Se, когда Se наносился на слой металла, ВК протекает по другому механизму, что и явилось целью данного исследования.

Кинетику ВК 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. Диффузионные процессы и взрывные химические превращения, протекающие в наноразмерной пленочной структуре металл/Se, приводили к изменению электрического сопротивления гетерослоя металл/Se. 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 Se. Контактные площадки были 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 металла и Se. Более подробно методика по изучению кинетики взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке металл/полупроводник описана нами в работе [17].

Наноразмерную пленочную структуру металл/Se формировали в едином вакуумном цикле методом термического испарения. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10⁻³ Pa и 300 K соответственно. Для определения толщины пленок металла и Se использовали эллипсометрический метод. Идентификацию образующихся фаз проводили на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (Cu K_α-излучение). Обработку данных рентгеновской дифракции осуществляли с помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA.

Исходная пленка Se толщиной 140 nm, сформированная на стеклянной подложке, была аморфной. Толщина пленок Cu и Ag была одинаковой и составляла 30 nm. Аморфная пленка Se, полученная в неравновесных условиях, содержит большое количество дефектов (точечных, линейных, объемных). Наличие высокой концентрации дефектов в аморфной пленке Se способствует ускорению диффузии металла в аморфную

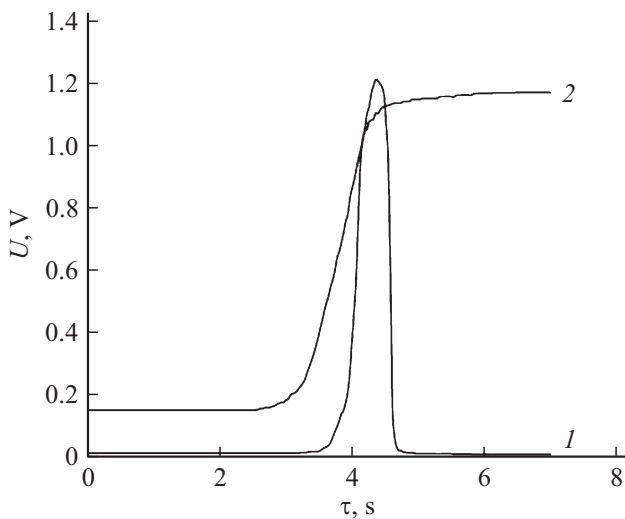


Рис. 1. Кинетические кривые взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре металл/селен, инициированной реакционной диффузией: 1 — Cu(30 nm)/Se(140 nm), 2 — Ag(30 nm)/Se(140 nm).

пленку Se и возрастанию электрического напряжения в гетерослое Cu(30 nm)/Se(140 nm) с 0.14 до 1.21 V, а в Ag(30 nm)/Se(140 nm) с 0.01 до 1.17 V (рис. 1, кривая 1). Металл, диффундируя в аморфную пленку Se, создает хороший контакт между реагентами и увеличивает их реакционную способность. Известно, что химическое взаимодействие между твердыми веществами протекает не по всему объему реагирующих веществ и даже не по всей их поверхности, а на контактах частиц [18]. При диффузии металла в аморфную пленку Se возрастают частота образования зародышевых кристаллов CuSe и Ag₂Se и скорость их роста. Гексагональная фаза CuSe с параметрами кристаллической решетки $a = 3.939 \text{ \AA}$, $c = 17.25 \text{ \AA}$ и орторомбическая фаза Ag₂Se ($a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$) наблюдались на дифрактограммах образцов Cu(30 nm)/Se(140 nm) и Ag(30 nm)/Se(140 nm) (рис. 2).

Интенсивный рост зародышевых кристаллов CuSe и Ag₂Se приводит к значительному выделению скрытой энергии в виде теплоты фазового превращения. Благодаря положительной обратной связи между скоростью кристаллизации и выделением кристаллизационного тепла, тепловые возмущения многократно усиливаются. При этом резко возрастает скорость химической реакции между металлом и Se и ускоряется процесс кристаллизации, переходя во взрывной режим. В наноразмерной пленочной структуре Cu(30 nm)/Se(140 nm) ВК возникает в узком временном интервале 4.29–4.61 s с образованием низкоомного CuSe (25 Ω). При этом происходит резкое падение электрического напряжения с 1.21 до 0.02 V (рис. 1, кривая 1). В пленочной структуре Ag(30 nm)/Se(140 nm) при ВК образуется высокоомный Ag₂Se (30 kΩ), приводящий к изменению наклона кинетической кривой и выходу электрического напряжения на плато со значением 1.17 V (рис. 1,

кривая 2). Измерение электрического сопротивления нанокристаллических пленок CuSe и Ag₂Se, полученных после ВК, осуществлялось с помощью универсального вольтметра Щ68003.

Размеры кристаллитов оценены по формуле Дебая–Шеррера: $d = k\lambda/\beta \cos \theta$, где d — средний размер кристаллитов, $k = 0.9$ — безразмерный форм-фактор, λ — длина волны излучения Cu K_α (1.54051 Å), β — ширина пика на половине его высоты, θ — дифракционный угол. Средние размеры кристаллитов CuSe и Ag₂Se составляли 25 и 50 nm соответственно.

Форма кинетической кривой ВК в наноразмерной пленочной структуре Cu(30 nm)/Se(140 nm) и Ag(30 nm)/Se(140 nm), инициированной реакционной диффузией сильно отличается. Для пленочной структуры Cu(30 nm)/Se(140 nm) на кинетической кривой ВК имеется явно выраженный максимум (рис. 1, кривая 1), а в пленочной структуре Ag(30 nm)/Se(140 nm) кинетическая кривая ВК представляет собой S-образную (сигмовидную) форму (рис. 1, кривая 2). Такое отличие форм кинетической кривой связано с тем, что после взрывной кристаллизации в продуктах реакции образуются различные химические соединения. В пленочной структуре Cu(30 nm)/Se(140 nm) образуется низкоомный CuSe, а в структуре Ag(30 nm)/Se(140 nm) высокоомный Ag₂Se.

Таким образом, показано, что исчезновение слоя металла (Cu, Ag) при его диффузии в аморфную пленку Se приводит к интенсивному росту зародышей новой фазы CuSe и Ag₂Se. В результате фазового превращения выделяется тепловая энергия, приводящая к возрастанию скорости химической реакции между металлом и Se и развитию взрывной кристаллизации. В наноразмерной пленочной структуре Cu(30 nm)/Se(140 nm) ВК возникает в узком временном интервале 4.29–4.61 s с образованием низкоомного CuSe. В пленочной структуре Ag(30 nm)/Se(140 nm) при ВК образуется высокоомный Ag₂Se.

Установлено, что после ВК в продуктах реакции образуются гексагональный CuSe с параметрами кристалли-

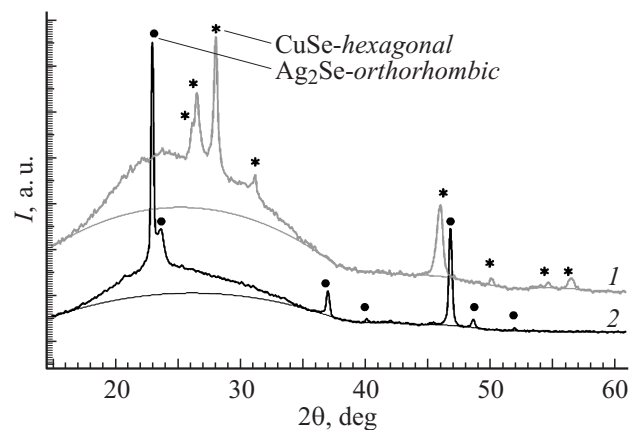


Рис. 2. Дифрактограммы наноразмерной пленочной структуры металл/селен на стеклянной подложке после взрывной кристаллизации: 1 — Cu(30 nm)/Se(140 nm), 2 — Ag(30 nm)/Se(140 nm).

ческой решетки $a = 3.939 \text{ \AA}$, $c = 17.25 \text{ \AA}$ и орторомбический Ag_2Se ($a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$).

Список литературы

- [1] Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1985. 224 с.
- [2] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. С. 311–338.
- [3] Bensahel D., Auvert G. Laser-Solid interactions and transient thermal: Materials/Proceeding of Symposium. Boston, Mass, 1982. 165 p.
- [4] Bostanjoglo O., Liedtke R. // Phys. Stat. Solidi A. 1980. Vol. 60. P. 451–455.
- [5] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [6] Mineo A., Matsuda A., Kurosi T. et al. // Solid State Commun. 1973. Vol. 13. P. 1307.
- [7] Koba R., Wickersham C.E. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 40. P. 672–675.
- [8] Messier R., Takamori T., Roy R. // Solid State Commun. 1975. Vol. 16. P. 311–314.
- [9] Жарков С.М., Квеллис Л.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 938–944.
- [10] Ohdaira K., Tomura N., Ishii S., Matsumura H. // Electrochem. Solid St. 2011. Vol. 14. P. H372–H374.
- [11] Палатник Л.С., Косевич В.М. // Кристаллография. 1958. Т. 3. № 6. С. 709–715.
- [12] Matsuda A., Mineo A., Kurosi T., Kikuchi M. // Sol. State Commun. 1973. Vol. 13. P. 1165.
- [13] Suits J.C. // Phys. Rev. 1963. Vol. 131. P. 588.
- [14] Когай В.Я., Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. Вып. 9. С. 514–517.
- [15] Когай В.Я., Вахрушев А.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 23. С. 34–38.
- [16] Когай В.Я. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 15. С. 14–21.
- [17] Когай В.Я., Александрович А.Н. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 4. С. 633–635.
- [18] Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакция в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.