

# КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ Ge-As-Te ТА ЇХ ТЕРМООПТИЧНІ ЗМІНИ

І.І. Туряниця, О.В. Козусенок

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Університетська, 14

Показано, що реєстрація зміни оптичного пропускання дає можливість визначати кінетичні параметри реакції кристалізації. Визначені кінетичні параметри реакції кристалізації та зроблена ідентифікація виділених кристалічних фаз. Встановлено, що змінюючи склад і температуру підігріву плівки можна в певних межах керувати чутливістю шарів системи *Ge-As-Te*.

Актуальність дослідження процесів кристалізації в тонких плівках аморфних конденсатів системи *Ge-As-Te* зумовлена можливістю, залежно від хімічного складу і зовнішніх впливів, утворювати різні метастабільні фази [1, 2]. Ця властивість робить їх перспективними для реалізації на їх основі пристроїв призначених для реєстрації хвильових полів ІЧ-випромінювання [3]. Вивчення кінетики і механізмів структурних перетворень, складу фаз, які виділяються при кристалізації, дасть можливість виробити конкретні рекомендації з метою підвищення температурночасової стабільності, зміни їх властивостей при варіаціях складу, умов одержання та експозиції, тобто забезпечити можливість оптимізації складу реєструючої плівки і умов фотооптичного запису.

В більшості випадків зміна фазового складу речовини приводить до зміни її фізичних параметрів. Відомі фізичні методи контролю (РФА, ДТА і т.п.) інформативні, але громіздкі в плані технічної реалізації. Нами встановлено, що реєстрація зміни оптичного пропускання, дає можливість вивчати кристалізаційні процеси та визначати кінетичні параметри для реалізації вище приведеної мети.

## Методика експерименту

Плівки одержували методом дискретного термічного випаровування в вакуумі. Конденсація здійснювалась на непідігрітій скляній підкладці. Швидкість конденсації шарів знаходилась в межах

$v = (3 \div 10) \text{ \AA/s}$ . Товщина плівок складала  $d = 0,18 \text{ мкм}$ . Вихідні стекла, для одержання плівок, розрізу  $(As_{50}Te_{50})_x(Ge_{15}Te_{85})_{100-x}$  були синтезовані з високоочищених елементарних компонент в запаяних вакуумованих ампулах. Максимальна температура синтезу складала  $950^\circ\text{C}$ , з витримкою розплаву при цій температурі на протязі 20–25 годин. Процес охолодження розплаву проводився у воді з метою одержання аморфного матеріалу.

Реєстрація зміни пропускання проводилась на довжині хвилі He-Ne лазера ( $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ ). При дослідженнях зразки поміщались в термостатовану камеру, в якій забезпечувалась стабілізація температури, при вивченні ізотермічної кристалізації, і нагрів зразків з постійною швидкістю ( $q = 1,6 \text{ K/s}$ ) – неізотермічна кристалізація. У першому випадку реєструвалась зміна оптичного пропускання від часу при постійній температурі витримки, у другому – зміна пропускання від температури. Інтенсивність лазерного випромінювання, з метою усунення можливих фотоструктурних змін під його дією, ослаблювали за допомогою нейтральних світлофільтрів.

Для ідентифікації виділених при кристалізації фаз проводились рентгеновські дослідження близьких по складу до досліджуваних плівок монокристалів стекла. Вивчення кристалізації проводили на порошках стекел з допомогою дифрактометра PW 1373–PW 1065/50 (Philips).

Вивчення можливості реєстрації неперервного лазерного випромінювання на

довжині хвилі 10,6 мкм проводилось на плівках товщиною  $\sim 10^3 \text{ \AA}$  напилених на тонку підкладку з слюди. На цій довжині плівки *Ge-As-Te* є практично прозорими, а поглинання випромінювання в слюді відбувається в шарі товщиною  $\sim 15$  мкм при відносно малому коефіцієнті відбивання ( $R \approx 12\%$ ). Окрім цього слюда має низьку теплопровідність, що дає можливість збільшити роздільну здатність реєструючого елемента.

Реєстрація випромінювання проводилась на стенді для випробувань, зібраному на оптичній лаві ОСК-2. Джерелом випромінювання служив лазер з довжиною хвилі  $\lambda = 10,6$  мкм. Послаблення випромінювання здійснювали за допомогою набору каліброваних світлофільтрів, які забезпечували послаблення в 400 разів з дискретністю  $\sim 2$ . Час засвітки змінювався з допомогою фотозатвора від 0,2 до 15 с з дискретністю 0,1 с. Тобто, потужність випромінювання змінювалась від 2 до 30 Вт. Результати реєстрації вимірювались на мікроденситометрі в прохідному світлі ( $\lambda = 0,6$  мкм).

### Результати та їх аналіз

**Ізотермічна кристалізація.** Залежності пропускання  $\tau$  для плівок двох складів від часу при різних постійних температурах витримки приведені на рис. 1.

Одержані результати дають можливість визначити залежність частини закристилизованого об'єму  $X$  від часу при варіаціях температури витримки з наступною метою визначення кінетичних параметрів реакції кристалізації. В загальному випадку частина закристилизованого об'єму визначається з наступного співвідношення [4]

$$X = \frac{V(t) - V(\infty)}{V(0) - V(\infty)} = \frac{\Pi(t) - \Pi(\infty)}{\Pi(0) - \Pi(\infty)}, \quad (1)$$

де  $V(t)$ ,  $V(0)$ ,  $V(\infty)$  – об'єми кристалічної фази, відповідно, в поточний і початковий моменти часу та повний об'єм кристалічної фази по закінченню процесу кристалізації; параметром  $\Pi$  може бути будь-яка фізична величина лінійно зв'язана з концентрацією кристалічної фа-

зи в аморфній матриці (питомі опір або теплоємність, коефіцієнт лінійного розширення, показник заломлення і т.п.). У нашому випадку  $\Pi(t)$  є оптична густина  $D = \lg(1/\tau)$ , яка зв'язана лінійно з концентрацією кристалічної фази.

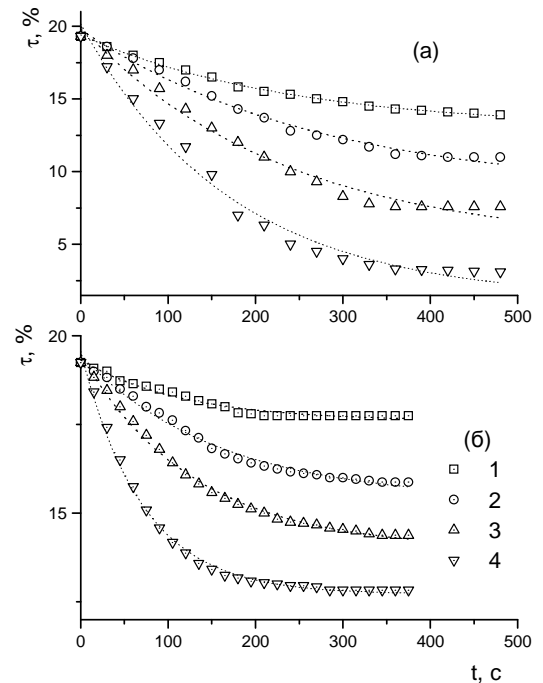


Рис.1 Залежність пропускання  $\tau$  свіжонапиленних шарів  $\text{Ge}_{18}\text{As}_5\text{Te}_{77}$  (а) і  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{10}\text{Te}_{74}$  (б) від часу при різних температурах: 1 – 367 К; 2 – 379 К; 3 – 391 К; 4 – 415 К.

Кінетика процесу кристалізації описується емпіричною залежністю Авраамі-Колмогорова [4], яка встановлює відносну зміну кристалічної фракції  $X$  від часу  $t$ :

$$X = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (2)$$

де  $n$  – показник Авраамі (показник степеня реакції), який показує на механізм процесу;  $K$  – постійна швидкості процесу, яка залежить від температури відповідно до рівняння Арреніуса:

$$K = K_0 \exp[-E/(RT)], \quad (3)$$

де  $T$  – абсолютна температура;  $K_0$  – постійний параметр;  $E$  – енергія активації.

Підстановка (2) в (1) та подвійне логарифмування залежності  $(1-X)$  дає вираз  $\ln[-\ln(1-X)] = \ln K_0 + n \ln t - \frac{E}{RT}$ . (4)

Таким чином, з залежності  $\ln[-\ln(1-X)] = f(\ln t)$  при  $T = \text{const}$  мо-

жливе визначення показника Авраамі  $n$ , а з  $\ln[-\ln(1-X)] = f(1/T)$  при  $t = const$  – енергії активації  $E$ .

Значення показника степеня реакції для плівок двох складів при різних температурах приведено в табл. 1.

Таблиця 1. Залежність показника степеня реакції кристалізації  $n$  від температури витримки реєструючого шару

Склад	Температура			
	367К	379К	391К	415К
$Ge_{16}As_{10}Te_{74}$	$0,90 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,03$	$1,24 \pm 0,02$
$Ge_{18}As_5Te_{77}$	$0,85 \pm 0,03$	$1,15 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,03$	$1,67 \pm 0,07$

Як видно з цих результатів при  $T=367$  К, показник степеня реакції  $n < 1$ . Очевидно, при цій температурі має місце процес зародкоутворення кристалічної фази, який супроводжується дифузією. При підвищенні температури спостерігається збільшення цього параметра і  $n > 1$ , що свідчить про ріст одновимірних зародків кристалічної фази [4]. Типові залежності  $\ln[-\ln(1-X)] = f(1/T)$ , з яких визначалась енергія активації, приведені на рис. 2.

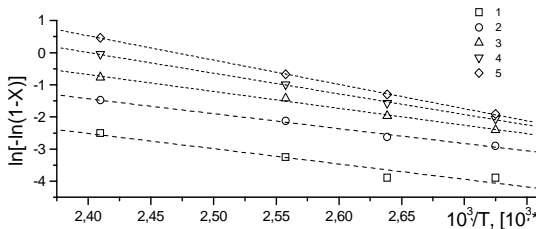


Рис. 2. Типові залежності  $\ln[-\ln(1-X)] = f(10^3/T)$  при різній тривалості витримки для плівок  $Ge_{18}As_5Te_{77}$ : 1 - 30 с; 2 - 90 с; 3 - 150 с; 4 - 210 с; 5 - 270 с

Ці залежності приведені для однакових приростів інтервалу часу ( $\Delta t = 60$  с) і, як видно, розташовуються нееквідистантно та мають різний нахил. Це свідчить про те, що параметр, який визначається як енергія активації, не є постійною величиною, а залежить від часу витримки реєструючого шару при постійній температурі. На підтвердження цьому на рис. 3 приведені залежності  $E = f(t)$ . Їх характер є практично лінійний.

Виходячи з лінійності активаційного параметра від часу, тобто  $E(t) = E_0 + Pt$ , нами проведена лінеаризація одержаних залежностей і визначені параметри  $E_0$

і  $P$ . При цьому параметр  $E_0$  може бути прийнятий як енергія активації при  $t = 0$  с.

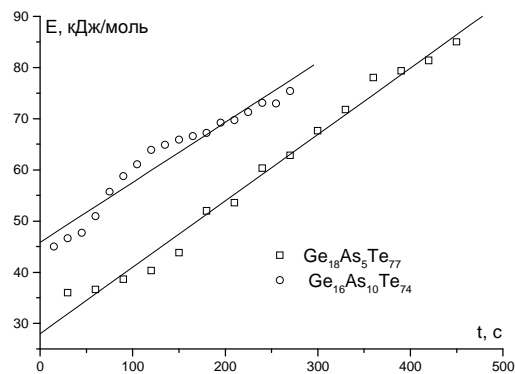


Рис. 3. Залежність активаційного параметра  $E$  плівок системи  $Ge-As-Te$  від часу

Відносно параметра  $P$  можлива наступна інтерпретація. Виходячи з розмірності ( $[P] = Дж/с = Вт$ ), це є енергія, яка виділяється при кристалізації 1 моля речовини при постійній температурі за одиницю часу. Підстановка  $E(t) = E_0 + Pt$  в показник експоненти виразу (3) та перехід до приростів температури дає наступний вираз

$$\frac{E(t)}{R\Delta T} = \frac{E_0}{R\Delta T} + \frac{P}{R\Delta T} = \frac{E_0}{R\Delta T} + \frac{t}{\Theta} \quad (5)$$

де  $\Theta$  – постійна часу. Обернена величина

$$\Theta^{-1} = \frac{P}{R\Delta T}$$

може інтерпретуватись як частота зародкоутворення при зміні температури на один градус. Враховуючи, що в досліджуваній системі можлива кристалізація різних фаз і кристалізація однієї може супроводжуватись одночасним зародкоутворенням більш високотемпературної. Ці процеси і зумовлюють нестационар-

рність процесу кристалізації (тобто співвідношення між виділеними кристалічними фазами змінюється як кількісно так і якісно).

Визначено параметри для плівок складів  $Ge_{18}As_5Te_{77}$ :  $E_0=(28\pm 1)$  кДж/моль;  $P=(0,13\pm 0,01)$  Вт/моль та  $Ge_{16}As_{10}Te_{74}$ :  $E_0=(46\pm 1)$  кДж/моль;  $P=(0,12\pm 0,01)$  Вт/моль.

**Неізотермічна кристалізація.** Процеси неізотермічної кристалізації досліджувались для плівок:  $Ge_{16}As_{10}Te_{74}$  (1),  $Ge_{18}As_5Te_{77}$  (2) и  $Ge_{12,75}As_{7,5}Te_{79}$  (3). Експериментальні залежності зміни пропускання  $\tau$  від температури приведені на рис. 4а.

Як видно, зміна пропускання спостерігається в інтервалі температур 400-520К, причому для складу (3) проявляється-

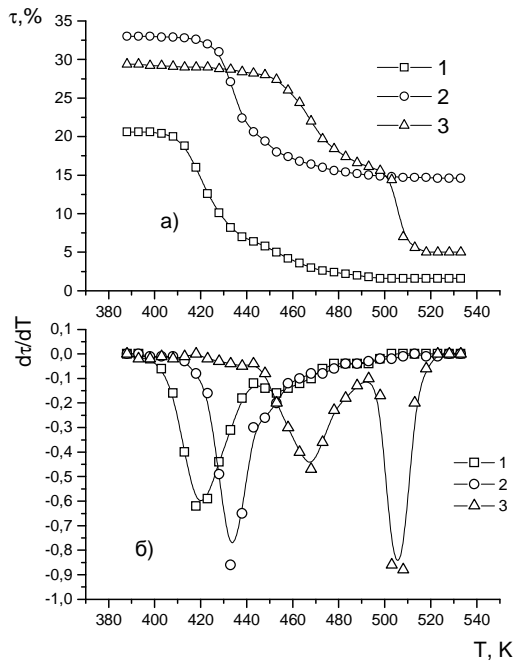


Рис. 4 Залежності від температури пропускання  $\tau$  (а) і  $d\tau/dT$  тонких плівок системи  $Ge-As-Te$ : 1 –  $Ge_{16}As_{10}Te_{74}$ ; 2 –  $Ge_{18}As_5Te_{77}$ ; 3 –  $Ge_{12,75}As_{7,5}Te_{79}$

ся двоступінчатий характер. Така залежність свідчить про наявність різних кристалічних фаз, з різними температурами кристалізації.

При диференціюванні експериментальних результатів (рис. 4б) на залежностях  $\frac{d\tau}{dT} = f(T)$  для складів 1 і 2 проявляється мінімум при  $T=420$  і  $435$ К, відповід-

но. В інтервалі 440-460К для плівок цих складів спостерігається незначна аномалія. Для складу 3 проявляються два чітко виражені мінімуми – низькотемпературний при  $T = 468$  К та високотемпературний –  $T = 507$  К. Такий характер залежностей, на нашу думку, підтверджує зроблений, з результатів дослідження ізотермічної кристалізації, висновок про кристалізацію різних фаз.

**Рентгенівські дослідження.** Дифрактограми для монолітних стекел, близьких по складу до досліджуваних плівок, приведені на рис. 5. Аморфний характер синтезованих матеріалів підтверджується відсутністю максимумів в дифракційному спектрі для термічно необроблених зразків (кр. 1).

Нагрів зразків (до  $T = 523$  К – кр. 2) приводить до появи змін в спектрах внаслідок кристалізації стекел. Ідентифікація дифрактограм свідчить, що при кристалізації виділяються фази  $GeTe$  і  $Te$ . Послідовний нагрів скла до 623К (кр.3) не приводить до появи додаткових фаз, але збільшує вміст кристалічної фази, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних піків. Слід відмітити, що за даними [5], у відповідності до діаграми фазової рівноваги в системі  $Ge-As-Te$  по розрізу  $As_2Te_3-GeTe$  можливе утворення бінарних сполук  $As_2Te_3$ ,  $GeTe$ ,  $GeAs$ ,  $GeAs_2$ , а також потрійних. Але в нашому випадку окрім фази кристалічного  $Te$  і бінарної  $GeTe$  інші фази не проявляються.

З метою визначення температури початку кристалізації відмічених фаз, рентгенівська установка була налаштована на кути поблизу максимумів на дифрактограмах ( $2\theta=27,6^\circ$  і  $2\theta=29,9^\circ$ ) з послідовним неперервним нагрівом зразка. Перше значення кута відповідає куту Брегга для площини (100) елементарного  $Te$  (період ґратки  $d=0,323$  нм) а другий – для площини (200)  $GeTe$  ( $d=0,298$  нм).

Одержані температурні залежності приведені на рис. 6. Як видно кристалічна фаза телуру виникає при 448К, тоді як кристалічна фаза  $GeTe$  проявляється при  $\sim 478$ К.

**Оптический запис.** Структурні зміни, викликані термокристалізаційними процесами в сплавах системи *Ge-As-Te* дають

можливість запису теплових полів як у неперервному, так і в імпульсному режимах.

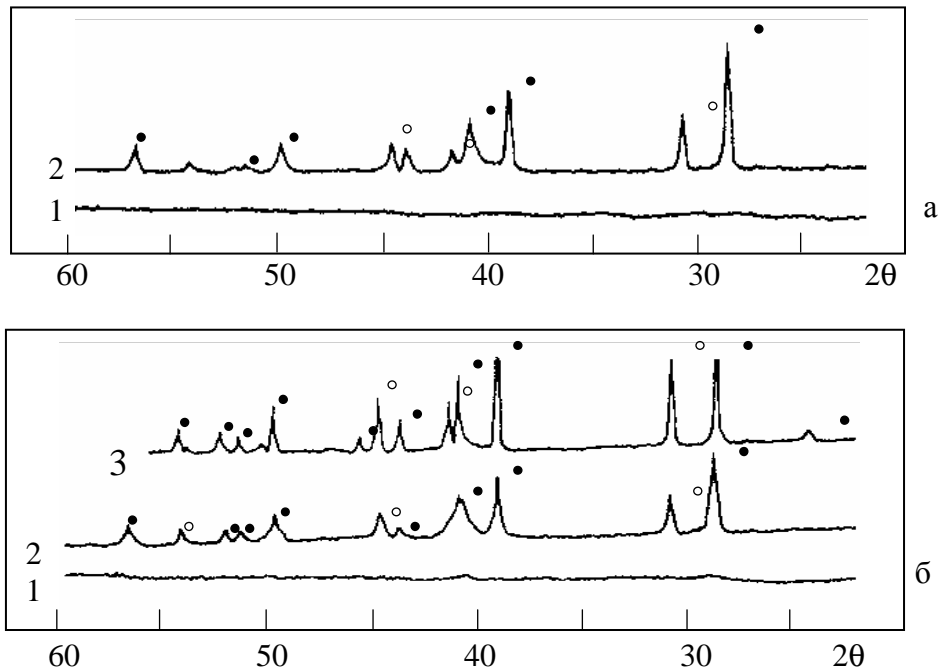


Рис. 5. Дифрактограми стекел  $(As_{50}Te_{50})_x(Ge_{15}Te_{85})_{100-x}$  при різних температурах витримки зразків: а)  $x=10$  моль%, 1 – 20 °С, 2 – 240 °С; б)  $x=15$  моль %, 1 – 20 °С, 2 – 200°С, 3 – 350 °С (● – Te, ○ – GeTe)

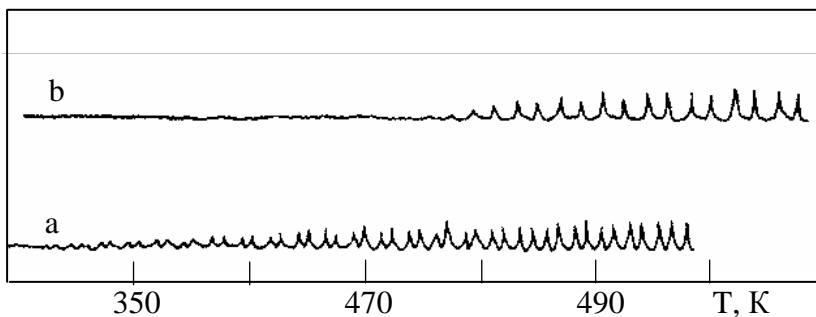


Рис. 6. Температурна залежність ступеня кристалізації зразків системи  $(As_{50}Te_{50})_x(Ge_{15}Te_{85})_{100-x}$ : а) площа (101) для Te при  $2\theta = 27,6^\circ$ ; б) площа (200) для GeTe при  $2\theta = 29,9^\circ$

Раніше нами [6] досліджено кінетику імпульсного лазерного запису на довжині хвилі 1,06 мкм тривалістю імпульсів 3,0 мкс. Зміна оптичних характеристик ініційованих лазерним імпульсом фіксувалась за зміною коефіцієнта відбивання  $R$ . При цьому зміна  $\Delta R = 20-25\%$ . Насичення оптичних змін спостерігають при густині енергії 1, 2 Дж/см<sup>2</sup>.

Оптимальні умови реєстрації підбирались експериментально.

Енергетична широта реєстрації випромінювання визначалась як відношення густини енергії  $P_{max}$ , що реєструє даний максимум без руйнування, до мінімальної енергії  $P_{min}$ , що необхідна для реєстрації випромінювання, тобто  $K = P_{max} / P_{min}$ . Дослідження показали, що коефіцієнт  $K$  для складів  $Ge_{16}As_{10}Te_{74}$ ,  $Ge_{18}As_5Te_{77}$  знаходиться в межах 2-4.

Реєстрація в указаних межах спостерігалась у вигляді збільшення оптичної густини шару. Типова залежність оптичної густини в процесі запису лазерного променя приведена на рис. 7.

Встановлено, що енергетична чутливість реєструючих шарів корелює з температурним інтервалом зміни оптичного пропускання. Так, для шарів складу  $Ge_{12,75}As_{7,5}Te_{79,75}$  температура переходу в кристалічний стан вища в порівнянні з іншими досліджуваними складами, відповідно, вище значення густини порогової енергії  $P_{min}$ , при якій спостерігається запис. Отриманий результат ще раз підтверджує тепловий механізм запису лазерного випромінювання.

Відомо, що підвищення температури

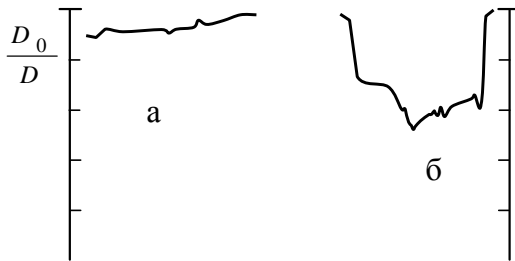


Рис. 7. Відносна зміна оптичної густини за діаметром плями, що записана лазерним випромінюванням  $\lambda=10,6$  мкм на шарі  $Ge_{16}As_{10}Te_{74}$  (зчитування на довжині хвилі  $\lambda=0,6$  мкм): а) реєстрації немає ( $P=2$  Дж/см<sup>2</sup>); б) реєстрація ( $P=5,25$  Дж/см<sup>2</sup>)

### Література

1. M.T. Clavagura-Mora, S. Surinach, M.D. Baro, J. Non-Cryst. Solids, 86, 3, 311 (1986).
2. A.M. Flank, D.Bazin, H. Dexpert, G. Heroo, J.V. Barrant, J. Non-Cryst. Solids, 91, 3, 306 (1987).
3. К.К. Шварц, В.И. Готлиб, Я.Ш. Кристансон, Оптические регистрирующие среды. (Зинатне, Рига, 1976).

активує кристалізаційні процеси, тому виходячи з теплової дії лазерного випромінювання, повинна спостерігатись кореляція між енергетичною чутливістю шару і температурою додаткового підігріву. Дійсно, для шару  $Ge_{12,75}As_{7,5}Te_{79,75}$  при температурі  $T=330$  К чутливість збільшується приблизно в 5-6 разів. Таким чином, змінюючи склад і температуру підігріву можна в певних межах керувати чутливістю шарів системи  $Ge-As-Te$ .

### Висновки

Кристалізація в тонких аморфних плівках стекол системи  $Ge-As-Te$  відбувається з виділенням кристалічних фаз елементарного  $Te$  та бінарного  $GeTe$ . При цьому процес кристалізації є нестационарним і проходить з утворенням лінійних кристалів. Проявляється кореляція між параметрами кристалізації та енергетичною чутливістю при дії неперервного лазерного випромінювання довгохвильового ІЧ-діапазону.

4. Е.С. Кучеренко, ЖФХ, 60, 7,161 (1986).
5. З.У. Борисова, Химия стеклообразных полупроводников (Изд. ЛУ, 1972).
6. В.В. Цигика, М.Н. Марян, А.А. Кикинеши, И.И. Туряница. ЖНиПФик, 24, 43 (1993).

# **KINETIC CRYSTALLIZATION PARAMETERS OF Ge-As-Te THIN FILMS AND THEIR THERMOOPTIC CHANGES.**

**I. I. Turjanytsa, O. V. Kozusenok**

Uzhgorog National University, 14 Universitetska str, 88000 Uzhgorod

Possibility of the determination of kinetic parameters of the crystallization reaction by the optical transmission change registration, was established. Kinetic parameters of the crystallization reaction were estimated. The distinguished crystallization phases were identified. It was concluded that the composition variations and temperature changes allow of control of the sensitivity of Ge-As-Te films within the definite range.