

Спонтанная взрывная кристаллизация и фазовые превращения в наноразмерной двухслойной пленке селен/медь

В. Я. Когай¹⁾, А. В. Вахрушев, А. Ю. Федотов

Институт механики УрО РАН, 426067 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 14 марта 2012 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования спонтанной взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке селен / медь. Показано, что решающим фактором для возникновения спонтанной взрывной кристаллизации является образование сетки микротрещин в пленке селена. Сетка микротрещин является эффективным каналом для релаксации накопленной энергии упругих напряжений в пленке селена. Релаксация этой энергии приводит к ускорению процесса кристаллизации и переводит ее во взрывной режим. Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок меди и селена в продуктах реакции после спонтанной взрывной кристаллизации образуются различные кристаллические фазы.

Исследованию взрывной кристаллизации (ВК) в аморфных пленках уделено значительное внимание [1–6]. Она наблюдалась в полупроводниках [7], аморфных металлах [8], диэлектриках [9]. Иницировать ВК в тонких аморфных пленках можно механическим ударом [10], термическим нагревом [11], лазерным излучением [12], электронным пучком [13]. Иногда ВК возникает самопроизвольно (спонтанно) в процессе конденсации аморфных пленок при достижении критической толщины. Впервые критическая толщина в аморфных пленках Sb была найдена в работе [14] и всесторонне изучена авторами [15, 16]. Позже спонтанная взрывная кристаллизация (СВК) наблюдалась в пленках Fe, V [17], а также других металлах и сплавах [18].

Многие исследователи считают, что движущей силой ВК в аморфных пленках является наличие механических напряжений [19]. Вместе с тем в экспериментальных исследованиях по ВК существенную роль играли тепловые условия на фронте ВК [20, 21]. Выделяющееся на фронте кристаллизации тепло фазового превращения приводило не только к ускорению кристаллизации, но и к резкому увеличению частоты зарождения центров кристаллизации. О важной роли нестационарного зародышеобразования при спонтанной кристаллизации сообщалось в работе [22].

В данной работе исследуются кинетика СВК и фазовые превращения в наноразмерной двухслойной пленке селен/медь.

Кинетику СВК в наноразмерной двухслойной пленке селен/медь 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. Электронная плата L-1250 является быстродействующим устройством для ввода – вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в персональных IBM-совместимых компьютерах [23].

Взрывные химические превращения, протекающие на границе Se/Cu, приводили к изменению электрического сопротивления гетерослоя Se/Cu. 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 Cu. Контактные площадки были предварительно сформированы на стеклянной подложке по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au. В межэлектродный зазор с размером $0.5 \times 1.0 \text{ мм}^2$ через другую маску попеременно осаждали слои Se и Cu.

Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10^{-3} Па и 300 К соответственно. Для определения толщины пленок Se и Cu 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. Морфологию поверхности пленок после СВК исследовали на бесконтактном оптическом профилометре New View 6300.

Кинетические кривые спонтанной взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке

¹⁾ e-mail: vkogai@udman.ru

Se/Cu при различной толщине пленки селена имели вид ступеньки с резким спадом напряжения от 4.85 до 0.01 В (рис. 1). Толщина пленки меди во всех

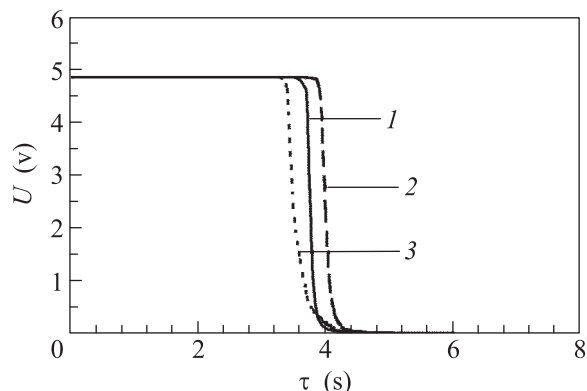


Рис. 1. Кинетические кривые спонтанной взрывной кристаллизации в наноразмерной двухслойной пленке Se/Cu при различной толщине пленки селена: 1 – Se(70 нм)/Cu(30 нм); 2 – Se(140 нм)/Cu(30 нм); 3 – Se(280 нм)/Cu(30 нм)

образцах была одинаковой и составляла 30 нм. При изменении толщины пленки селена от 70 до 280 нм спонтанная взрывная кристаллизация возникала в узком временном интервале от 3.4 до 4.2 с (рис. 1). Так как температура испарения меди (1260 °С) значительно выше, чем температура плавления селена (217 °С) [24], при осаждении меди на слой селена на ее границе возможно появление жидкой зоны. Образование жидкой зоны способствует резкому увеличению частоты зарождения центров кристаллизации CuSe и ускоренному протеканию СВК в узком временном интервале. Гексагональная фаза CuSe с параметрами кристаллической решетки $a = 3.939 \text{ \AA}$, $c = 17.25 \text{ \AA}$ и ориентациями (012), (006), (110), (018) и (116) проявлялась на дифрактограммах образцов Se(140 нм)/Cu(30 нм) и Se(280 нм)/Cu(30 нм) (рис. 2, кривые 2 и 3). Эти центры кристаллизации имеют большой мольный объем (23.26 см³/моль) по сравнению с исходными компонентами (7.11 см³/моль для меди, 16.42 см³/моль для селена) [25], что приводит к возрастанию энергии упругих напряжений в пленке селена и образованию сетки микротрещин. Оптическое изображение сетки микротрещин в пленке селена, полученное с помощью бесконтактного оптического профилометра New View 6300, представлено на рис. 3. Можно сделать вывод о том, что образование сетки микротрещин в пленке Se приводит к инициированию СВК и является стартом для протекания этого процесса. Сетка микротрещин является эффективным каналом для релаксации накопленной

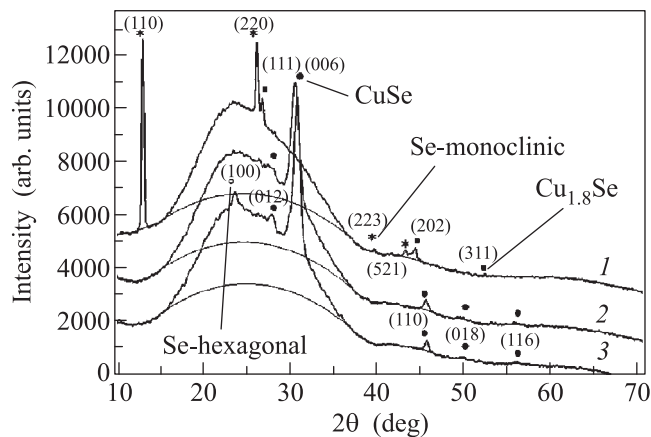


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Se/Cu на стеклянной подложке после спонтанной взрывной кристаллизации при различной толщине пленки селена: 1 – Se(70 нм)/Cu(30 нм); 2 – Se(140 нм)/Cu(30 нм); 3 – Se(280 нм)/Cu(30 нм)

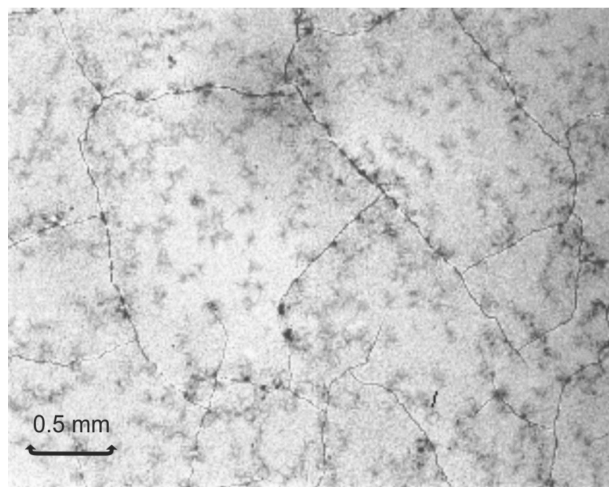


Рис. 3. Оптическое изображение сетки микротрещин в пленке селена после спонтанной взрывной кристаллизации

(аккумулированной) энергии упругих напряжений в пленке селена. Релаксация этой энергии приводит к ускорению процесса кристаллизации и переводит ее во взрывной режим. Взрывной процесс превращения наблюдался при растрескивании образца поворотом замороженного в него тонкого металлического стержня [26].

Дифракционная картина образца Se(70 нм)/Cu(30 нм) после СВК содержит отражения от моноклинной фазы Se с параметрами решетки $a = 12.85 \text{ \AA}$; $b = 8.07 \text{ \AA}$; $c = 9.31 \text{ \AA}$ и ориентациями (110), (220), (223) и (521), а также от кубического Cu_{1.8}Se с параметром решетки

$a = 5.765 \text{ \AA}$ и ориентациями (110), (202) и (311) (рис. 2, кривая 1). Рентгеновская дифрактограмма образца Se(280 нм)/Cu(30 нм) содержит отражения от гексагональной фазы CuSe, а также от гексагональной фазы Se с параметрами решетки $a = 4.3552 \text{ \AA}$; $c = 4.9495 \text{ \AA}$ и преимущественной ориентацией (100) (рис. 2, кривая 3).

В отличие от структуры Se/Cu взрывная кристаллизация в структуре Cu/Se возникла в широком интервале времен (4–16 с) и существенно зависела от толщины пленки селена. Кинетическая кривая твердофазных превращений в структуре Cu(30 нм)/Se(140 нм) имела явно выраженный максимум [27]. Ход кривой левой ветви максимума объяснялся нами диффузией меди в слой селена. Исчезновение слоя меди в структуре Cu/Se при ее диффузии приводило к возрастанию электрического сопротивления гетерослоя Cu/Se, т.е. к увеличению электрического напряжения. При этом наблюдался экспоненциальный рост электрического напряжения. Правая ветвь максимума кинетической кривой была связана с возникновением ВК и образованием новых кристаллических фаз CuSe (резкий спад электрического напряжения).

Присущая пленочным системам высокая дефектность способствует накоплению энергии упругих напряжений и обеспечивает значительную скорость диффузии меди в слой селена. При этом дефекты не только ускоряют диффузию меди, но и повышают скорость химического взаимодействия между медью и селеном. Сделанная нами оценка коэффициента диффузии меди в пленке селена составила $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ [27]. Это на три порядка выше, чем диффузия по границам зерен ($10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ [28]).

Для возникновения ВК само накопление энергии упругих напряжений в аморфной пленке является недостаточным. Важным фактором инициирования ВК служит создание условий, способствующих высвобождению накопленной энергии упругих напряжений. В нашем случае таким условием было образование сетки микротрещин в пленке селена. В работах же других исследователей это механический удар, импульс лазерного излучения, воздействие электронного пучка и т.д. Все эти внешние воздействия являлись лишь пусковым моментом процесса кристаллизации, т.е. стартом для возникновения ВК. Далее процесс ВК протекал за счет энергии упругих напряжений, накопленной в самой пленке.

Таким образом, описанные опыты показали, что решающим фактором для возникновения СВК в двухслойной пленочной структуре Se/Cu является образование сетки микротрещин в пленке селена. Необходи-

мо отметить, что существенным оказывается сам процесс появления сетки микротрещин в пленке селена. Интенсивное зарождение новых центров кристаллизации CuSe на границе раздела селен/медь приводит к возрастанию энергии упругих напряжений в пленке селена и образованию сетки микротрещин. Сетка микротрещин является эффективным каналом для релаксации накопленной энергии упругих напряжений в пленке селена. В результате релаксации этой энергии происходит спонтанная взрывная кристаллизация. Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок меди и селена в продуктах реакции после спонтанной взрывной кристаллизации образуются различные кристаллические фазы.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований УрО РАН 12-П-12-2010.

1. Л. Н. Александров, *Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок*, Новосибирск: Наука, 1985.
2. В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко, *УФН* **157**, 311 (1989).
3. K. Ohdaira, N. Tomura, S. Ishii et al., *Electrochemical and Solid State Letters* **14**, H372 (2011).
4. Л. И. Квеглис, В. А. Середкин, А. В. Кузовников, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 23 (2005).
5. V. D. Das and P. J. Lakshmi, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* **37**, 720 (1988).
6. A. I. Olemskoi, A. V. Khomenko, and V. P. Koverda, *Physica A* **284**, 79 (2000).
7. D. Bensahel and G. Auvert, *Materials / Proceeding of Symposium Boston, Mass. Nov. 1–4*, 165 (1982).
8. O. Bostanjoglo and R. Liedtke, *Phys. Stat. Sol. Ser. A* **60**, 451 (1980).
9. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, М.: Наука, 1984.
10. A. Mineo, A. Matsuda, T. Kurosi et al., *Solid State Commun.* **13**, 1307 (1973).
11. R. Koba and C. E. Wickersham, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 672 (1982).
12. R. Messier, T. Takamori, and R. Roy, *Solid State Commun.* **16**, 311 (1975).
13. С. М. Жарков, Л. И. Квеглис, *ФТТ* **46**, 938 (2004).
14. С. А. Векшинский, *Новый метод металлографического исследования сплавов*, М.–Л.: ОГИЗ, 1944.
15. Л. С. Палатник, В. М. Косевич, *Кристаллография* **3**, 709 (1958).
16. A. Matsuda, A. Mineo, T. Kurosi et al., *Solid State Commun.* **13**, 1165 (1973).
17. J. C. Suits, *Phys. Rev.* **131**, 588 (1963).
18. В. М. Кузьменко, Б. Г. Лазарев, В. И. Мельников и др., *УФЖ* **21**, 883 (1976).

19. Л. Н. Александров, *О механизме взрывной (ударной) кристаллизации аморфных пленок*, М. в кн. *Рост кристаллов*, 1983.
20. В. А. Шкловский, *ЖЭТФ* **82**, 536 (1982).
21. В. П. Коверда, В. П. Скрипов, *Кристаллография* **28**, 185 (1983).
22. В. П. Коверда, В. П. Скрипов, Н. М. Богданов, *Докл. АН СССР* **212**, 1375 (1973).
23. *Техническое описание и инструкция по эксплуатации платы серии L-1250, L-305, N-1250*, М.: ЗАО "L-Card", 1995.
24. *Технология тонких пленок*, Справочник. (под ред. Л. Майсела, Р. Гленга), М.: Сов. радио, 1977, т. 1.
25. *Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов*, <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>.
26. А. М. Занин, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов и др., *Письма в ЖЭТФ* **33**, 336 (1981).
27. V. J. Kogai and A. V. Vakhrushev, *J. Nanomechanics Science and Technology* **2**, 55 (2011).
28. *Тонкие пленки, взаимная диффузия и реакции* (под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера), М.: Мир, 1982.