

УДК 541.64:546.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ
МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНА В СФЕРОЛИТЫ В НЕКОТОРЫХ
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ

Александров В. Д.

Электронно-микроскопическим и электронографическим методами впервые изучены количественные закономерности сферолитной кристаллизации халькогенидных аморфных пленок на основе селена. Пленки селена с серой при термическом отжиге проявляют склонность к формированию монокристаллов. Легирование селена сурьмой, мышьяком и повышенной концентрацией теллура приводят при кристаллизации к преимущественному росту сферолитов.

В последнее время закономерности формирования кристаллов селена все чаще рассматривают с точки зрения кристаллизации органических полимеров [1–3]. Это не удивительно, поскольку селен является неорганическим полимером, а по своим физическим и, что особенно важно, кристаллизационным свойствам лежит между ПЭ и ПТФЭ. Подобно кристаллам органических полимеров сферолиты селена имеют ламелярное строение, а макромолекулы ориентированы перпендикулярно радиусу сферолита. Монокристаллы и ламели состоят из складчатых или вытянутых макрочепей. Механизм роста кристаллов гексагональной модификации селена можно расчленить на три стадии: складывание макромолекулярных цепей, вытягивание цепей, разворачивание складок и образование связей между цепями в соседних ламелях. Причины, обусловливающие явление встраивания складчатых или вытянутых цепей в упорядоченную структуру, образования дефектных полимерных кристаллов, а также различных надмолекулярных образований, все еще не выяснены не только для селена, но и для полимерных веществ вообще.

Простота строения селена позволяет использовать его в качестве идеального модельного объекта для разработки механизма сферолитной кристаллизации полимеров. Преимущество селена перед органическими и другими неорганическими полимерами заключается в однородности и линейности его макромолекул, в возможности получения тонких аморфных пленок путем испарения в вакууме для прямых электронно-микроскопических и электронографических исследований, в наличии удобного температурного интервала кристаллизации непосредственно под электронным пучком.

Электронно-микроскопическое наблюдение за ростом кристаллов в аморфных пленках селена позволило установить некоторые закономерности сферолитной кристаллизации [4–6], которые являются уникальными и неизвестными не только для органических полимеров, но и для других сферолитообразующих систем. Во-первых, впервые разработана методика количественного изучения закономерностей сферолитной кристаллизации аморфных пленок. Во-вторых, удалось проследить за последовательным превращением монокристаллов в сферолиты в процессе их роста. В-третьих,

используя разработанную методику, авторы указанных работ обнаружили явление экстремальной зависимости так называемой искаженности кристаллов селена, плотности дислокаций и плотности границ волокон от скорости роста кристаллов. И наконец, установлено влияние различных факторов (толщины пленок, примесей, предварительного отжига, старения, скорости напыления пленок, степени вакуума при напылении, освещения и облучения) на величину и положение максимума искаженности.

В данной работе приводятся новые сведения о закономерностях сферолитной кристаллизации двухкомпонентных халькогенидных аморфных пленок на основе селена: Y_xSe_{100-x} ($Y=S, Sb, Te, As; x=0, 1, 5, 10, 15$).

Сплавы халькогенидов соответствующего состава готовили сплавлением компонентов в запаянных эвакуированных (10^{-2} тор) кварцевых ампулах. Расплавы выдерживали при температуре 420° в течение 1 часа, затем резко охлаждали до температуры жидкого азота. Полученные таким образом халькогениды, так же как и чистый селен, испаряли в вакууме 10^{-5} тор и осаждали на скол слюды. Толщина пленок составляла 1000 Å, а скорость напыления — 40 Å/сек . Кристаллизацию пленок осуществляли изотермическим отжигом в вакууме ($2-3 \cdot 10^{-5}$ тор) в интервале температур от 30 до 200° через каждые 5° . Напыление пленок и их кристаллизацию проводили в электровакуумном посту ВУП-2К, а электронно-микроскопическое исследование морфологии и текстуры кристаллов — на отечественном микроскопе УЭМВ-100 К. Данные о структуре исходных образцов приведены в таблице [8, 10-17].

Монокристаллы и отдельные ламели дают точечные микроэлектроноGRAMмы (рис. 1), которые представляют собой сечение обратной решетки сферой Эвальда. В процессе расщепления монокристалла на отдельные ламели точечные рефлексы размыкаются в дугу (рис. 2). Размытие рефлексов вызвано тем, что кристаллическая решетка каждой отдельно взятой ламели в сферолите повернута в плоскости $(11\bar{2}0)$ на некоторый угол α_i относительно соседней ламели. Наличие большого количества ламелей приводит к размытию рефлексов на угол α . Общий угол разориентировки ла-

мелей в пределах всего сферолита равен $\alpha = \sum_{i=1}^N \alpha_i$, где N — число ламелей

в сферолите. В данной работе наблюдение вели за двумя тождественными рефлексами (1010) и $(\bar{1}0\bar{1}0)$. За основу принималась средняя арифметическая величина: $\alpha = (\alpha_{\text{выбр}} + \alpha_{\text{тожд}})/2$, где $\alpha_{\text{выбр}}$ и $\alpha_{\text{тожд}}$ — углы размытия выбранного и тождественного ему рефлексов.

Таким образом, угловая ширина азимутального размытия рефлексов α (рис. 2) является количественным параметром для измерения степени совершенства кристаллов. Термин «искаженность» кристалла или кристаллической решетки, употреблявшийся ранее [4-6] в отношении данного параметра, не совсем удачен. Точнее можно назвать его степенью сферолитизации кристалла.

Экспериметальные исследования показывают, что при отжиге пленок селена с сурьмой и селена с мышьяком, при концентрации второго компонента более 1 атом. % происходит полимеризация данных халькогенидов и стабилизация аморфного состояния. При нагреве же пленок $Se+1 \text{ атом. \% } As, Se+1 \text{ атом. \% } Sb$, а также халькогенидов типа Y_xSe_{100-x} , где $x=1, 5, 10, 15; Y=S, Te$, образуются кристаллы, принадлежащие к гексагональной модификации селена и ориентированные плоскостью $(11\bar{2}0)$ параллельно плоскости пленки. Так же, как и в пленках чистого селена, монокристаллические зародыши порядка 1 мкм имеют ромбовидную форму, а макромолекулы, вытянувшиеся вдоль оси c , располагаются параллельно малой диагонали ромба. В процессе роста с постоянной скоростью ромбовидные кристаллы, достигнув размера 3 мкм , растрескиваются на отдельные ламели, причем межламелярные границы вытягиваются вдоль большой диагонали ромба. Число ламелей, их ширина, длина, число межламелярных границ зависят от размера кристалла, температуры отжига,

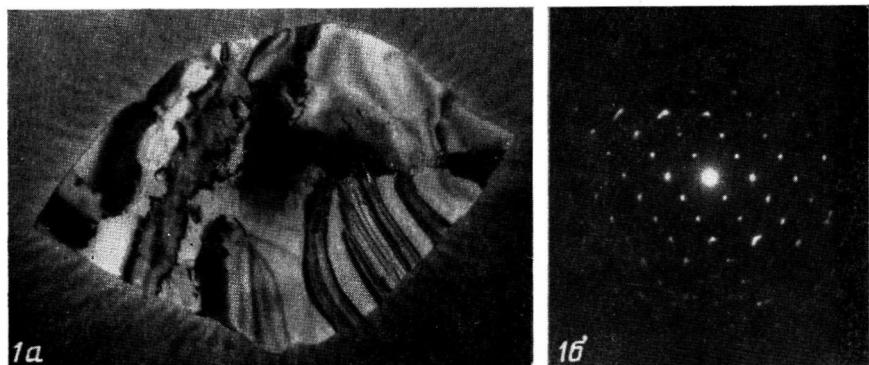


Рис. 1. Монокристалл селена (а), полученный при кристаллизации аморфной пленки Se + 15 атом.% S при 60° и его электронограмма (б)

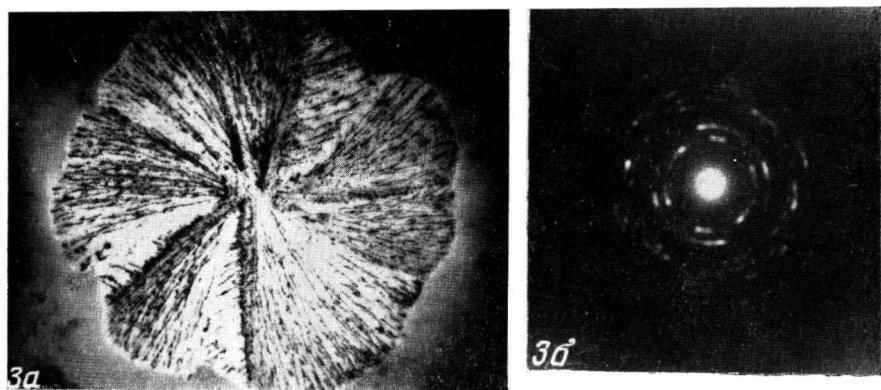


Рис. 3. Сферолит, полученный при кристаллизации аморфной пленки Se + 15 атом.% Te при 90° (а), и электронограмма сферолита (б)

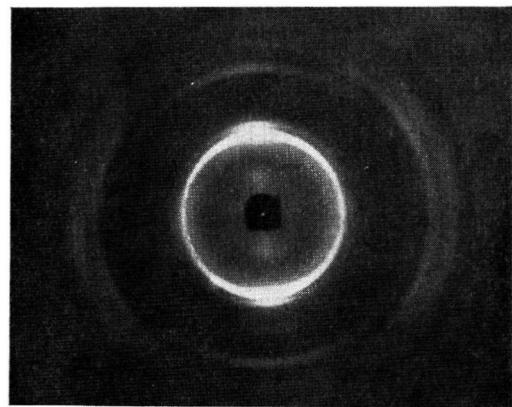


Рис. 3. Рентгенограмма красовой части образца, осаженного под копром

скорости роста, вида и концентрации второго компонента. Поэтому исследования проводили на кристаллах, выращиваемых до одного и того же размера — 5 мкм.

На рис. 1 и 3 показаны типичные кристаллы селена, образующиеся в тонких пленках. Тут же приведены соответствующие электронограммы.

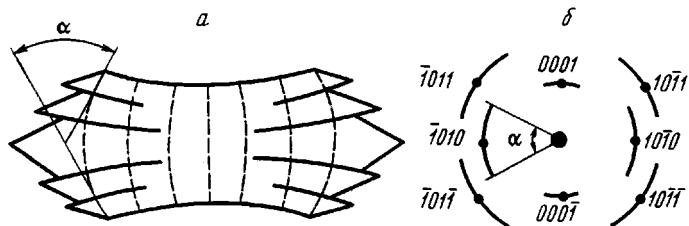


Рис. 2. Схема расщепленного кристалла селена (а) и его электронограммы (б) (пунктиром показано направление оси с)

Для сопоставления данных по влиянию легирования второго компонента на закономерности сферолитной кристаллизации, а также учитывая большую роль условий эксперимента на эти закономерности, одновременно изучалась сферолитная кристаллизация пленок чистого аморфного селена. Во всех рассмотренных пленках зависимость степени сферолитизации кристаллов селена от температуры описывается экстремальной кривой с максимумом. Так, для пленок Se, Se+1 атом. % S, Se+1 атом. % Te толщиной 1000 Å при температуре отжига ниже 55° кристаллы размером 5 мкм сохраняют ромбовидный габитус, а отсутствие размытия точечных рефлексов на электронограммах свидетельствует о монокристаллической морфологии. Начиная с 55°, при увеличении температуры степень сферолитизации постепенно увеличивается и достигает максимальной величины $\alpha_{\max}=110^\circ$ (рис. 4, кривая 1) при температуре $T_{\max}=75^\circ$. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к уменьшению степени сферолитизации. Выше 150° значения $\alpha=0$. Примеси серы и теллура с концентрацией 1 атом. % не изменяют закономерностей сферолитной кристаллизации чистой пленки аморфного селена (кривые 2 и 3 на рис. 4 совпадают с кривой 1).

На рис. 4 приводятся также данные для пленок Se+1 % Sb (кривая 4) и Se+1 % As (кривая 5). В отличие от серы и теллура примеси сурьмы и мышьяка резко увеличивают максимальную степень сферолитизации до 170 и 160° соответственно. Интервал же температур, при которых азимутальное размытие рефлексов на электронограммах кристаллов не равно нулю, иными словами, область сферолитной кристаллизации, смещается в сторону уменьшения температур. Температура T_{\max} , при которой степень сферолитизации является максимальной, уменьшается от 75° для пленок чистого селена до 60–65° для пленок селена с примесями сурьмы или мышьяка.

Результаты исследования закономерностей роста сферолитов в пленках селена, легированных повышенной концентрацией серы и теллура (5, 10, 15 атом. %), представлены на рис. 5, из которого видно, как с увеличением концентрации серы (кривые 5–7) область сферолитной кристаллизации смещается в сторону больших температур, а степень сферолитизации в целом уменьшается. При наибольшей концентрации серы (15 атом. %) величина максимума $\alpha_{\max}=30^\circ$, а его положение соответствует температуре $T_{\max}=110^\circ$.

Увеличение концентрации теллура, наоборот, способствует увеличению степени сферолитизации и смещению области сферолитного роста влево. Например, для пленок Se+15 атом. % Te $\alpha_{\max}=170^\circ$, а $T_{\max}=60^\circ$ (рис. 5, кривая 4).

**Молекулярная структура, характерная для исходных образцов Y_xSe_{100-x}
($Y = S, Te, Sb, As; x = 0, 1, 5, 10, 15$)**

Материал	Фракции различной молекулярной массы		T_c
	макромолекулярные цепи	некристаллизующиеся фракции	
Se (аморфный)	Se_n	Циклы: Se_8^*	31
Se (пленка, 1000 Å)	Se_n, Se_n'	Se_8^*, Se_8^*	—
Se + 1 атом.% Te	$Se_n, Te-Se-...-Se-Te$	Se_8^*, Te_2Se_6	30
Se + 5 атом.% Te	$Te-Se-...-Se-Te$	$Se_8^*, Te_2Se_6, Te_3Se_5$	28
Se + 10 атом.% Te	$Te-Se-...-Se-Te$	$Se_8^*, Te_2Se_6, Te_3Se_5$	23
Se + 15 атом.% Te	$Te-Se-...-Se-Te$	$Se_8^*, Te_2Se_6, Te_3Se_5$	18
Se + 1 атом.% S	Se_n	Se_8^*, Se_8^*, Se_8 и др. мономерные частицы S_xSe_{8-x} ($x = 4-8$)	32
Se + 5 атом.% S	$Se_n, S-Se-...-Se-S$	S_xSe_{8-x} ($x = 4-8$)	37
Se + 10 атом.% S	$S-Se-...-Se-S$	S_xSe_{8-x} ($x = 4-8$)	41
Se + 15 атом.% S	$S-Se-...-Se-S$	S_xSe_{8-x} ($x = 4-8$)	45
Se + 1 атом.% Sb	Se_n	Циклы Se_8^* Частицы Se_2Se_3	37
Se + (5–15) атом.% Sb		Не кристаллизуется	—
Se + 1 атом.% As	Se_n	Циклы Se_8^* Полимерная сетка ($SeAs_{3-x}$) _n	40
Se + 5 атом.% As		Не кристаллизуется	56
Se + (10–15) атом.% As		Не кристаллизуется	—

Таким образом, при легировании селена теллуром происходит в основном рост сферолитов. Легирование же селена серой создает благоприятные условия для образования монокристаллов.

Для трактовки полученных экспериментальных данных необходимо знать механизм образования сферолитов. Однако он до сих пор находится в стадии разработки. В работе [7] развиваются представления о том, что напряжения, вызванные объемными изменениями в процессе роста кристаллов, могут быть причиной сферолитной кристаллизации в аморфных пленках селена. Предлагается формула, позволяющая определять напряжения в каждый момент времени на заданном расстоянии r от центра кристалла при любой скорости роста v :

$$\sigma = 2\sigma_{\max} \left(\frac{v\tau}{r} \right)^2 \left[\exp \left(-\frac{r}{v\tau} \right) + \frac{r}{v\tau} - 1 \right]$$

где $\sigma_{\max} = G\varepsilon$, G — модуль сдвига аморфного селена; ε — относительное перемещение поверхностных точек растущего кристалла в радиальном направлении, обусловленное взаимодействием двух сред; τ — время релаксации напряжений.

Величины τ , v , G , ε зависят от температуры. В этой работе показано, что зависимость напряжений σ от скорости роста v описывается кривой с максимумом и наблюдается корреляция с кривой зависимости степени сферолитизации от скорости роста кристаллов в аморфных пленках селена толщиной 1000 и 400 Å. Мы повторили расчеты, в точности следуя методике и привлекая те же литературные источники с данными зависимости времени механической релаксации τ от температуры, какими пользовались авторы цитируемой работы. Оказалось, что напряжения с увеличением скорости роста убывают. Авторы допустили несколько неточностей. Во-первых, времена релаксации напряжений во всем температурном интервале кристаллизации тонких аморфных пленок селена толщиной 1000 и 400 Å никем не проводились. Экстраполирование кривой зависимости величины τ от температуры для блочного полимера селена в область высоких температур кристаллизации и ее использование для расчета напряже-

ний в тонких пленках некорректно. Расчеты, проделанные нами с привлечением времен релаксации для тонких селеновых пленок [8], свидетельствуют о том, что напряжения, вызванные объемными изменениями в процессе роста кристаллов при любой температуре кристаллизации, примерно на два порядка меньше напряжений, расщепляющих монокристаллы селена, причем с ростом температуры (или скорости роста) напряжения уменьшаются.

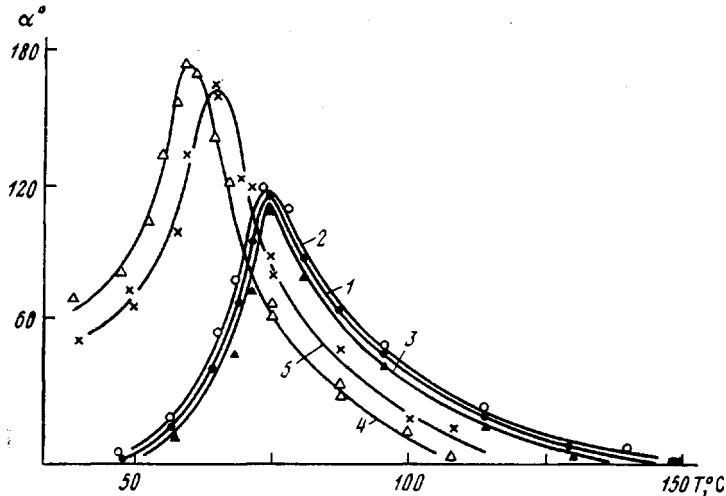


Рис. 4. Зависимость степени сферолитизации α от температуры кристаллизации аморфных пленок Se (1); Se+1 атом.% S (2); Se+1 атом.% Te (3); Se+1 атом.% Sb (4) и Se+1 атом.% As (5)

Другим возможным механизмом образования сферолитов является «концентрационный», учитывающий как микро-, так и макромолекулярную структуру аморфного и кристаллического селена [9]. Пары селена, осаждающиеся в вакууме на холодную подложку, состоят из молекул Se_2 , Se_4 , Se_6 и Se_8 . При их быстрой конденсации формируются термодинамически наиболее выгодные *цикло-* и *транс*-молекулярные конфигурации — замкнутые кольца Se_8 и короткие цепочки Se_n . Об этом свидетельствуют данные по растворению аморфных пленок селена в сероуглероде [10].

При увеличении температуры (выше области стеклования) одновременно происходит два самостоятельных процесса — кристаллизация и полимеризация. Гексагональные кристаллы селена образуются по механизму складывания цепей, тогда как селеновые кольца являются некристаллизующейся фракцией для данной модификации селена и вытесняются фронтом роста в аморфную среду [11]. Полимеризация селена происходит по схеме кольцо — бирадикал $Se_8 \cdot + \cdot Se_8 \rightarrow Se_{16} \cdot$ и цепочка — бирадикал $\cdot Se_8 \cdot + \cdot Se_n \rightarrow Se_{n+8} \cdot$ [12,13]. В области «низких» температур ($40-55^\circ$) в тонких пленках преобладает реакция разрушения колец. Большое количество цепочек со свободными радикалоподобными концами легче реагирует с соседними цепочками и кольцами, поскольку при данных температурах молекулы малоподвижны. В результате частичного разрушения концентрация колец уменьшается и наблюдается рост монокристаллических зародышей. Выше 55° подвижность цепочек увеличивается, возрастает вероятность полимеризации за счет цепей, так как энергия активации реакции цепочки — бирадикал меньше энергии активации роста цепи за счет распада колец. Одновременно увеличивается скорость роста кристаллов. При этом низкомолекулярные фракции (кольца) могут захватываться встраивющимися в упорядоченную структуру цепями и быть причиной образования дефектов и увеличения степени сферолитизации кристаллов. С даль-

нейшим повышением температуры (выше температуры T_{\max} , при которой наблюдается максимальная степень сферолитизации) происходит частичная деполимеризация [12], распад длинных макромолекул и колец на короткие цепочки и вновь создаются условия для уменьшения степени сферолитизации и роста монокристаллов.

При легировании селена серой или теллуром наблюдается зависимость между изменением концентрации некристаллизующихся фракций (селеновых и смешанных колец Se_8^+ , S_5Se_3 , Se_5Te_3 и пр.) и изменением степени сферолитизации кристаллов с увеличением концентрации легирующего компонента. Так, при введении серы до 10–15 атом. % суммарная доля селеновых и смешанных колец уменьшается [14]. В этих же халькогенидах с увеличением концентрации серы степень сферолитизации α уменьшается,

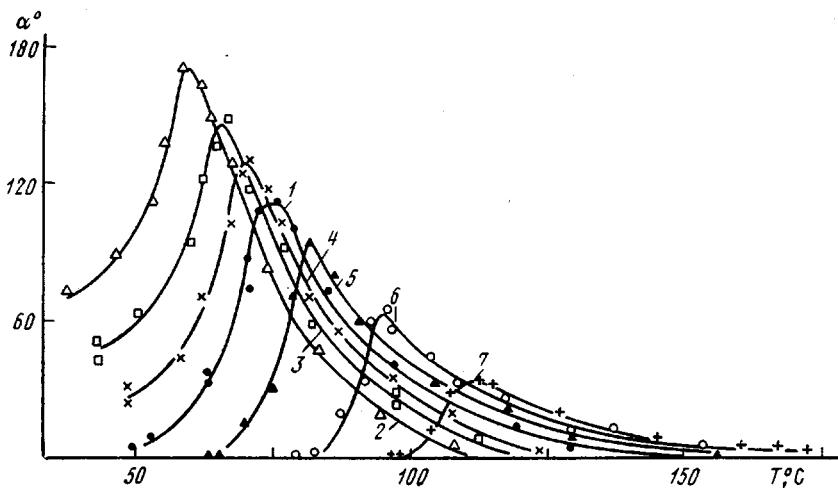


Рис. 5. Зависимость степени сферолитизации α от температуры кристаллизации T аморфной пленки селена (1) и пленок селена, легированных 5 (2), 10 (3) и 15 атом. % Te (4), а также 5 (5), 10 (6) и 15 атом. % S (7)

а с увеличением концентрации теллура в системе Se–Te растет как содержание колец, так и степень сферолитизации кристаллов.

Смещение максимальной степени сферолитизации α_{\max} по оси абсцисс (рис. 4 или 5) связано с тем, что при уменьшении концентрации колец их подвижность в высокомолекулярной среде возрастает. Для того чтобы захватить кольца, кристалл должен расти с большей скоростью, т. е. при большей температуре.

Примеси сурьмы и мышьяка, взаимодействуя с молекулами селена, создают дополнительные стерические помехи для роста бездефектных кристаллов. Многочисленные поперечные спшивки вместе с селеновыми кольцами способствуют увеличению степени сферолитизации кристаллов, а при повышении концентрации этих компонентов (больше 1 атом. %) и вовсе прекращается процесс кристаллизации.

Представления о том, что изменения вязкостных и релаксационных свойств среды непременно должны приводить к соответствующим изменениям в степени дефектности растущих кристаллов не всегда подтверждаются на опыте. Так, сера с концентрацией 5, 10, 15 атом. % увеличивает вязкость, но уменьшает степень сферолитизации, а теллур (5–20 атом. %), наоборот, уменьшает вязкость Se и одновременно увеличивает величину α .

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A15, 1905, 1973.
 2. R. Crystal, Polymer Preprints, 13, 799, 1972.
 3. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, т. 1, «Мир», 1977, стр. 380.
 4. И. Е. Болотов, В. Д. Александров, А. В. Кожин, С. Б. Фишелеева, И. Н. Демидов, Физика металлов и металловедение, 37, 1191, 1974.
 5. И. Е. Болотов, В. Д. Александров, В сб. Кристаллизация тонких аморфных пленок, Свердловск, 1975, стр. 24; Деп. ВИНИТИ № 3742-75, 1975.
 6. В. Д. Александров, И. Е. Болотов, Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1976, стр. 222.
 7. И. Е. Болотов, Л. П. Новикова, Кристаллография, 24, 163, 1976.
 8. C. Wronski, J. Appl. Phys., 39, 1477, 1968.
 9. В. Д. Александров, В сб. Кристаллизация тонких аморфных пленок, Свердловск, 1975, стр. 72; ВИНИТИ, Деп. № 3742-75, 1975.
 10. U. Tokihiro, M. Shozo, Sh. Tatsuro, O. Akira, Bull. Fac. Enj. Hokkaido Univ., 74, 19, 1975.
 11. M. C. Coughlin, B. Wunderlich, J. Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1735, 1973.
 12. A. Eisenberg, A. Tobolski, J. Polymer. Sci., 96, 19, 1960.
 13. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободнорадикального замещения, «Мир», 1974, стр. 38.
 14. J. Schottmiller, M. Tabak, C. Licovsky, A. Ward, J. Non-Cryst. Solids, 4, 80, 1970.
 15. М. Эль-Мосли, З. У. Борисова, Изв. АН СССР, серия неорган. материалы, 3, 923, 1967.
 16. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, «Мир», 1974, стр. 385.
 17. S. I. Dzalilov, K. J. Rzaev, Phys. stat. solid., 20, 261, 1967.
-

REGULARITIES OF THE TRANSFORMATION OF SELENIUM MONOCRYSTALS INTO SPHERULITES IN CERTAIN CHALKOGENATED AMORPHOUS FILMS

Aleksandrov V. D.

S u m m a r y

Qualitative regularities of the spherulitic crystallization of chalkogenated amorphous films based on Se have first been studied using the methods of electron microscopy and electronography. At thermal annealing the films of selenium with sulfur are capable to form monocrystals. The alloyage of selenium by antimony, arsenic and the increased concentration of tellurium results in predominant increase in spherulites at crystallization.