

УДК 541.64. 542.62. 546.23

В.Д. Александров, П.І. Ігнатенко¹, І.В. Сельська, С.О. Фролова

Кореляційні ефекти параметрів кристалізації та морфології кристалів в плівках селену

*Донбаська державна академія будівництва та архітектури,
вул. Державіна, 2, м. Макіївка-23, Донецька обл., 86023, Україна, 86123, (0622) 97-03-41,
¹Донецький національний університет,
вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83055, Україна, (0622) 999-767*

Методами металографії та просвічуючої дифракційної електронної мікроскопії досліджена кінетика кристалізації та морфологія зародків в плівках селену. Встановлена кореляція залежності швидкості утворення кристалітів від температури та залежності її морфологічних параметрів від температури, що доказує тісний зв'язок процесу зародження та структури реальних зародків.

Ключові слова: зародкоутворення, морфологія, текстура, кристалізація, плівки селену, аморфні плівки, сфероліти, кристалічність.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.06.2002

I. Вступ

Дослідженню морфології, текстури кристалічних зародків, кінетики кристалізації плівок селену, присвячено багато робіт [1-4]. Проте в них відсутні одночасові дослідження морфології кристалів і кінетики їх утворення, що важливо для вияву, як механізмів реального зародкоутворення так і причин сферолітоутворення – явища, що часто має місце при кристалізації в'язких середовищ.

II. Результати досліджень під час осадження плівок з пари

В даній роботі описуються результати експериментальних досліджень впливу температури підкладки на параметри кристалізації плівок селену під час їх осадження з пари, а також структури кристалітів. Об'єктом досліджень були плівки селену товщиною 50 нм.

Порошкоподібний селен марки В5 насипали у вольфрамний спіралеподібний кошик, який попередньо був відпалений при температурі яскравого розжарювання протягом 30 хвилин. Напилення селену проводили на свіжий скол слюди у вакуумі на ВУП-5М при вакуумі $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст. Товщину плівок визначали методами зважування та металографії. Нерівномірність плівки по товщині складала $1\div 3$ нм.

Над підкладкою розташовували спеціально сконструйовану піч опору для її розігрівання та забезпечення рівномірної температури по усій площині підкладки. Похибки вимірювання температури складала ~ 1 К, а перепад температур по площині підкладки був в межах $\langle T \rangle = \pm 2$ К, де $\langle T \rangle$ – середня температура підкладки.

В даній серії експериментів використовували наступні температури підкладки: 283 К, 313 К,

353 К, 393 К, 433 К. Вибір цих температур зумовлений тим, що інтервал кристалізації селену за літературними джерелами [5,6] лежить у межах від 303 К (температура стекловання) до 490 К (температура плавлення). Вище 433 К плівки не утворюються з пари, так як завдяки високій температурі молекули селену не адсорбуються. Температура 283 К була вибрана спеціально для одержання аморфних плівок.

Враховуючи, що напилення плівок відбувалося з швидкістю $\sim 2,0$ нм/с, був встановлений єдиний час $\tau_n = 25$ с напилення для будь-якої температури підкладки. Відразу після закінчення процесу напилення піч для розігріву підкладки відключалась. Швидкість охолодження підкладки з плівкою у вакуумі після відключення печі дорівнювала 20-25 К/с. Таким чином часові кордони нерівномірного охолодження плівки лежали в межах $2,0\div 2,5$ с.

Дослідження показали, що за цей час при вказаних швидкостях охолодження в плівках суттєвих змін у числі зародків та їх структурі практично не відбувалось.

Підрахунок числа N кристалітів в плівці і відповідно швидкість $J^* = dN/Sdt$ їх утворення при різних температурах підкладки здійснювали за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-8 у поляризованому світлі. Рахуючи швидкість J незмінною, її можна обчислити за формулою $J^* = N/St$, де S – площа поверхні плівки, t – час кристалізації. У даному випадку t – це час напилення плівок. Методами металографії визначали також форму кристалів при збільшенні до $\times 500$ та ступінь кристалічності η . Ступінь кристалічності визначали методом перетинниць за допомогою об'єкт-мікромметра за стандартною методикою [7].

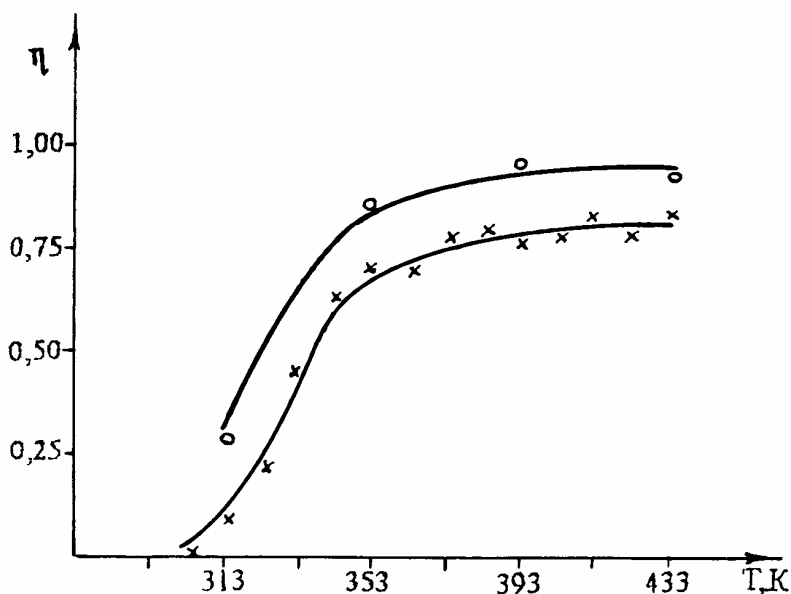


Рис. 1. Залежність ступеня кристалічності η плівок селену: 1 – від температури T підкладки при кристалізації з пари; 2 – від температури T відпалювання при кристалізації з аморфного середовища.

У результаті металографічних досліджень встановлено, що в залежності від температури підкладки у вказаних умовах вирощування плівок селену утворюються два типу плівок: аморфна (при температурі підкладки 283 К, тобто нижче температури стекловання селену) та аморфно-кристалічні плівки з різним ступенем кристалічності η . Величина $\eta = S_{кр}/S$, де $S_{кр}$ – площа поверхні плівки, зайнята кристалами, а S – площа усієї плівки. Враховуючи, що товщина плівок набагато менша лінійних розмірів (5x5 см) плівок, показник η можна з відповідною обмовкою віднести до об'ємного ступеня кристалічності.

Було побудовано графік залежності ступеня кристалічності η від температури T підкладки, який представлено на рис. 1 (крива 1). Встановлено, що в залежності від температури підкладки у процесі наплення плівок формуються кристали різного розміру (від $\sim 0,5$ до 100 мкм) та з різноманітною морфологією. При температурі 353 К в кристалічних частинах плівки спостерігається, в основному, сфероліти, що дають у поляризованому світлі так званій “мальтійський хрест”. При температурах 313 К та 433 К спостерігаються переважно ромбовидні кристали, а при 393 К видно сфероліти та блочні розтріскані ромби. Підрахунок числа N кристалітів та відповідно швидкості J^* їх утворення з парового середовища при різних температурах підкладки дозволив побудувати графік залежності величини J^* від температури T підкладки (рис. 2, крива 1).

III. Результати термічного відпалювання

В цьому розділі наведено результати дослідження впливу термічного відпалювання на швидкість зародкоутворення J^* при кристалізації

аморфних плівок селену. Раніш вказувалось, що при температурі підкладки 283 К в результаті осадження парів селену формується 100 %-а аморфна плівка ($\eta = 0$). Для вивчення впливу термічного відпалювання в якості об'єкту було вибрано аморфні плівки товщиною 50 нм, здобуті при конденсації парів селену на слюдяну підкладку при температурі 283 К. Після наплення ці плівки захищали тонким шаром ($\sim 15\div 20$ нм) вуглецю для запобігання їх випарювання при термочасовій обробці. Плівки з підкладкою розрізали на смуги розміром 0,5x1,0 см, котрі по окремої поміщали в термостат та піддавали відповідній ізотермічній обробці.

Металографія цих плівок свідчить, що (як і в випадку росту кристалітів із парової фази) при відпалюванні аморфного середовища формуються кристалічні агрегати з різною морфологією та текстурою, на зразок тих, котрі описані у розділі 1. Підраховували число N центрів кристалізації в залежності від часу τ та температури T ізотермічного відпалювання аморфних плівок селену товщиною 50 нм. Температуру відпалювання змінювали в межах від 303 К до 433 К через кожні 10 К. Час ізотермічної обробки складав від декількох секунд до 10 хвилин.

В результаті було встановлено, що залежність числа N центрів кристалізації у аморфних плівках від часу τ ізотермічного відпалювання мають вигляд S-подібних кривих, що досягають максимального значення N_{max} при відповідній тривалості τ для кожної температури відпалювання. Для усіх термочасових умов кристалізації має місце оптимальний час τ , при якому подальше збільшення центрів кристалізації майже не проходить (не плутати з ступенем кристалічності, що враховує й

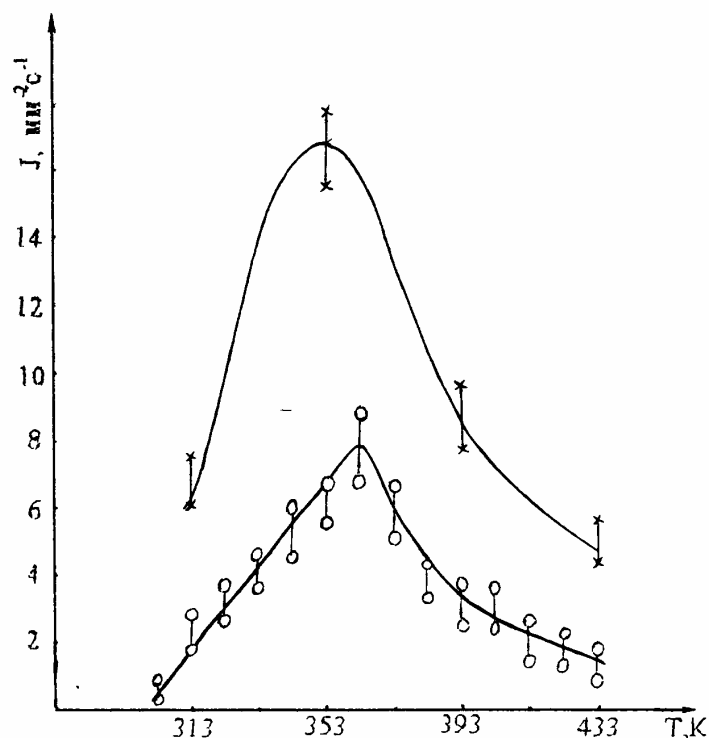


Рис. 2. Залежність швидкості зародкоутворення J^* в плівках селену: 1 – від температури T підкладки при кристалізації з пари; 2 – від температури T відпалювання при кристалізації з аморфного середовища.

число зародків, й ріст кожного зародку). Час τ_i для плівок товщиною 50 нм виявився рівним ~ 120 с. З урахуванням тої обставини побудовано графік залежності швидкості J^* зародкоутворення від температури T відпалювання для плівок товщиною 50 нм (рис. 2, крива 2). Порівнюючи її з кривою 1 (рис. 2), яка одержана під час аналізу плівок, в яких формуються зародки без посередньо з пари, можна спостерігати гарну кореляцію по характеру поведінки $J^*(T)$ в вигляді куполу.

Результати, що описані у розділі 2, свідчать про ідентичність процесів, що проходять в плівках селену, як при їх напилюванні так і при безпосередній термообробці готових аморфних плівок. Як бачимо з рисунка 2, швидкість зародкоутворення J^* з пари в $1,5 \div 2,0$ рази перевищує значення J^* при кристалізації з аморфного середовища. Це пояснюється, мабуть, великим запасом енергії молекул селену при охолодженні з пари і, як наслідок, їх більшою активністю, ніж при їх нагріванні з аморфного середовища.

IV. Дослідження за допомогою електронного мікроскопа

У даному розділі методами просвічуючої електронної мікроскопії вивчена кінетика зародкоутворення, параметри реальної структури, швидкість та енергія активації виникнення зародків при кристалізації аморфних плівок селену. Експерименти проводили на аморфних плівках

селену товщиною 50 нм. Плівки відділяли від підкладки та розташовували на сітчасті-об'єктуотримачі, а потім вивчали методами просвічуючої електронної мікроскопії у колоні мікроскопу Jemina. Плівки кристалізували за допомогою нагрівальної приставки при відключеному пучці електронного промення. Для кристалізації задавали фіксовані температури від 303 К до 433 К через кожні 10 К.

Число зародків підраховували у кожній області плівки, обмеженої, відповідною коміркою сіточки – об'єктуотримача. Кількість комірок в одній сітчасті, що охоплюють плівку, складало $\sim 20 \div 25$. Досліджено $10 \div 15$ сіточок при кожній температурі кристалізації.

З аналізу залежності числа N центрів кристалізації від часу τ відпалювання аморфних плівок селену, встановлено, що в області нестационарності (ОНС) з плином часу число центрів кристалізації при кожній температурі відпалювання зростає й досягає деякої межі (на зразок дослідів, що описані вище) характерної для даної температури відпалювання. В області ОС нових центрів кристалізації практично не утворюється. Враховуючи період нестационарності для кожної температури відпалювання, була побудована крива залежності швидкості зародкоутворення J^* від температури відпалювання T (рис. 3, крива 1). Як видно з рис. 3, графік залежності J^* від T має вигляд тамманівської кривої, такої ж як і криві 1 та 2 на рисунку 2.

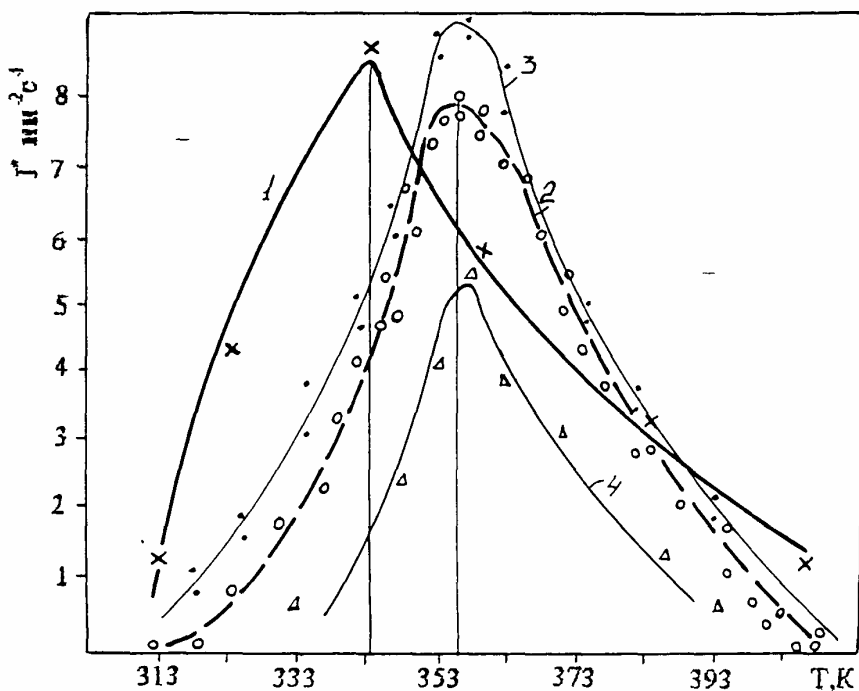


Рис. 3. Графік залежності швидкості зародкоутворення J^* (крива 1), ступеня розмиття рефлексів $(10\bar{1}0)$; (2) на мікроелектроннограмах кристалічних зародків, густини дислокацій в зародку (3), числа блоків (4) від температури відпалювання аморфних плівок селену товщиною 50 нм при їх кристалізації в колоні електронного мікроскопа.

При кристалізації аморфних плівок селену, починаючи від 313 К й вище, утворюються гексагональні мікрозародки з самою різноманітною морфологією й кристалографічним орієнтуванням. Для кількісної оцінки ступеня довершеності зародку (від монокристалу до сфероліту) були відібрані густина дислокацій n_d , число блоків m_b у кристалі та ширина α азимутального розмиття рефлексів на мікроелектроннограмах зародків за методикою [1,5]. Враховуючи різноманітність орієнтувань зародків та залежність реальної структури від їх розмірів, досліджено лише кристали орієнтовані кристалографічно площиною $(10\bar{1}0)$, що лежить в площині плівки, та що досягли однакового розміру (3 мкм).

На рис. 3 (криві 2, 3, 4) наведено графіки залежності α , m_b , n_d від температури. Видно, що вони описуються кривими з максимумами. На

цьому ж малюнку (як вже було вказано вище) для порівняння наведено графік $J^*(T)$ (крива 1). Кореляція кривої $J^*(T)$ з графіками $\alpha(T)$, $m_b(T)$, $n_d(T)$ свідчить про схожість механізмів зародкоутворення і морфологізації зародків. Деякий зсув кривих одна відносно другої пов'язаний з експериментальними особливостями визначення J^* , α , m_b , n_d , а можливо й з тим, що морфологічні особливості зародків зумовлені механізмом вторинного зародкоутворення.

В.Д. Александров – доктор хімічних наук, професор;
П.І. Ігнатенко – доктор фізико-математичних наук, професор;
І.В. Сельська – старший науковий співробітник;
С.О. Фролова – молодший науковий співробітник.

- [1] F. Noboru. Crystallization of the Selenium Vapor // *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **24**(2), pp. 327-331 (1960)
- [2] K.S. Kim, D. Turnbull. Crystallization of Amorphous Selenium film. I. Morphology and kinetics // *J. Appl. Phys.*, **44**(12), pp. 5337-5345 (1973).
- [3] В.Д. Александров. Влияние предыстории на закономерности сферолитной кристаллизации пленок аморфного селена // *Кристаллография*, **26**(3), сс. 624-644 (1981).
- [4] В.Д. Александров. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды // *Дисс. на соискание ученой степени доктора хим. наук*. Донецк. 299 с. Прилож. 60 с. (1992).
- [5] A. Eisenberg. Clase transition temperature in amorphous selenium // *J. Polym. Sci.*, **1**, pp. 177-182, (1963).

- [6] *Свойства элементов. Справочник.* Под ред. М.Е. Дрица // Мет. М.(1985).
[7] Ю.А. Геллер, А.Г. Рейхштатд. *Материаловедение.* Мет. М. (1989).

V.D. Alexandrov, P.I. Ignatenko¹, I.V. Selskaya, S.A. Frolova

Correlation Effects of Crystallisations Parameters and Morphology of Crystals in Selenium Films

*Donbas State Academy of construction and architecture,
2, Derzhavna Str., Makiivka-23, Donetsk region, 86023, Ukraine, 86123, (0622) 97-03-41,
¹Donetsk National University,
24, University Str., Donetsk, 83055, Ukraine, (0622) 999-767*

By both crystallography and lighting of diffraction electronic microscopy methods are investigated crystallization kinetics and morphology of germs in selenium films. The established correlation of dependence of velocity of crystalline formation from temperature and dependence it of morphological parameters from temperature, which confirm close connection of process origin and structures of actual germs.