

УДК 539.213; 536.669; 546.548

О.В. Козусенок¹, О.В. Горіна², В.М. Мар'ян², Ю.А. Горват²,
І.І. Туряниця¹, В.М. Рубіш²

¹Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, м. Ужгород, 88000

²Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ
НАН України 4, вул. Замкові сходи, м. Ужгород, 88000

e-mail: center.uzh@gmail.com

МЕХАНІЗМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ПЛІВОК Sb_2Se_3

Приведено результати досліджень ізо- та неізотермічної кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 оптичним методом. Показано, що з ростом швидкості нагрівання температура фазового переходу з аморфного стану в кристалічний зсувається в ділянку вищих температур. Визначені кінетичні параметри та запропоновано механізм кристалізації плівок.

Ключові слова: аморфні плівки, оптичне пропускання, кристалізація.

Вступ

Аморфні плівки системи сурма-селен завдяки своїм специфічним властивостям є перспективними матеріалами для використання в якості активних середовищ пристроїв енергонезалежної фазової пам'яті, які працюють на принципі зворотного фазового переходу «аморфний↔кристалічний» стан [1-3]. Для виготовлення нанорозмірних шарів із заданими параметрами необхідні відомості про кристалізаційні властивості матеріалів.

Дана робота присвячена вивченню кінетики та механізмів кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 оптичним методом.

Експеримент

Тонкі плівки Sb_2Se_3 товщиною 200 нм одержувались на непідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування полікристалічного Sb_2Se_3 із квазі-замкнених ефузійних комірок.

Дослідження температурно-часових змін оптичного пропускання $\Theta(T, t)$ проводились на $\lambda=920$ нм по методиці, приведеній в [4]. Оптичне випромінювання вводилось в термостат за допомогою оптичного волокна. При вивченні ізотермічної кристалізації плівки поміщались в термостатовану камеру, в якій забезпечувалася стабілізація температури (± 1 К) в ділянці температур 300...550 К. При дослідженні процесів

неізотермічної кристалізації плівок здійснювалося їх нагрівання з різними (заданими) швидкостями. У першому випадку реєструвалася зміна оптичного пропускання від часу при постійній температурі витримки, у другому – зміна пропускання при зростанні температури. Стабілізація температури та лінійне нагрівання зразків здійснювалося за допомогою програмного регулятора температури РИФ-101.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені температурні залежності відносної зміни оптичного пропускання аморфних плівок Sb_2Se_3 при різних швидкостях нагрівання q . При досягненні температури переходу T_ϕ з аморфного стану у кристалічний пропускання плівки стрибкоподібно зменшується (рис. 1, а). Температурний інтервал перехідної області складає 2...5 К. Даний процес є абсолютно незворотним. З ростом q величина T_ϕ зсувається в ділянку вищих температур (рис. 1, а, криві 2, 3).

Залежності швидкості зміни оптичного пропускання $d\Theta(T)/dT$ від T , одержані чисельним диференціюванням залежностей $\Theta(T)/\Theta(293) \sim F(T)$ (рис. 1, а), а, значить, і швидкості зміни частки кристалічної фази $X(t)$ від T , при різних q , наведені на рис. 1, б. Видно, що ці залежності носять складний характер. Зокрема, при $q=1,25$ К/хв. спостерігаються два чіткі максимуми при

450,5 та 452,5 К (рис. 1, б, крива 1). Збільшення q у два рази призводить до того, що в ділянці температур 450...452,5 К спостерігається тільки аномалія на залежності $d\Theta(T)/dT$ від T (рис. 1, б, крива 2). При наступному подвоєнні q низькотемпературна аномалія практично відсутня (рис. 1, б, крива 3).

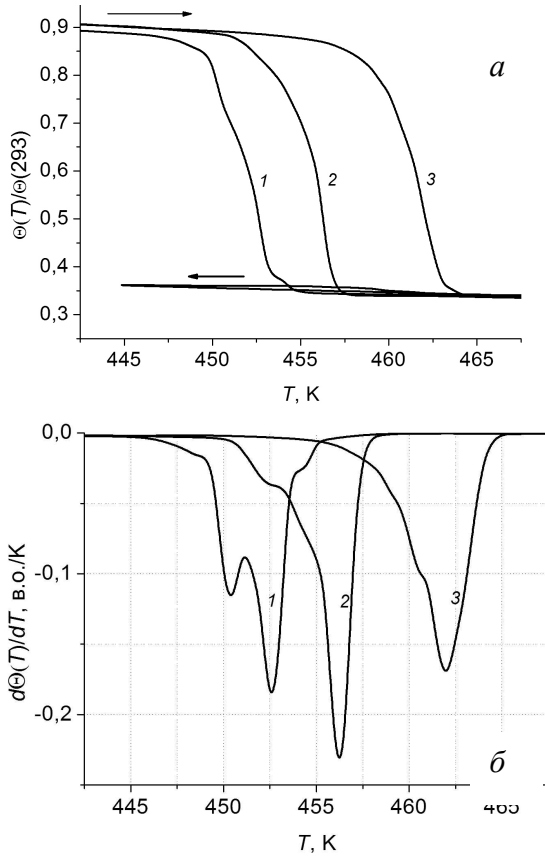


Рис. 1. Залежності $\Theta(T)/\Theta(293)$ (а) та $d\Theta(T)/dT$ (б) від T аморфних плівок Sb_2Se_3 при різних q . q , К/хв.: 1 – 1,25; 2 – 2,5; 3 – 5.

Наявність аномалій на температурних залежностях $\Theta(T)/\Theta(293)$ та $d\Theta(T)/dT$ можна пояснити як кристалізацією різних фаз в плівках, так і змінами механізмів кристалізації та мірності кристалічної фази [5, 6]. Другий варіант, на нашу думку, є більш ймовірним. Для підтвердження даного припущення нами були проведені дослідження кінетики ізотермічної кристалізації плівок Sb_2Se_3 .

Залежності пропускання $\Theta(t)$ плівок від часу відпалу t при різних постійних температурах відпалу T_0 приведені на рис. 2, а. На їх основі по методиці, приведеної в [7], розраховані залежності $X(t)$ від t при варіаціях T_0 (рис. 2, б).

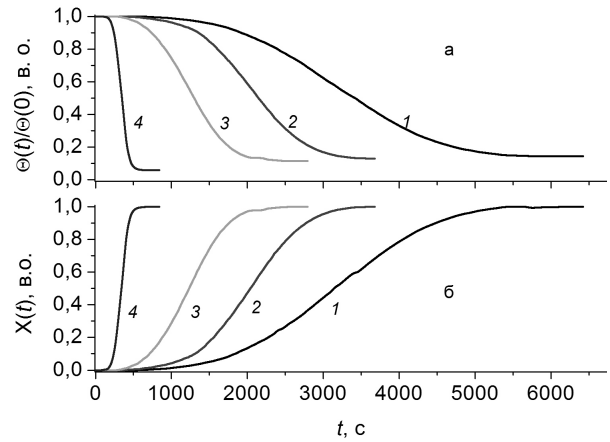


Рис. 2. Залежності $\Theta(t)/\Theta(0)$ (а) та $X(t)$ (б) аморфних плівок Sb_2Se_3 при різних T_0 . T_0 , К: 1 – 433К; 2 – 438К; 3 – 443К; 4 – 448К.

Як видно з рис. 2, зміна $\Theta(T)$ і $X(t)$ відбувається не миттєво, а характеризується певним часом затримки τ_D . Очевидно, що на цій стадії проходить процес росту центрів кристалізації до досягнення ними критичного розміру.

Кінетика процесу кристалізації описується емпіричною залежністю Колмогорова-Аврамі [5], яка встановлює зміну частки кристалічної фази X від часу t :

$$X(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n), \quad (1)$$

де K – постійна швидкості; n – показник степеня. Рівняння (1) одержане в допущенні нескінченно великого об'єму і його застосування можливе при часах $t \leq t_m$ (t_m – час досягнення максимальної швидкості зміни кристалічної частки). На основі (1) методом фазових траєкторій визначено температурно-часовий параметр $Z(t) = K \cdot n \cdot t^{n-1}$, який дозволяє порівняно просто визначити величину n :

$$n = 1 + [\Delta \ln(Z(t)) / \Delta \ln t]. \quad (2)$$

Типові залежності $\ln(Z(t)) = F(\ln t)$ для $t > \tau_D$ при двох значеннях T_0 наведені на рис. 3.

Встановлено, що при $t > \tau_D$ показник степеня реакції кристалізації $n = (0,6 - 0,8) < 1$. Це свідчить про ріст кристалічних зародків до досягнення ними критичних розмірів. Для часів $\tau_D < t < 0,9 \cdot t_m$ показник n знаходиться в діапазоні (3,2–3,4). Проходить ріст триви-

мірних кристалів. Оскільки n фактично визначає число степенів вільності росту, то ця величина може приймати тільки цілі значення (1; 2; 3). Одержані нецілочисельні значення свідчать про те, що процес кристалізації супроводжується нестационарними дифузійними процесами. В часовому інтервалі $0,9t_m < t < t_m$ показник $n \approx 2$ (2,0 – 2,05). Це дає можливість зробити висновок, що при кристалізації тонких плівок Sb_2Se_3 спостерігається геометричний перехід від 3D до 2D моделі росту.

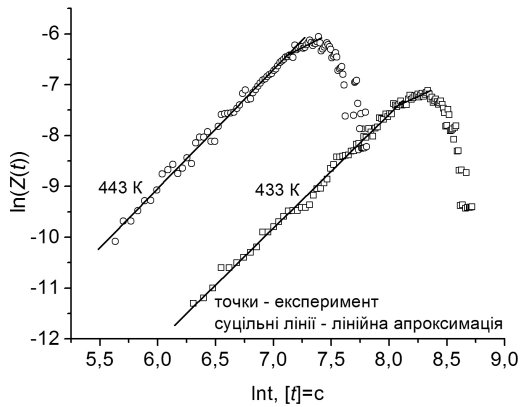


Рис. 3. Типові залежності $\ln(Z(t))=F(\ln t)$ для плівок Sb_2Se_3 при $t > \tau_D$.

В роботі [8] показано, що для лінійного (бездифузійного) росту кристалів можна записати вираз:

$$Kt^n = Clu^a t^{a+b}, \quad (3)$$

де C – константа, яка залежить від форми зародків; I – частота зародкоутворення; u – лінійна швидкість росту; $a=0$, $a=1$, $a>1$, $0<a<1$ відповідно для нульової, постійної, зростаючої або зменшуючої швидкостей зародження; $b=1$; 2; 3 – мірність простору. При цьому $a+b=n$. Згідно [6], при тривимірному рості кристалів, а також для двовимірного росту при гомогенному усталеному зародкоутворенні, значення $n=3$. Для цього випадку, зміна частки вихідної (аморфної) фази визначається з виразу:

$$y(t)=\exp(-Clu^2 t^3). \quad (4)$$

Відповідно до цього нами проведено розрахунки вкладу можливих механізмів в кінетику ізотермічної кристалізації. Результати розрахунків приведено на рис. 4. Видно, що жоден з показників n не забезпечує повного співпадіння експериментальних (рис. 4, світлі кружки) та розрахованих значень (рис. 4, криві 1-3). Аналізувались також можливі комбінації параметру t^n . В результаті розрахунків встановлено, що найкращий результат досягається у випадку $t^n = t^3 + t^2$ (рис. 4, суцільна лінія). Це дає можливість констатувати, що найбільш ймовірним механізмом кристалізації є двовірний ріст кристалів на фоні усталеного зародкоутворення, яке припиняється по мірі виснаження центрів кристалізації.

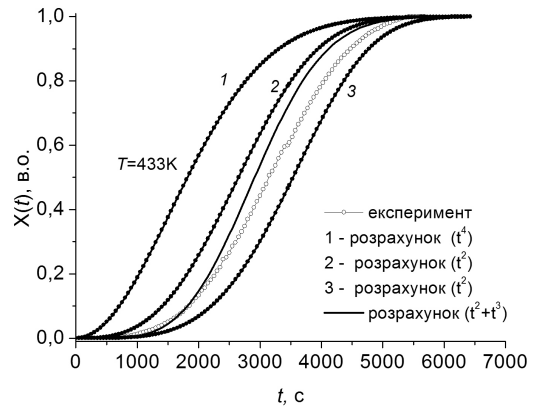


Рис. 4. Експериментальна та розраховані залежності $X(t)$ від t для плівок Sb_2Se_3 (пояснення у тексті).

Висновки

Кристалізація аморфних плівок Sb_2Se_3 супроводжується різким зменшенням оптичного пропускання. Температура переходу плівки в кристалічний стан зростає при збільшенні швидкості нагрівання. На основі вивчення ізотермічної кристалізації та теоретичних розрахунків встановлено, що найбільш ймовірним механізмом кристалізації плівок є двовірний ріст кристалітів на фоні усталеного зародкоутворення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Barton R., Davis C. R., Rubin K., Lim G. New phase-change material for optical recording with short erase time // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V.48. – P. 1255-1257.
2. Tokushuku N., Moritani K., Yanagihara

- ra H. et.al. High C/N recording in Sb_2Se_3/Bi write-once disk // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31, № 2B. – P. 456-460.
3. Rubish V.M., Shtets P.P., Rubish V.V. et.al. Optical media for information recording based on amorphous layers of Sb-Se-In system // J. Optoelectron. and Adv. Mat. – 2003. – V. 5, No. 5. – P. 1193–1197.
 4. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by the optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronic. – 2012. – V.6. 3. – P. 294-297.
 5. Avrami M. Kinetics of phase change I. General theory // J. Chem. Phys. – 1939. – V.7. – P. 1103-1112.
 6. Кузьменко В.М., Мельников В.И. Кинетика изотермической кристаллизации аморфных пленок чистых металлов // В сб. научн. трудов: Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. – Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1987. – С. 111-116.
 7. Туряниця І.І., Козусенок О.В. Кінетичні параметри кристалізації тонких плівок на основі стекл системи Ge-As-Te та їх термооптичні зміни // Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2006. – В. 19. – С. 50-56.
 8. Ranganathan S., Heimendahl M.V. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses // J. Mat. Sci. – 1981. – V.16. – P. 2401-2404.

Стаття надійшла до редакції 05.12.2013

O.V. Kozusenok¹, O.V. Gorina², V.M. Marjan², Yu.A. Horvat²,
I.I. Turjanytsa¹, V.M. Rubish²

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Narodna sq., 3, Ukraine

²Uzhhorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, 88000, Uzhhorod, Zamkovi skhody Str., 4 a, Ukraine

MECHANISM OF CRYSTALLIZATION IN Sb_2Se_3 AMORPHOUS FILMS

The results of isothermal and nonisothermal crystallization investigations of Sb_2Se_3 amorphous films by optical method are given. It is shown that the increase of the heating rate leads to a shift of the phase transition temperature with amorphous state in to crystalline in the high temperature region. The kinetic parameters of the films crystallization determined and its mechanism is presented.

Keywords: amorphous films, optical transmission, crystallization.

A.V. Kozusenok¹, O.V. Gorina², V.M. Mar'yan², Yu.A. Gorvat²,
I.I. Turjanytsa¹, V.M. Rubish²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3

²Ужгородський науково-технологічний центр МОНІ ІПРИ НАН України, 88000, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4 а

МЕХАНІЗМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОΡФНИХ ПЛЕНОК Sb_2Se_3

Приведены результаты исследований изо- и неизотермической кристаллизации аморфных пленок Sb_2Se_3 оптическим методом. Показано, что с ростом скорости нагревания температура фазового перехода с аморфного состояния в кристаллическое сдвигается в область более высоких температур. Определены кинетические параметры и предложен механизм кристаллизации пленок.

Ключевые слова: аморфные пленки, оптическое пропускание, кристаллизация.