

06

Исследование *in situ* кинетики твердофазной реакции, активированной энергией упругих напряжений при формировании наноразмерной пленочной структуры $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$

© В.Я. Когай

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: vkogai@udman.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2018 г.

Впервые исследована *in situ* кинетика твердофазной химической реакции, активированная энергией упругих напряжений при формировании наноразмерной пленочной структуры $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$. Показано, что время, при котором начинается твердофазная химическая реакция, а также величина электрического напряжения гетерослоя $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$ существенно зависят от толщины пленки As_2Se_3 . При критической толщине пленки As_2Se_3 , равной 110 nm, достигается пороговое значение энергии упругих напряжений. Релаксация этой энергии по зародившимся в пленочной системе новым дефектам-микропорам и микротрещинам приводит к активации и увеличению скорости твердофазной химической реакции. Представлен механизм действия положительной обратной связи между химической реакцией в твердом теле и упругими напряжениями.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46915.17450

Исследование процессов, связанных с влиянием дефектов, механических напряжений в твердом теле на кинетику твердофазных

химических реакций, представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес.

Особенностями твердофазных химических реакций являются высокие градиенты концентрации реагентов, высокие скорости реакции, локализация зоны реакции и непосредственное участие дефектов в твердофазном превращении.

Твердофазные химические реакции протекают на реакционных межфазных границах раздела, где существует контакт между реагентами [1], и распространяются в виде фронта [2]. Вследствие структурных и объемных несоответствий между исходной и конечной фазами в твердых телах возникают механические напряжения, влияющие как на скорость химических реакций, так и на их кинетику [3,4].

Инициировать твердофазную химическую реакцию в двухслойных пленках можно термическим нагревом [5–7], лазерным излучением [8,9], пучком электронов [10].

Твердофазные химические реакции могут протекать в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при быстром температурном нагреве пленочных образцов (скорость не менее 20 K/s) [11]. Также твердофазные химические реакции могут протекать самопроизвольно (спонтанно) при комнатной температуре в режиме взрывной кристаллизации. Спонтанная взрывная кристаллизация наблюдалась нами в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu и Se/In [12,13]. Многие твердофазные процессы сопровождаются возникновением механических напряжений, при этом остается малоизученным влияние этих напряжений на скорость и кинетику твердофазных химических реакций.

В настоящей работе исследуется *in situ* кинетика твердофазной химической реакции, активированной энергией упругих напряжений при формировании наноразмерной пленочной структуры Cu/As₂Se₃.

Наноразмерные пленочные структуры Cu/As₂Se₃ формировались одновременно на стеклянной подложке размером 20 × 15 mm и в межэлектродном зазоре контактных площадок. Контактные площадки с межэлектродным зазором размером 0.5 × 1.0 mm были сформированы на стеклянной подложке по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au. Испарение исходных навесок Cu и As₂Se₃ проводилось в рабочей камере при вакууме 10⁻³ Pa и температуре подложки 300 K. Твердофазная химическая реакция, протекающая в наноразмерной пленочной структуре Cu/As₂Se₃

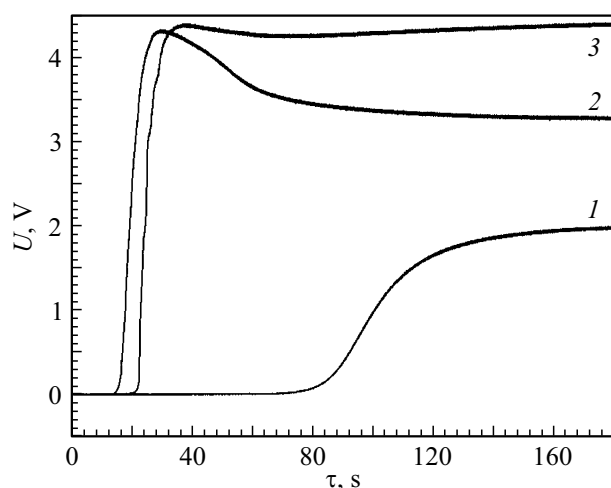


Рис. 1. Кинетические кривые твердофазной химической реакции в наноразмерной пленочной структуре Cu/As₂Se₃ при различной толщине пленки As₂Se₃. 1 — Cu(36 nm)/As₂Se₃(64 nm), 2 — Cu(36 nm)/As₂Se₃(110 nm), 3 — Cu(36 nm)/As₂Se₃(154 nm).

при релаксации энергии упругих напряжений, приводила к изменению электрического сопротивления гетерослоя Cu/As₂Se₃. Электрическое сопротивление гетерослоя Cu/As₂Se₃ преобразовывалось в напряжение и регистрировалось с помощью электронной платы L-1250 [14].

Для определения толщины пленок Cu и As₂Se₃ использовался эллипсометрический метод. Идентификация образующихся фаз проводилась на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (CuK_α-излучение). Обработка данных рентгеновской дифракции осуществлялась с помощью универсальной программы DIFFRAC. EVA.

На рис. 1 представлены кинетические кривые твердофазной химической реакции, активированной энергией упругих напряжений при формировании наноразмерной пленочной структуры Cu/As₂Se₃. Видно, что время, при котором начинается твердофазная химическая реакция, а также величина электрического напряжения гетерослоя Cu/As₂Se₃ существенно зависят от толщины пленки As₂Se₃. Толщина пленки As₂Se₃ изменялась от 64 до 154 nm, а толщина пленки Cu во всех образцах была одинаковой и составляла 36 nm.

Тонкие пленки As_2Se_3 , полученные в неравновесных условиях (высокие скорости осаждения и низкие температуры подложки), содержат высокие концентрации точечных, линейных и объемных дефектов, что способствует накоплению энергии упругих напряжений. Из-за наличия высокой концентрации дефектов в пленочной структуре $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$ происходит диффузионный массоперенос Cu в пленку As_2Se_3 . Исчезновение слоя меди при ее диффузии в пленку As_2Se_3 приводит к возрастанию электрического напряжения гетерослоя $\text{Cu}(36 \text{ nm})/\text{As}_2\text{Se}_3(64 \text{ nm})$ с 0 до 1.86 V (рис. 1, кривая 1). Электрическое напряжение гетерослоя $\text{Cu}(36 \text{ nm})/\text{As}_2\text{Se}_3(64 \text{ nm})$ начинает изменяться через 80 s после одновременного включения испарителя As_2Se_3 и электронной платы L-1250 (рис. 1, кривая 1). В результате твердофазного химического взаимодействия на межфазной границе образуются зародыши новой фазы, соответствующие стеклообразному тройному соединению CuAsSe_2 . Согласно [15], в системе $\text{As}-\text{Se}-\text{Cu}$ наибольшей способностью к стеклообразованию обладают сплавы с соотношением As и Se , изменяющимся от 1:1 до 1:2.5. В такие сплавы можно ввести до 25 at.% Cu . При химическом взаимодействии Cu с As и Se формируется стеклообразное тройное соединение CuAsSe_2 . Из-за различия плотностей фаз As_2Se_3 и CuAsSe_2 в пленочной системе возрастает энергия упругих напряжений, приводящая к зарождению и росту микропор на границе раздела старой и новой фаз [16]. Микропоры являются эффективными каналами для релаксации накопленной энергии упругих напряжений. Релаксация этой энергии приводит к дальнейшему ускорению диффузионного массопереноса Cu в пленку As_2Se_3 , а также к активации скорости твердофазной химической реакции. Благодаря положительной обратной связи между химической реакцией в твердом теле и упругими напряжениями скорость твердофазной химической реакции возрастает многократно, что обуславливает прогрессивное нарастание концентрации новых дефектов. Появление новых дефектов способствует дальнейшему протеканию твердофазной реакции.

На дифрактограмме образца $\text{Cu}(36 \text{ nm})/\text{As}_2\text{Se}_3(64 \text{ nm})$, полученного на стеклянной подложке размером $20 \times 15 \text{ mm}$, после твердофазной химической реакции отражений от кристаллических фаз не наблюдается (рис. 2, кривая 1). Как и в работе [15], Cu полностью растворяется в пленке As_2Se_3 с образованием стеклообразного тройного соединения CuAsSe_2 .

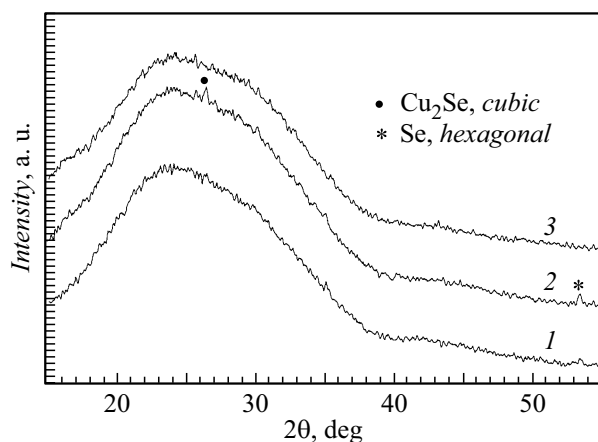


Рис. 2. Дифрактограммы наноразмерной пленочной структуры Cu/As₂Se₃ на стеклянной подложке после твердофазной химической реакции при различной толщине пленки As₂Se₃. 1 — Cu(36 nm)/As₂Se₃(64 nm), 2 — Cu(36 nm)/As₂Se₃(110 nm), 3 — Cu(36 nm)/As₂Se₃(154 nm).

При увеличении толщины пленки As₂Se₃ до 110 nm процесс твердофазной химической реакции протекает быстрее. В наноразмерной пленочной структуре Cu(36 nm)/As₂Se₃(110 nm) электрическое напряжение гетерослоя Cu/As₂Se₃ начинает изменяться через 14 s после одновременного включения испарителя As₂Se₃ и электронной платы L-1250 (рис. 1, кривая 2). При этом резко возрастает электрическое напряжение гетерослоя Cu/As₂Se₃ с 0 до 4.25 V (рис. 1, кривая 2). Толщина пленки As₂Se₃, равная 110 nm, является критической. При этой толщине пленки достигается пороговое значение энергии упругих напряжений, и пленка становится полностью непрерывной [17]. В результате взаимодействия дефектов в пленочной системе возникают коллективные явления, приводящие к их пространственному перераспределению и образованию более крупных дефектов, наличие которых способствует зарождению и росту микротрещин. В работе [18] установлено, что при превышении механической нагрузкой критического значения форма микропоры становится неустойчивой, и она превращается в зародыш микротрещины.

Благодаря высокой плотности энергии упругих напряжений в наноразмерной пленочной структуре $\text{Cu}(36 \text{ nm})/\text{As}_2\text{Se}_3(110 \text{ nm})$ наряду со стеклообразным тройным соединением CuAsSe_2 формируются зародыши новых кристаллических фаз: гексагональный Se с параметрами кристаллической решетки $a = 11.362 \text{ \AA}$, $c = 4.429 \text{ \AA}$ и кубический Cu_2Se ($a = 5.840 \text{ \AA}$) (рис. 2, кривая 2). С образованием зародышей кристаллических фаз Cu_2Se и Se связано уменьшение электрического напряжения в гетерослое $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$ с 4.25 до 3.55 V (рис. 1, кривая 2).

Дальнейшее увеличение толщины пленки As_2Se_3 до 154 nm приводит к нарушению коллективных свойств и снижению плотности энергии упругих напряжений. В наноразмерной пленочной структуре $\text{Cu}(36 \text{ nm})/\text{As}_2\text{Se}_3(154 \text{ nm})$ электрическое напряжение гетерослоя $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$ начинает изменяться через 20 s после одновременного включения испарителя As_2Se_3 и электронной платы L-1250 (рис. 1, кривая 3). Кинетическая кривая твердофазной химической реакции имеет вид ступеньки с резким возрастанием электрического напряжения гетерослоя $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$ с 0 до 4.35 V (рис. 1, кривая 3). На дифрактограмме образца $\text{Cu}(36 \text{ nm})/\text{As}_2\text{Se}_3(154 \text{ nm})$, полученного на стеклянной подложке размером $20 \times 15 \text{ mm}$, после твердофазной химической реакции отражений от кристаллических фаз не наблюдается (рис. 2, кривая 3). Это свидетельствует о том, что Cu полностью растворяется в пленке As_2Se_3 с образованием стеклообразного тройного соединения CuAsSe_2 .

Для протекания твердофазной химической реакции накопление энергии упругих напряжений в пленке As_2Se_3 является недостаточным. Необходимо создать условия для высвобождения этой энергии. В нашем случае таким условием является образование в пленке As_2Se_3 новых дефектов (микропор и микротрещин). Релаксация накопленной энергии упругих напряжений по этим дефектам активирует дальнейшее протекание твердофазной реакции.

Таким образом, в работе показано, что скорость твердофазной химической реакции, протекающей в наноразмерной пленочной структуре $\text{Cu}/\text{As}_2\text{Se}_3$, активируется и возрастает в результате релаксации энергии упругих напряжений по зародившимся новым дефектам — микропорам и микротрещинам. На основе полученных экспериментальных результатов представлен механизм положительной обратной связи между химической реакцией в твердом теле и упругими напряжениями. Действие этого механизма заключается в следующем: дефекты, возникающие в стеклообразных пленках As_2Se_3 , способствуют

диффузионному массопереносу Cu в пленку As_2Se_3 . Cu, диффундируя в пленку As_2Se_3 , вступает в химическое взаимодействие с As и Se, и образуется новое стеклообразное тройное соединение $CuAsSe_2$. Из-за различия плотностей фаз As_2Se_3 и $CuAsSe_2$ в пленочной системе возрастает энергия упругих напряжений, приводящая к зарождению и росту новых дефектов (микропор и микротрещин) на границе раздела старой и новой фаз. Именно они являются эффективными каналами для сброса накопленной энергии упругих напряжений. Релаксация этой энергии приводит к дальнейшему диффузионному массопереносу Cu и увеличению скорости твердофазной химической реакции. Благодаря положительной обратной связи между химической реакцией в твердом теле и упругими напряжениями скорость твердофазной химической реакции возрастает многократно, что обуславливает прогрессивное нарастание концентрации новых дефектов и так далее до завершения твердофазного превращения.

Список литературы

- [1] Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
- [2] Болдырев В.В. // Успехи химии. 1973. Т. 42. В. 7. С. 1161–1183.
- [3] Болдырев В.В., Чупахин А.П., Сидельников А.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Т. 17. № 6. С. 31–38.
- [4] Sidelnikov A.A., Chupakhin A.P., Boldyrev V.V. // React. Solids. 1987. N 3. P. 1–19.
- [5] Pardička B., Zaka H., Erdélyi G., Langer G., Ibrahim M., Schmitz G., Balogh-Michels Z., Erdélyi Z. // Scripta Mater. 2018. V. 149. P. 36–39.
- [6] Жарков С.М., Моисеенко Е.Т., Алтунин Р.Р., Николаева Н.С., Жигалов В.С., Мягков В.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. В. 7. С. 472–477.
- [7] Когай В.Я., Михеев К.Г., Михеев Г.М. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 15. С. 34–41.
- [8] Her Y.C., Chen C.W. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. N 4. P. 043518.
- [9] Mikheev K.G., Kogai V.Ya., Mikheev G.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 917. P. 062003.
- [10] Жарков С.М., Квеглиц Л.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 5. С. 938–944.
- [11] Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н., Жигалов В.С., Польский А.И., Мягков Ф.В. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. В. 5. С. 268–273.
- [12] Когай В.Я., Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. В. 9. С. 514–517.
- [13] Когай В.Я., Вахрушев А.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 23. С. 34–38.

- [14] *Когай В.Я., Александрович А.Н.* // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 4. С. 633–635.
- [15] *Борисова З.У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 344 с.
- [16] *Кужушкин С.А., Тентилова И.Ю., Пронин И.П.* // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 3. С. 571–575.
- [17] *Abermann R., Koch R.* // Thin Solid Films. 1985. V. 129. P. 71–78.
- [18] *Кужушкин С.А., Кузьмичев С.В.* // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 8. С. 1390–1394.