

КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$

Э. Ш. ГАДЖИЕВ, А.И. МАДАДЗАДЕ, Д.И. ИСМАЙЛОВ

Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

НАН Азербайджанской Республики

A Z 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Kinematik elektronografiya metodu ilə $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ amorf təbəqələrin kristallaşma kinetikasi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ amorf nazik təbəqələrin kristallaşması Avrami – Kolmoqorov qanununa uyğun baş verir. İzotermik kristallaşmanın kinetik parametrləri təyin edilmişdir.

Методом кинематической электрографии исследована кинетика кристаллизации аморфных слоев $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$. Показано, что кристаллизация аморфных пленок происходит по закономерностям, установленным Аврами - Колмогоровым. Определены кинетические параметры изотермической кристаллизации аморфных пленок и мерность роста.

Using kinematic electron diffraction method we have investigated the crystallization kinetics of $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ amorphous thin films.

The crystallization is shown to occur in accordance with Avrami-Kolmoqorov law. The kinetic parameters of isothermal crystallization have been determined.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению кинетики кристаллизации аморфных слоев соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ ($x=0,02$ ат.%) толщиной 30 нм, полученных вакуумной конденсацией молекулярного пучка, как в обычных условиях, так и в условиях воздействия внешнего электрического поля на молекулярный пар.

Ранее нами было изучено фазообразование в аморфных пленках системы $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x$ ($x=0,02$ ат.%) и показано существование аморфных соединений составов $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_2\text{Se}_4$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AsSe}_3$ и $\text{Yb}_{3(1-x)}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_9$ в пленочном состоянии [1]. Установлено, что при вариации условий испарения $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x$ и As_2Se_3 из двух источников, наблюдается селективное образование фазы $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$. В [2] была изучена структура первично образующейся аморфной фазы. В представленной работе рассмотрены вопросы, связанные с кристаллизацией аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$.

Тонкие аморфные слои $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ толщиной 30 нм получались путем испарения синтезированного вещества и конденсации паров со скоростью ~ 3.0 нм/с в вакууме порядка 10^{-5} Па на кристаллы NaCl, KCl и аморфный целлулоид, находящихся при комнатной температуре. При температуре подложки $T_{\text{п}}=373$ К образуется поликристаллическая фаза $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$, относящаяся к ромбической сингонии с периодами элементарных ячеек $a=0,685$; $b=2,352$; $c=0,406$ нм [3].

Для изучения кинетики кристаллизации аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ был получен ряд кинематических электрограмм при $T=373$ К, $T=393$ К, $T=423$ К.

Электрографический количественный фазовый анализ был реализован благодаря методу кинематической электрографии с нагревом объектов в процессе съемки.

Для определения интенсивности линий были сняты микрофотограммы различных участков кинематической электрограммы. С помощью кривой почернения были определены интенсивности линий с индексами h, k, l кристаллического $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$. Как известно, между интенсивностью дифракционного отражения и количеством рассеивающего вещества существует

прямая пропорциональность $I_{hkl} \sim V$. Учитывая это, путем нормировки осуществляли переход от значений интенсивности к количеству закристаллизовавшегося вещества.

В исследованном интервале температур построены кинематические кривые кристаллизации аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$ (рис. 1). На основе экспериментальных

данных строился график зависимости $\ln \ln \frac{V_0}{V_0 - V_t}$ от $\ln t$ для температур 373, 393, 423 К (рис. 2).

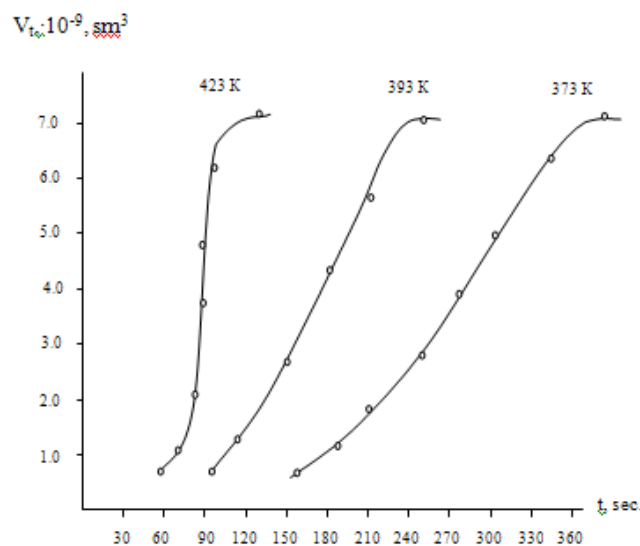


Рис.1 Кинетические кривые кинетики кристаллизации аморфных пленок $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$

Линейность последней для всех температур указывает на то, что экспериментальные изотермы кристаллизации хорошо описываются формулой Колмогорова – Аврами

$$V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)]$$

Из наклона полученных прямых вычислялось значение показателя степени m при времени t , которое оказалось близким к четырем. Значение $m=4$ указывает

на то, что в случае кристаллизации аморфных пленок $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$ в исследуемых интервалах температур, имеет место трехмерный рост кристаллов.

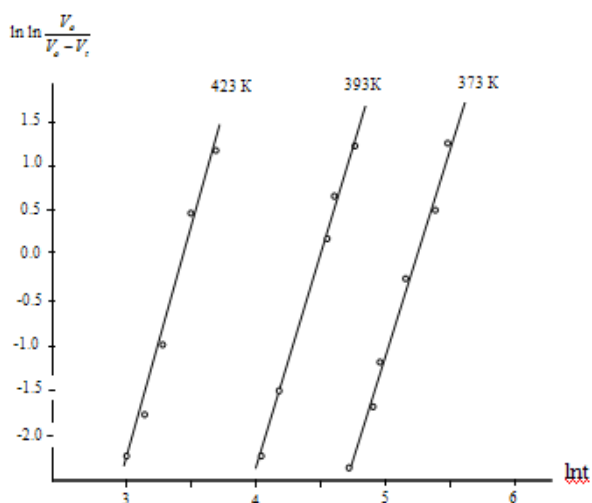


Рис.2 Зависимость $\ln \ln(V_0/(V_0 - V_t))$ от $\ln t$ для $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$

Пересечения прямых, зависимости $\ln \ln \frac{V_0}{V_0 - V_t}$ от $\ln t$ с осью ординат дают значения $\ln k$ для указанных температур. На основе этих данных был построен график зависимости $\ln k$ от обратной температуры $1/T$. Линейная зависимость между этими величинами, в свою очередь, указывает на то, что скорость зародышеобразования можно описать выражением типа уравнения Аррениуса:

$$U = ce^{-\frac{E}{RT}}$$

где E – энергия активации зародышеобразования, C – некоторая постоянная, независимая от температуры, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура

Из зависимости $\ln k$ от $1/T$ была определена энергия активации процесса кристаллизации, которая оказалась равной 80,8 ккал/моль. Энергия активации зародышеобразования E_3 , вычисленная по наклону прямой зависимости $1/\tau_0$ от $\ln t$ (здесь τ – инкубационное время), оказалось равной 26,2 ккал/моль. Энергия активации роста кристалликов – E_p , определенная из соотношения $E_p = (E_{\text{общ.}} - E_3)/3$ равна 18,2 ккал/моль.

Следует отметить, что примеси Sm в $YbAs_4Se_7$ влияют на процесс кристаллизации и уменьшают значения активационных энергии [4].

В настоящей работе нами также исследована кинетика кристаллизации аморфных пленок $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$ полученных в условиях воздействия электрического поля напряженностью 3000 В/см.

Установлено, что электрическое поле оказывает существенное влияние на процессы кристаллизации аморфных пленок соединения $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$, увеличивает скорость зарождения зародышей и скорость дальнейшего их роста – значения энергией активаций кристаллизации уменьшаются. Показано, что эффект электрического поля, приводящий к ускорению процесса кристаллизации, понижению температуры фазовых превращений и вызывающий уменьшение значений активационных энергий, связан с его взаимодействием с электрически заряженными точечными дефектами или их скоплениями в пленках (табл.).

Таблица

Соединение	Напряженность В/см	$E_{\text{общ.}}$ ккал/моль	E_3 ккал/моль	E_p ккал/моль
$Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$	$U=0$	80,8	26,2	18,2
	$U=3000$	73,2	23,7	16,5

- [1]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д. И. Исмаилов Фазообразование в тонких пленках систем $As_2Se_3 - Yb_{1-x}Sm_x$ Изв.АН Азерб.сер.физ. – техн.и.мат.наук,Т. XXVIII, №2, 2008, с. 83 – 85
- [2]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде Электронографическое исследование ближнего порядка в аморфных пленках соединений $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$ Fizika, с. XIII, №4, 2007, s.33-34
- [3]. П. Г.Рустамов, Т.М. Ильясов Система $As_2Se_3 - YbSe$ // Журн. неорганической химии. 1984, Т.29. №11. С.2975 – 2977.
- [4]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде Кинетика кристаллизации аморфных пленок $YbAs_4Se_7$ Изв.АН Азерб.сер.физ. –техн. и мат.наук, XXVI, №5, 2006, с.124 – 126