

УДК 535.361

ВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ ФОТОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОЙ СЕРЫ

С. Д. Точилин, В. С. Горелик

Исследованы особенности комбинационного рассеяния света при фотоиндуцированном структурном переходе аморфной серы в моноклинную модификацию. Установлено, что кинетика процесса фотокристаллизации может быть описана теорией Авраами.

Современный этап развития электронной техники стимулирует интенсивный поиск новых полупроводниковых и диэлектрических материалов. Он происходит, в основном, в направлениях, связанных с синтезом новых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии, а также с синтезом метастабильных структур. Последнее направление является весьма перспективным, т.к. позволяет существенно расширить номенклатуру новых материалов электронной техники [1].

К числу материалов, находящихся в метастабильном состоянии, можно отнести созданные в последнее время политипы карбида кремния, алмаза, германия, кремния и т.д., а также разнообразные аморфные материалы.

При эксплуатации метастабильных структур возникает ряд проблем, в частности, важно знать их устойчивость в течение достаточно больших временных интервалов, а также иметь возможность для управления в таких структурах процессом твердофазного превращения метастабильная – стабильная фаза.

Из простых полупроводников наибольшим количеством полиморфных модификаций, устойчивых при определенных условиях, обладает сера. В частности, к ним относятся наиболее изученные ромбическая α -сера и моноклинная β -сера. В то же время, аморфная сера (a -S), получаемая путем закалки расплава, как правило, является метастабильной.

В настоящей работе поставлена задача исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС) фотоиндуцированного структурного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в сере. При этом для анализа временного развития фазового перехода использовались изочастотные временные зависимости КРС, которые регистрировались в течение времени наблюдения сигналов КРС при фиксированных частотах настройки спектрометра. Настройка осуществлялась на характерные для устойчивых фаз спектральные линии.

Фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход инициировался путем поглощения аморфной серой излучения аргонового лазера ($\lambda = 488,0 \text{ нм}$, $w = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$). Это же излучение использовалось и для возбуждения сигналов КРС. При таком режиме работы лазера нагревание образца было незначительным ($< 1^\circ\text{C}$). Анализ рассеянного света осуществлялся двойным монохроматором, спектральная ширина щели имела величину $\sim 1,0 \text{ см}^{-1}$. Исследуемые образцы α -S приготавливались следующим образом. Крупинки α -серы массой $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ нагревались на алюминиевой подложке до температуры $\sim 195^\circ\text{C}$ ($\sim 468 \text{ K}$) со скоростью $0,02 \text{ град/с}$. Затем образцы снимались с нагревателя и подвергались закалке. Закалка происходила в дистиллированной воде, имевшей комнатную температуру (291 K).

Спектры КРС различных модификаций серы были получены и анализировались во многих работах, в частности, в [2]. На рис. 1 приведены спектры КРС исследуемых образцов серы, зарегистрированные нами через определенные промежутки времени после начала их облучения. Как видно из рисунка, спектры существенно изменялись с течением времени. Если на начальных этапах наблюдения спектр был близок к спектру аморфной (жидкой или стеклообразной) серы, то в дальнейшем происходила его трансформация от формы характерной для α -S к форме, присущей ее моноклинной модификации (два верхних спектра на рис. 1). Таким образом, по истечении определенного времени ($\sim 800 \text{ с}$), облучаемая область аморфной серы претерпевала фазовое превращение в β -серу.

Для детального изучения кинетики структурного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода нами была получена изочастотная временная зависимость КРС на смещенной частоте Ω , равной 41 см^{-1} (на этой частоте в спектре КРС проявляется колебание кристаллической решетки, характерное для β -серы). На рис. 2 приведена обсуждаемая кривая. Видно, что рост интенсивности изочастотного КРС в начальный момент времени облучения был невелик. В то же время, при временах порядка $300 - 700 \text{ с}$ наблюдалось резкое увеличение сигнала. В дальнейшем изочастотная временная зависимость выходила на насыщение.

Наблюдаемые временные изменения спектральной интенсивности на частоте $\Omega =$

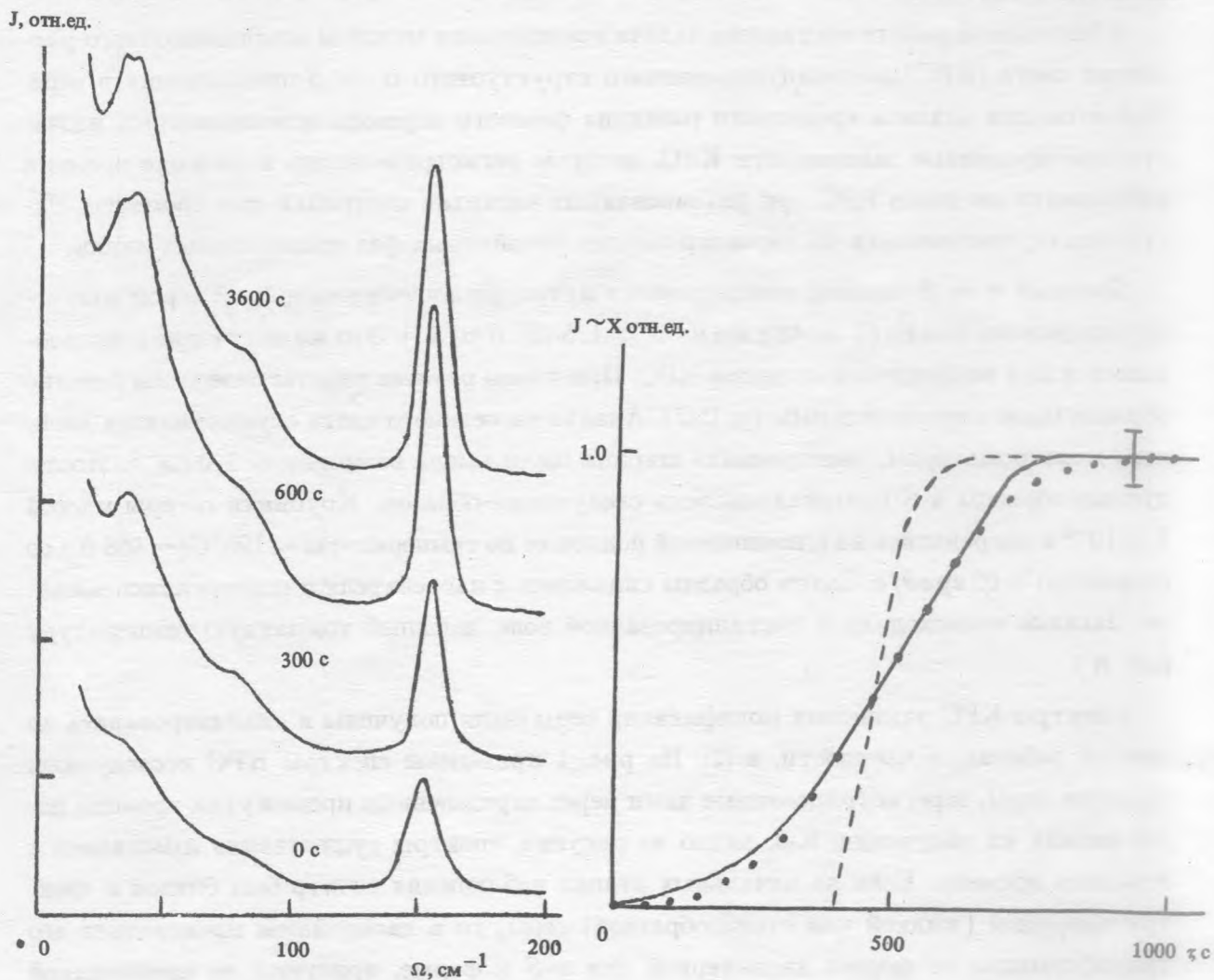


Рис. 1. Спектры КРС при фотокристаллизации аморфной серы, полученные для различных моментов времени после начала облучения образца.

Рис. 2. Изочастотные временные зависимости. Сплошная кривая - экспериментальная зависимость ($\Omega = 41 \text{ см}^{-1}$), штриховая - теоретическая, соответствующая выражению (1). Точки - теоретические значения X , полученные по формуле Авраами.

41 см^{-1} могут быть описаны математически с использованием теории фазовой кристаллизации [3, 4], основанной на флуктуационных представлениях о механизме зародышеобразования.

В соответствии с этой теорией доля кристаллизовавшегося объема X может быть записана в виде

$$X = 1 - \exp\left(1 - \frac{fG^3 N \tau^4}{4}\right), \quad (1)$$

где N – скорость зарождения зародышей новой кристаллической фазы в матрице старой; G – скорость роста зародышей; τ – время; f – коэффициент, учитывающий форму зародыша.

Выражение (1) было получено при следующих допущениях.

1. Скорость зарождения постоянна во времени; места возникновения зародышей распределены по объему статистически.

2. Скорость роста зародышей постоянна во времени и изотропна ($G_x = G_y = G_z = G = \text{const}$).

Если предположить, что величина N должна уменьшаться с течением времени, то вместо (1) имеем формулу Авраами [3]

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

где B, n – постоянные коэффициенты. Для трехмерного процесса n лежит в пределах $3 \leq n \leq 4$, для двухмерного $2 \leq n \leq 3$ и для одномерного $1 \leq n \leq 2$.

Сопоставление экспериментальных данных с теорией осуществлялось в предположении, что изменение интенсивности сигнала J на частоте $\Omega = 41 \text{ см}^{-1}$ пропорционально доле кристаллизовавшейся серы ($J \sim X$).

На рис. 2 в виде штриховой кривой изображена зависимость $X = f(\tau)$, полученная с использованием выражения (1). Эта теоретическая кривая совмещена с экспериментальной зависимостью по величине X для $\tau_1 = 450 \text{ с}$. График функции (1) находится лишь в качественном согласии с экспериментом.

Для описания эксперимента использовалась формула Авраами. На рис. 2 теоретические значения X , определенные по выражению (2) для различных моментов времени τ , обозначены точками. При этом в (2) величины n и B были равны 3,1 и $3,53 \cdot 10^{-9}$ соответственно. Эти значения n и B определялись при совмещении теоретических значений X с экспериментальными для $\tau_1 = 450 \text{ с}$ и $\tau_2 = 600 \text{ с}$.

Формула Авраами удовлетворительно описывает эксперимент для всего исследованного временного интервала.

Таким образом, методом КРС нами выполнено исследование фотоиндуцированного фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения серы.

Показана возможность изучения кинетики фазовых переходов метастабильная – стабильная фаза при помощи изочастотных временных зависимостей КРС. В случае $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода серы кинетическое уравнение имеет вид формулы Авраами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М., Высшая школа, 1990.
- [2] Горелик В. С., Умаров Б. С. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света в кристаллах. Душанбе, Дониш, 1982.
- [3] Горелик В. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., Металлургия, 1967.
- [4] Кристаллизация и фазовые переходы. Ред. Н. Н. Сирота. Минск, 1962.

Поступила в редакцию 23 ноября 1993 г.