Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Mirko Milas

NAČINI RASTA MONOKRISTALA NESTEHIOMETRIJSKOG BAKAR SELENIDA RAVNOTEŽNOG OBLIKA POVRŠINE

Diplomski rad

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Zlatko Vučić

Zagreb, 2001.

Sadržaj

1 Uvod

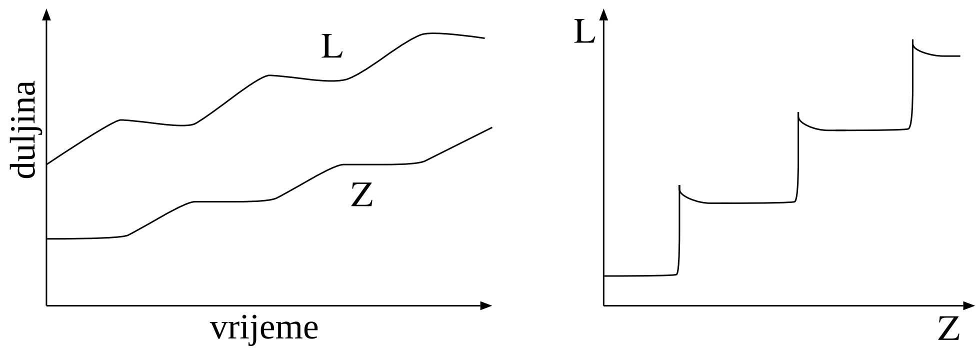
Ovaj rad napravljen je u laboratoriju Odjela za fiziku poluvodiča na Institutu za fiziku u okviru istraživanja ravnotežnih oblika i kinetike rasta monokristala jednostavnih superionskih vodiča s miješanom elektronsko-ionskom vodljivošću

$$\begin{pmatrix} Ag \\ Cu \end{pmatrix}_{2-\delta} \begin{pmatrix} S \\ Se \\ Te \end{pmatrix}$$

Bakar selenid je miješani superionski vodič. Zbog svojstva visoke volumne difuzije atoma bakra, ostvaruje relativno brz transport materijala s jednog mjesta površine kristala na drugo. Time se kvalificira kao pogodan materijal za istraživanje ravnotežnih oblika i kinetike rasta.

Nedavno su na kristalima ^{4}He bez dislokacija, uočena su dva nova tipa rasta ploha. Za male brzine rasta (ispod 0.5 nm/s) plohe pokazuju linearni rast u vremenu. Pri brzinama rasta većim od 1 nm/s dolazi do pojave eruptivnog rasta, to jest, u vrlo kratkom vremenu formira se 200-2000 novih atomskih slojeva, nakon čega ploha nastavlja s polaganim linearnim rastom do ponovne eruptivne epizode.

U istraživanjima na bakar selenidu opažene su slične pojave. Analiza slika snimljenih CCD kamerom, daje naznake vrlo sličnog ponašanja plohe. Opažene su znatne oscilacije u polumjeru plohe. Povećanje plohe prati nepomičnost visine plohe, sve do trenutka kad dolazi do rasta visine plohe uz lagano smanjivanje polumjera (slika 1.1). Zbog nedovoljne rezolu-



Slika 1.1: Shema koreliranog ponašanja polumjera plohe L i visine plohe Z u vremenu i međusobno.

cije mjerenja optičkim mikroskopom, uvedena je metoda mjerenja optičkom interferometrijom. Korištenjem profinjene FFT metode, teorijski je moguće doseći razlučivost od 2 nm.

Cilj ovog rada je usavršiti eksperimentalne uvjete rasta kristala i utvrditi pokazuje li rast bakar selenida eruptivne modove.

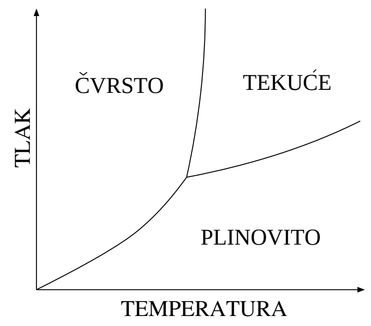
2 Ravnotežni kristal

2.1 Slobodna energija

Promotrimo tipični jednokomponentni (radi jednostavnosti) fazni dijagram (slika 2.1). Uvjet opstojnosti makroskopskog kristala nužno traži da se tlak P i temperatura T nalaze na liniji koegzistencije čvrsto–tekuće ili čvrsto–plinovito. Pretpostavimo najčešći slučaj da je gustoća uniformne čvrste faze (n_s) veća od gustoće uniformne fluidne (tekuće ili plinovite) faze (n_f). Kada se u posudi velikog i konstantnog volumena Ω nalazi toliko čestica N da je zadovoljen uvjet

$$n_f V(\Omega) < N < n_s V(\Omega) \tag{2.1}$$

doći će do stvaranja makroskopske inkluzije ω čvrste faze unutar fluida. Broj čestica u čvrstoj fazi iznosit će $n_s V(\omega)$, a u fluidnoj fazi $n_f[V(\Omega) - V(\omega)]$ pa



Slika 2.1: Tipičan jednokomponentni fazni dijagram.

će, prema tome, ukupni broj čestica biti jednak

$$N = n_s(T)V(\omega) + n_f(T)[V(\Omega) - V(\omega)] \tag{2.2}$$

Kanonska (Helmholtz-ova) slobodna energija ima oblik:

$$F(N, \Omega, T) = f_b(n_s, T)V(\omega) + f_b(n_f, T)(V(\Omega) - V(\omega)) + F_{mp}(T, \omega) \tag{2.3}$$

gdje su $f_b(n_s, T)$ i $f_b(n_f, T)$ volumne (Helmholtz-ove) slobodne energije po jedinici volumena koegzistirajućih uniformnih faza. $F_{mp}(T, \omega)$ predstavlja doprinos ukupnoj slobodnoj energiji koji dolazi od međufaznog područja koje odvaja homogene faze i to je jedini član u jed.(2.3) koji je ovisan o obliku inkluzije ω. F_{mp} zovemo slobodnom energijom međufazne površine i možemo ju napisati kao integral specifične slobodne energije međufazne površine $\alpha(\hat{m}, T)$ po površini kristala $\partial\omega$:

$$F_{mp}(T) = \int_{\partial\omega} \alpha(\hat{m}, T)\,\mathrm{d}S \tag{2.4}$$

pri čemu je $\hat{m}$ orijentacija elementa površine dS u odnosu na kristalografske osi kristala. Pri konstantnom volumenu kristala

$$V(\omega) = \int_{\omega} \mathrm{d}V \tag{2.5}$$

to jest, konstantnom broju čestica N, kristal će poprimiti onaj oblik površine koji minimizira (2.4).

Minimizacija (2.4) je trivijalna u slučaju izotropnih faza (na primjer, kapljica vode u zraku, bez gravitacije). Tada nema ovisnosti specifične slobodne energije o $\hat{m}$. Ostaje nam minimizirati integral površine koji je, naravno, minimalan za sferni volumen. Za sferu polumjera R slobodna energija međufazne plohe je, prema tome, $F_{mp} = 4\pi R^2 \cdot \alpha$.

Uspoređivanjem energije potrebne za formiranje novog sloja čestica na površini i razlike kemijskih potencijala faza ($\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$) dobijamo Gibbs-Thomsonovu jednadžbu koja opisuje ravnotežu za svaku točku površine

$$\Delta\mu = \frac{2v_\omega \alpha}{R} \tag{2.6}$$

v_ω je jedinični volumen što ga zauzima atom ili molekula u inkluziji.

Promotrimo sada čvrstu anizotropnu kristalnu fazu koja se nalazi u izotropnoj fluidnoj (tekućoj ili plinovitoj) fazi. U tom slučaju zakrivljenost površine više nije sferična pa ju jednoznačno opisujemo pomoću dva ortogonalna polumjera zakrivljenosti R_1 i R_2. Specifična slobodna energija međufazne površine sada ovisi o relativnoj orijentaciji $\hat{m}$, odnosno φ pa se pokazuje da u jed. (2.6) α moramo zamijeniti s

$$\gamma_{ij}(\varphi, T) = \alpha(\hat{m}, T) + \frac{\partial^2 \alpha(\hat{m}, T)}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \tag{2.7}$$

gdje je γ krutost površine (*eng. surface stiffness*). Uvrštavanjem u jed.(2.6) dobijamo novi ravnotežni uvjet

$$\Delta\mu = \frac{v_\omega}{R_1}\left[\alpha(\hat{m}, T) + \frac{\partial^2 \alpha(\hat{m}, T)}{\partial \varphi_1^2}\right] + \frac{v_\omega}{R_1}\left[\alpha(\hat{m}, T) + \frac{\partial^2 \alpha(\hat{m}, T)}{\partial \varphi_2^2}\right] \tag{2.8}$$

poznatiji kao Herring-ova jednadžba. Ravnotežni oblik kristala određen je, dakle, minimizacijom jed.(2.4) uz mikroskopski ravnotežni uvjet (2.8). Rješenje tog problema poznato je kao Gibbs-Curie-Wulff pravilo:

$$r(\hat{h})\hat{h} \cdot \hat{m} = \frac{2 v_\omega \alpha(\hat{m}, T)}{\Delta\mu} \tag{2.9}$$

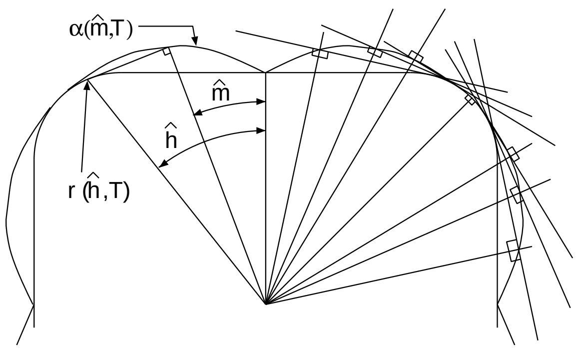
$r(\hat{h})$ opisuje točku na površini kristala relativno prema centru kristala.

2.1.1 Wulff-ova konstrukcija

Wulff je našao elegantno rješenje problema minimizacije jednadžbi (2.4) i (2.5). Da bi pronašli ravnotežni oblik kristala na fiksnoj temperaturi T treba napraviti sljedeće (slika2.2):

a) nacrtamo polarni graf ("Wulff-ov graf") funkcije međufazne specifične slobodne energije $\alpha(\hat{m}, T)$ kao funkcije od $\hat{m}$,

b) počevši iz ishodišta nacrtamo spojnicu u smjeru $\hat{m}$ do Wulff-ovog grafa,



Slika 2.2: Wulff-ova konstrukcija. Vanjska krivulja $\alpha(\hat{m}, T)$ je "Wulff-ov graf" međufazne specifične slobodne energije. Unutrašnja krivulja $r(\hat{h}, T)$ opisuje odgovarajući kristalni oblik.

c) konstruiramo ravninu okomitu na $\hat{m}$ kroz presjecište spojnice i Wulff-ovog grafa,

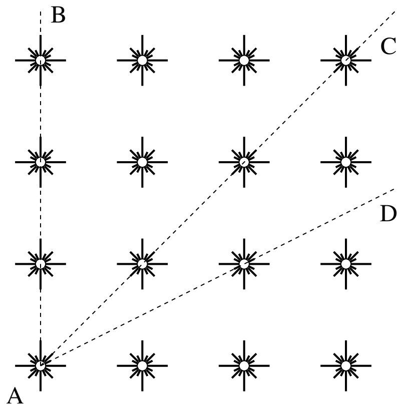
d) ponovimo postupak za sve smjerove $\hat{m}$.

Unutrašnja ovojnica skupa ovako konstruiranih ravnina je konveksna ploha, čiji oblik $r(\hat{h}, T)$ predstavlja oblik ravnotežnog kristala. $\hat{h}$ je kutna varijabla radij vektora koji opisuje točke na površini kristala.

Ploha se javlja na onim orijentacijama za koje specifična slobodna energija površine ima diskontinuiranu derivaciju (šiljak, eng.: cusp).

2.2 Površinska energija

Površinska energija plohe između čvrste faze i vakuuma na apsolutnoj nuli ($T = 0$) je približno jednaka polovici sume energija svih međuatomnih veza koje se moraju prekinuti da bi dobili tu površinu[10]. Da bi ocijenili površinsku energiju poslužit ćemo se sljedećom predodžbom. Zamislimo da svaki atom (ili molekulu) u kristalu spojimo sa svakim drugim ravnom linijom. Što je spojnica dulja, veza među atomima je slabija. Tada možemo sve veze u kristalu razvrstati u grupe prema duljini spojnice. Sve spojnice određene duljine i orijentacije možemo promatrati kao da leže na is-



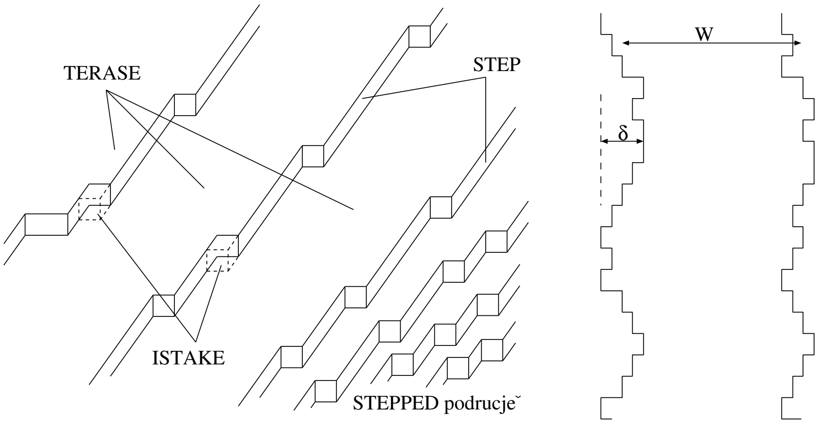
Slika 2.3: Periodic bond chains (PBC) u kubičnoj strukturi. Svaki kružić označava atom ili molekulu. Što su susjedi udaljeniji, veza je slabija.

tom pravcu, karakteriziranom kristalografskim indeksima (slika 2.3). Nizovi pravaca (od jednako dugačkih spojnica) periodično se ponavljaju kroz kristal i za njih koristimo engleski naziv "periodic bond chains" (PBC)[10].

Površinska energija je određena onim vezama koje pripadaju PBC-ovima koji presijecaju danu površinu. Budući da energija veze među atomima slabi s njihovom međusobnom udaljenošću, uvodimo pojmove PBC 1.reda, PBC 2. reda,... sukladno tome da li povezuju 1.susjede, 2.susjede,... S porastom reda PBC-a, njegov doprinos energiji vrlo brzo trne te ćemo se često ograničavati samo na PBC-ove prvih nekoliko redova (čak i isključivo prvog reda).

Sada možemo pokazati da površinska energija između kristala i fluida ovisi o orijentaciji. Ilustrirat ćemo to na primjeru kristala s kubičnom rešetkom. Tri su najjača PBC-a 1.reda orjentirana paralelno kristalnim osima. Plohe (100) su postavljene tako da leže na dva od ta tri, a presjeca ih jedan. Uz to svaku od (100) ploha presijeca i četiri PBC-a 2.reda. Bilo koju drugu orijentaciju površine presijecaju barem dva PBC-a 1.reda te nekoliko 2.reda. Zbog toga bilo koja orijentacija površine ima veću energiju nego površina paralelna s (100).

Specifična slobodna energija površine α je minimalna za one površine koje



Slika 2.4: Shematski prikaz terasa stepenica i istaka. Na desnoj skici je prikazan odnos izmedju širine terase W i razvedenosti ruba δ.

leže na najvećem broju PBC-ova (što nižeg reda) te ih tako najmanji broj presijeca.

2.2.1 Plohe, terase, stepenice, kinkovi

Da bi se lakše snalazili na kristalnoj površini uvest ćemo slijedeće pojmove (slika 2.4):

Ploha je makroskopski vidljiva, atomski ravna površina.

Terasa je atomski ravna površina. O terasama možemo govoriti kada je udaljenost između rubova terase W puno veća od razvedenosti ruba terase δ.

Stepped područje je površina sastavljena od gusto poslaganih jednoatomnih stepenica.

Gruba površina je atomski neravna površina.

Prirast stepenice ili step je čeona površina stepenice ili terase. Najčešće je velika jedan atomski sloj.

Istaka ili zubac je mjesto na rubu plohe ili terase na kojem atom realizira polovicu veza od atoma koji se nalazi u tijelu kristala.

Istaka ima jako značajnu ulogu prilikom rasta kristala. Dodavanje nove čestice na istaku ne mijenja broj slobodnih veza, to jest, površinsku energiju kristala. To znači da je energija potrebna za premještanje čestice iz istake u medij identična razlici kemijskog potencijala između medija i kristala.

Za specifičnu slobodnu energiju površina koje su bliske kristalnim plohama (mali φ) možemo izračunati energiju na sljedeći način. Ukupna energija sastoji se od energije terase i energije step-a.

$$E_{TOT} = E_{TERASA} + E_{STEP} \tag{2.10}$$

E_{TERASA} jednaka je umnošku površinske gustoće energije i površine terase (slika 2.5).

$$E_{TERASA} = \alpha(0) \cdot S_{TERASA} = \alpha(0) \cdot d_x \cdot l_y$$
$$E_{STEP} = \alpha_{STEP} \cdot S_{STEP} = \alpha_{STEP} \cdot a_z \cdot l_y$$

Duljine napišemo preko makroskopske duljine ξ_φ.

$$\frac{E_{TOT}}{l_y} = \alpha(0) \cdot \xi_\varphi \cos\varphi + \alpha_{STEP} \cdot \xi_\varphi \sin\varphi$$
$$\frac{E_{TOT}}{l_y \cdot \xi_\varphi} = \alpha(0)\cos\varphi + \frac{E_{STEP}/l_y}{a_z} \cdot \sin\varphi$$

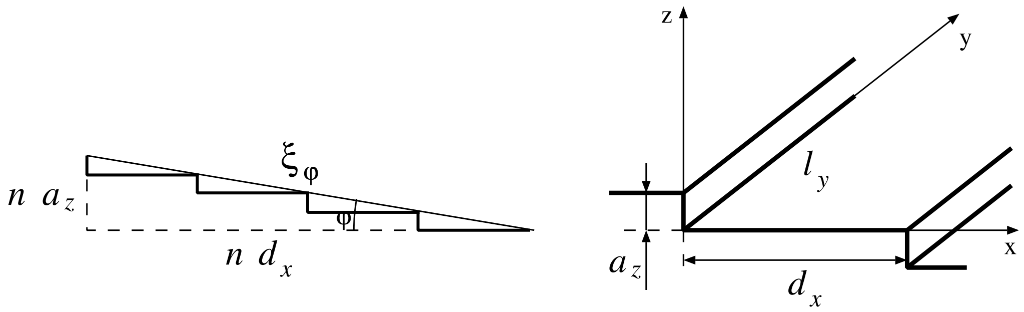
budući da je $\alpha_{STEP} = \dfrac{E_{STEP}/l_y}{a_z}$. Time za specifičnu slobodnu energiju (za male kuteve φ) dobijemo:

$$\alpha(\varphi) = \alpha(0) \cdot \cos\varphi + \frac{\beta}{a_z} \cdot \sin\varphi \tag{2.11}$$

gdje je β linijska gustoća energije step-a.

Specifičnoj slobodnoj energiji dodajemo i član koji opisuje repulzivnu interakciju između stepenica

$$\alpha(\varphi) = \alpha(0)\cos\varphi + \frac{\beta}{a}\sin\varphi + \frac{\delta}{a^3}\varphi^3 \tag{2.12}$$

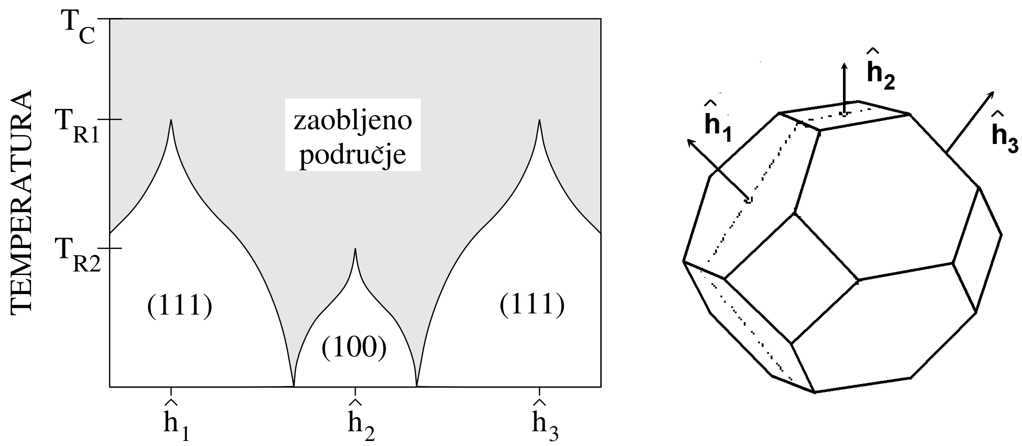


Slika 2.5: Geometrija terasa i stepenica te koordinatni sustav upotrijebljen prilikom izvoda energije. Visina čela stepenice a i duljina nagazne površine određuju nagib površine φ u odnosu na smjer kristalne ravnine $\hat{m}$.

Taj član je postuliran da bi se opisala eksperimentalna opažanja. Postoje i drugi modeli koji interakciju između stepenica opisuju preko drugačijih članova.

2.3 Temperaturna ovisnost

Općenito je prihvaćeno da je ravnotežni kristal na $T = 0$ K poliedar sa savršeno oštrim bridovima. Za volumno centriranu kubičnu strukturu to je kocka, a za plošno centriranu kocku kubooktaedar (šest kvadratnih (100) i osam šesterokutnih ploha (111)). Zagrijavanjem prvo se zaobljuju vrhovi pa zatim i bridovi te na kristalu razlikujemo dva područja: ravne plohe i zaobljeno (rough) područje (sl.2.6). Povisivanjem temperature plohe se smanjuju i na nekoj temperaturi iščeznu. Tu temperaturu zovemo temperatura iščezavanja plohe (T_R, eng.: *roughening temperature*) i općenito je različita za različite vrste ploha. Tako razlikujemo temperature iščezavanja svake pojedine vrste ploha ($T_{R1}, T_{R2}, \ldots$). Zagrijavanjem iznad najviše temperature iščezavanja kristal postaje potpuno zaobljen (ali ne i sferičan jer površina još uvijek odražava unutarnju simetriju). U izrazu (2.12) temperaturna ovisnos pojavljuje se jedino u $\beta = \beta(T) \propto \exp(-c/\sqrt{\frac{T_R - R}{T_R}})$ što predstavlja koeficijent smjera specifične slobodne energije na mjestu diskontinuiteta u



Slika 2.6: Fazni dijagram ploha i zaobljenog područja.

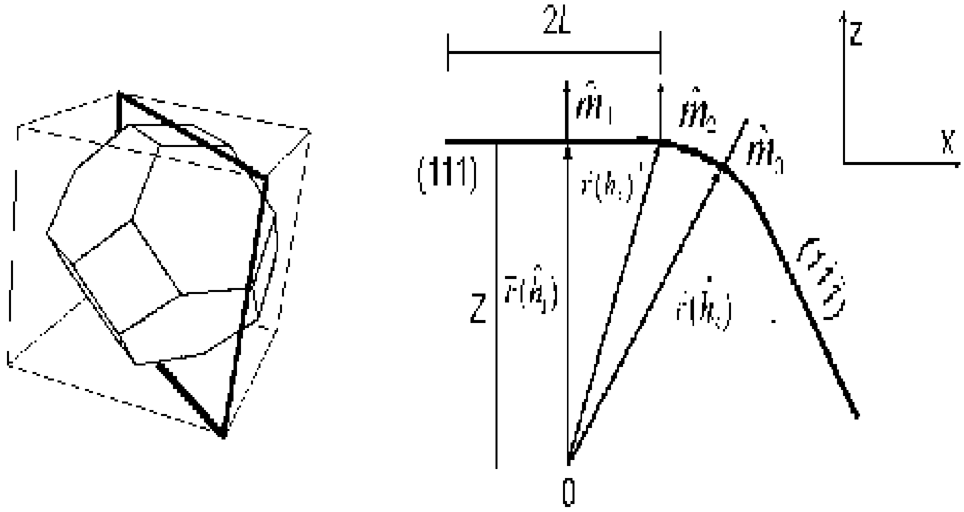
derivaciji (šiljak, cusp). Za $T = T_R$, β iščezava pa nestaju plohe, to jest, površina kristala je potpuno obla. Temperaturni oblik kristala prikazuje se u 2D faznom dijagramu $(T, \hat{h})$. Za PCK rešetku, fazni dijagram je prikazan na slici 2.6.

2.4 λ faktor

Promotrimo presjek ravnotežnog kristala (PCK) s ravninom (110). Vidimo da postoje tri karakteristične točke. To su centar plohe, rub plohe i točka simetrije na zaobljenom dijelu. Pridružimo im parametre kao na slici 2.7

Koordinatni sustav postavimo tako da je z-os okomita na plohu (111). Koristimo 1+1 model, to jest, kristal aproksimiramo osno simetričnim. Tada možemo raspisati koordinate i normale u svakoj od tih točaka:

$$\begin{aligned} \vec{r}(\hat{h}_1) &= Z \cdot \hat{k} & \hat{m}_1 &= \hat{k} \\ \vec{r}(\hat{h}_2) &= L \cdot \hat{\imath} + Z \cdot \hat{k} & \hat{m}_2 &= \delta\varphi \cdot \hat{\imath} + \hat{k} \\ \vec{r}(\hat{h}_3) &= r_{sim}(\hat{\imath} \sin\varphi_{sim} + \hat{k}\cos\varphi_{sim}) & \hat{m}_3 &\parallel \vec{r}(\hat{h}_3) \\ \cos\varphi_{sim} &= \sqrt{2/3} \end{aligned} \tag{2.13}$$



Slika 2.7: Presjek ravnotežnog kristala s ravninom (110). Na desnoj slici je prikazana definicija parametara.

Uvrštavanjem (2.13) u (2.9) dobijamo:

$$Z = \frac{\alpha(\hat{k})}{\lambda} = \frac{\alpha(0)}{\lambda} \equiv \frac{\alpha_{111}}{\lambda} \tag{2.14}$$

$$L\delta\varphi + Z = \frac{\alpha(\delta\varphi)}{\lambda} \tag{2.15}$$

$$r_{sim} = \frac{\alpha(\hat{m}_3)}{\lambda} \equiv \frac{\alpha_{zaobljeno}}{\lambda} \tag{2.16}$$

pri čemu je $\lambda = \Delta\mu/v_\omega$ skalirajući faktor koji je ovisan o veličini kristala.

Uvrštavanjem (2.12) u (2.16) slijedi $\lambda L = \frac{\beta}{a}$. Sada imamo povezane sve tri makroskopske (mjerljive) veličine L, Z i r_{sim} i specifične slobodne energije površina u navedenim točkama:

$$\lambda Z = \alpha(0) = \alpha_{111} \tag{2.17}$$

$$\lambda L = \frac{\beta}{a} \tag{2.18}$$

$$\lambda r_{sim} = \alpha_{zaobljeno} \tag{2.19}$$

Za kristale konačnih dimenzija $\lambda \propto V^{-1/3}$, odnosno Z, L i r_{sim} su proporcionalni s $V^{1/3}$. Uočimo da su koeficijenti proporcionalnosti upravo specifične slobodne energije pripadnih točaka na površini.

2.4.1 Ravnotežni kristal

Da bi kristal mogli smatrati ravnotežnim, mora ispunjavati četiri uvjeta:

1. vanjski oblik kristala mora odražavati unutarnju simetriju kristalne rešetke
2. oblik kristala ne smije ovisiti o volumenu kristala
3. oblik kristala ne smije se mijenjati u vremenu
4. oblik kristala ne smije ovisiti o termičkoj prošlosti kristala

Prvi zahtjev je sam po sebi razumljiv. Drugi zahtjev ispunjava uvjet da se kristal nalazi u termodinamičkom limitu. Treći zahtjev je posljedica jednakosti kemijskog potencijala na čitavoj površini kristala, a četvrti odgovara činjenici da minimalna energija međufazne plohe, dakle i oblik, ovisi samo o točki u faznom prostoru (T, p) odnosno (T, μ), u kojem se kristal nalazi (vidi sliku 2.6).

2.4.2 Brzina uravnoteženja

Jako je važno da se kristal nalazi u homogenoj i stabilnoj okolini. Na bilo kakvu promjenu uvjeta, kristal će odgovoriti promjenom oblika površine. Brzina kojom će kristal ponovo poprimiti svoj ravnotežni oblik značajno se mijenja od materijala do materijala. Razlog tomu je u različitim mehanizmima preraspodjele materijala (tablica 2.1). Prilikom kristalizacije oslobađa se toplina koja lokalno mijenja ravnotežu. Zbog toga i brzina odvođenja topline ima znatnog utjecaja na brzinu uravnoteženja. Eksperimentalno je poželjno imati što veće kristale sa što kraćim vremenom uravnoteženja. Kristal ^{4}He je okružen superfluidnim helijem. To mu omo-

KRISTAL	VELIČINA KRISTALA	URAVNOTEŽENJE VRIJEME	URAVNOTEŽENJE NAČIN	RADNE TEMPERATURE
^{4}He	≈ 10 mm	≈ 10 sekundi	difuzija kroz superfluidnu fazu	$0.5 - 1.8$ K
Au, Pb, In	$\approx 5\ \mu$m	≈ 70 sati	površinska difuzija	T blizu T_m
$Cu_{2-\delta}Se$	≈ 10 mm	5 min – 10 sati	volumna difuzija	≈ 700 K

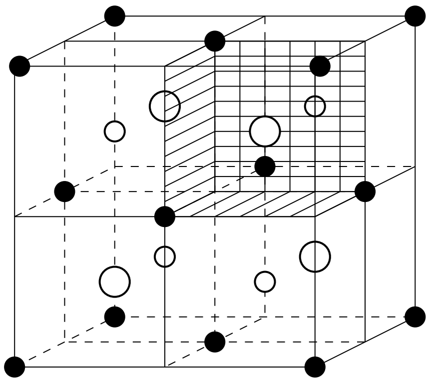
Tablica 2.1: Karakteristični podaci za materijale na kojima se obavljaju istraživanja ravnotežnih oblika i ravnotežnog rasta

gućava vrlo brz transport materijala i topline kroz superfluidnu fazu što rezultira vrlo kratkim vremenom uravnoteženja, čak i za centimetarske veličine. To svojstvo ga ističe kao vrlo dobar sustav za promatranje (istraživanje). Problem je što su radne temperature ispod 1.4K te što veći dio opreme za mjerenje mora biti u kriostatu, ali i specifični fizikalni procesi karakteristični za te temperature.

Drugi tip materijala su metalni kristali (Pb, Au, In, NaCl,...). Kod njih je dominantan mehanizam preraspodjele materijala površinska difuzija. To je izuzetno spor proces pa je zbog toga moguće narasti ravnotežne kristale tek mikrometarskih dimenzija. Dobiveni se kristali, zbog eksperimentalnih uvjeta, ne mogu se promatrati za vrijeme rasta nego tek na kraju.

Superionski vodiči su materijali koji, iako u čvrstom stanju, imaju vrlo visoku ionsku vodljivost. Ukoliko posjeduju i visoku elektronsku vodljivost, onda govorimo o miješanim elektronsko-ionskim vodičima. Zbog svoje visoke ionske vodljivosti, dominantni proces preraspodjele materijala ima volumna difuzija. Visoka elektronska vodljivost je nužna kao kompenzator električnog polja koje bi nastalo ionskim transportom. Budući da je volumna difuzija puno brža od površinske difuzije, vremena uravnoteženja su znatno kraća i moguće je narastati kristale milimetarskih dimenzija s prihvatljivim vremenima uravnoteženja površine.

Struktura $\alpha-Cu_{2-\delta}Se$ je prikazana na slici 2.8. Atomi selena tvore plošno centriranu kocku s parametrom rešetke a=0.584 nm, a atomi bakra smještaju



Slika 2.8: Struktura bakar selenida. Puni kružići označavaju atome selena u PCK. Prazni kružići označavaju atome bakra. Velikim kružićima su označeni atomi koji su u $F4\overline{3}m$ simetriji nepokretni.

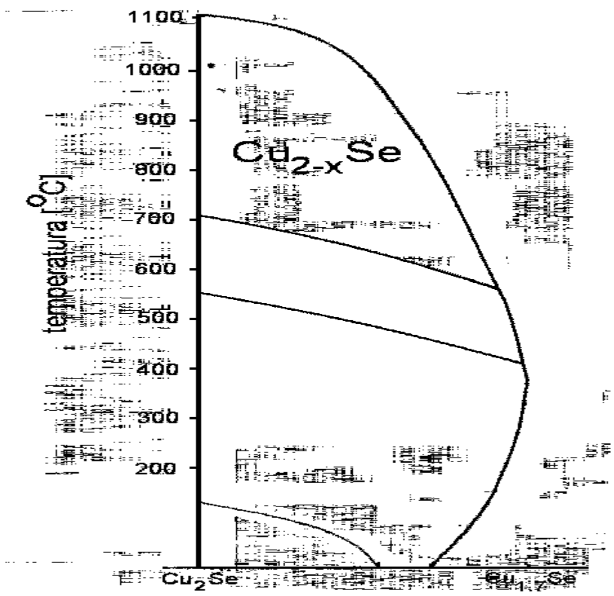
se u osam tetraedarskih položaja na dva moguća načina. U $F4\overline{3}m$ simetriji, polovica atoma bakra je fiksna. Time dobivamo rešetku zinc-blende tipa. Druga polovica atoma bakra je pokretna. U $Fm3m$ simetriji, svi atomi bakra su mobilni. Zbog takve strukture, bakar selenid ima visoki volumni ambipolarni (metalni ioni i elektroni) koeficijent difuzije u čvrstom stanju ($\sigma_e = 10^5$ S/m; $\sigma_i = 10^{-3} \times \sigma_e$) [2, 3].

α-faza se javlja za različite stehiometrijske omjere ($Cu_{1.7}Se$–Cu_2Se) u temperaturnom rasponu (koji ovisi o stehiometrijskom omjeru) od temperature taljenja T_m(oko 1400 K) do prelaska u β-ne-superionsku fazu (320-410 K) (slika 2.9). *1.66

Karakteristično vrijeme relaksacije kristalnog oblika, zbog transporta mase, dano je izrazom [1]

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 D^*} \tag{2.20}$$

gdje je L najveća dimenzija čvrstog medija (u našem slučaju promjer kuglice kristala). D^* je koeficijent ambipolarne difuzije koji za bakar selenid iznosi od $5 \cdot 10^{-8}$ m^2s^{-1} do 10^{-7} m^2s^{-1}. Time za kristal od 1 do 10 mm dobijamo za vremena relaksacije vrijednosti između 1 s i 200 s.



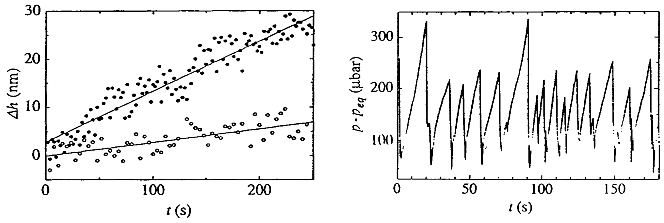
Slika 2.9: Fazni dijagram $Cu_{2-\delta}Se$. Osjenčano je područje koje se nalazi ispod T_R.

2.5 Ravnotežni kristali za vrijeme rasta

Do sada smo cijelo vrijeme razmatrali ravnotežne kristale u uvjetima konstantnog volumena (2.5). Općenito, kristal u rastu, osim u specifičnim uvjetima, ima neravnotežni oblik površine. Samo ako su procesi preraspodjele materijala znatno brži od dotoka materijala, površina kristala će se uspjeti održavati u minimumu energije (2.4). Tada, iako u režimu rasta, možemo reći da kristal ima ravnotežni oblik površine. Promatranjem kristala prilikom rasta, provjerava se 2. uvjet za ravnotežni kristal (neovisnost oblika o volumenu).

2.5.1 Rast ^{4}He kristala

Dosad su najviše istraživani kristali ^{4}He . Brzina rasta kristala ^{4}He kontrolira se tlakom superfluidne faze iznad površine kristala. Za male brzine rasta, kao mjerna metoda koristi se optička interferometrija, a za velike brzine



Slika 2.10: Mjerenja na ^{4}He (iz[11]). Lijevi graf prikazuje pomake plohe pri brzinama manjim od 0.5 nm/s za dva različita tlaka. Desni graf prikazuje promjenu tlaka superfluidne faze iznad plohe. Ravnotežni tlak p_{eq} je tlak koji kompenzira površinsku napetost kristala. Pad tlaka odgovara formiranju 200-2000 novih kristalnih slojeva i brzina rasta iznosi $\bar{v}$=170 nm/s.

rasta, pomak se određuje iz promjene tlaka iznad kristalne površine.

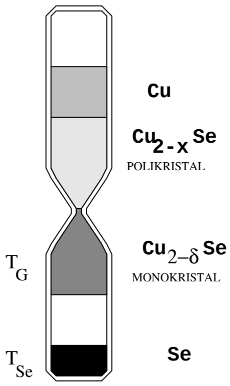
Klasični modeli rasta ploha objašnjavaju rast na jedan od dva načina. Prvi je rast putem vijčanih dislokacija pri čemu je brzina rasta proporcionalna s kvadratom tlaka fluidne faze. Drugi način je preko temperaturnih nukleacija terasa.

Kod ^{4}He , u slučaju rasta bez dislokacija, uočena su dva tipa rasta[11, 12].

Kristali ^{4}He pokazuju ravnomjeran, stalan rast ploha maksimalnom brzinom koja ne prelazi 0.5 nm/s (slika 2.10).

Pri većim brzinama ($v > 1$ nm/s) superponirano na linearni mod, javlja se novi eruptivni (eng.: burst-like) način rasta. Naime, povećanjem tlaka, ploha nastavlja svoj spori, linearni način rasta, ali nakon što tlak prijeđe neku određenu, okidnu, vrijednost, dolazi do formiranja 200 do 2000 atomskih slojeva u vrlo kratkom vremenu. To se očituje kao nagli pad tlaka superfluidne faze iznad kristala (slika helij). Nakon toga kristal ponovo nastavlja polagani rast. Mjerenja temperaturne ovisnosti su pokazala suprotan trend od onog koji se očekuje za temperaturnu nukleaciju. Kako rast putem vijčanih dislokacija ne pokazuje eruptivno ponašanje, predložena je kvantna nukleacija kao dominantan mehanizam rasta.

Još uvijek nije ponuđen zadovoljavajući model koji bi objasnio uočene linearne i eruptivne načine rasta.



Slika 2.11: Shematski prikaz rasta monokristala bakar selenida. Koncentracija δ ovisi o temperaturi rasta T_G i tlaku para selena.

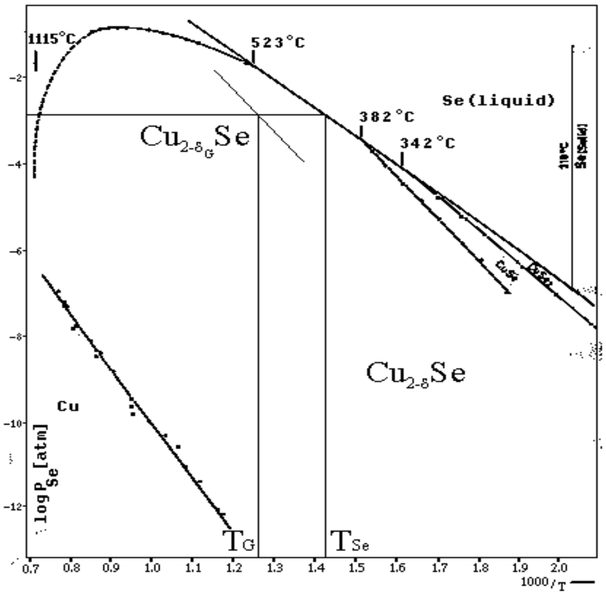
2.6 Mehanizam rasta $\mathrm{Cu}_{2-\delta}\mathrm{Se}$

Na slici 2.11 prikazan je shematski prikaz rasta monokristala bakar selenida modificiranom Ohachi-evom metodom[6]. Proces volumne difuzije difuzije atoma Cu, ključan je za ovu metodu.

Kada preko kristala (monokristala ili polikristala) bakar selenida postavimo razliku kemijskog potencijala atomi Cu volumnom difuzijom dolaze na mjesto najnižeg kemijskog potencijala. Ako u okolini ima selenovih para, Cu i Se kemijski reagiraju i vežu se u rešetku te na taj način kristal "raste". Ako u smjeru rasta postavimo kapilarno suženje, ono će na svom izlazu propustiti monokristal.

Ohachi je razliku kemijskog potencijala postizao gradijentom temperature. Mi smo, u eksperimentu, razliku kemijskog potencijala nametnuli čistim bakrom s jedne strane i tlakom para selena na mjestu rasta kristala s druge strane. U takvoj konfiguraciji čisti bakar služi kao izvor Cu atoma.

Postoje dva načina rasta. Prvi način je kad rast kontrolira dotok atoma bakra kroz kristal na površinu kristala (postavke u našem eksperimentu). Drugi način je kada rast kontrolira dotok Se_n para do površine kristala. Morfologija kristala ovisi o načinu kontrole rasta.



Slika 2.12: Postavljanje stehiometrijskog omjera. Temperatura selena (T_{Se}) definira tlak para selena. Presjecište temperature rasta T_G s tlakom para selena određuje koncentraciju Cu atoma

Stehiometrijski omjer Cu i Se atoma u tako dobivenom monokristalu, možemo postaviti pomoću dva parametra: T_G i T_{Se} (slika 2.12). Temperaturom T_{Se} jednoznačno je određen tlak para selena p_{Se}. Presjecište T_G s p_{Se} definira koncentraciju δ_G (u $Cu_{2-\delta_G}Se$). Odgovarajućim variranjem parametara T_G i T_{Se} možemo se pomicati po izokoncentracijskoj krivulji. *0.862786

3 Eksperimentalni uređaj

3.1 Peć

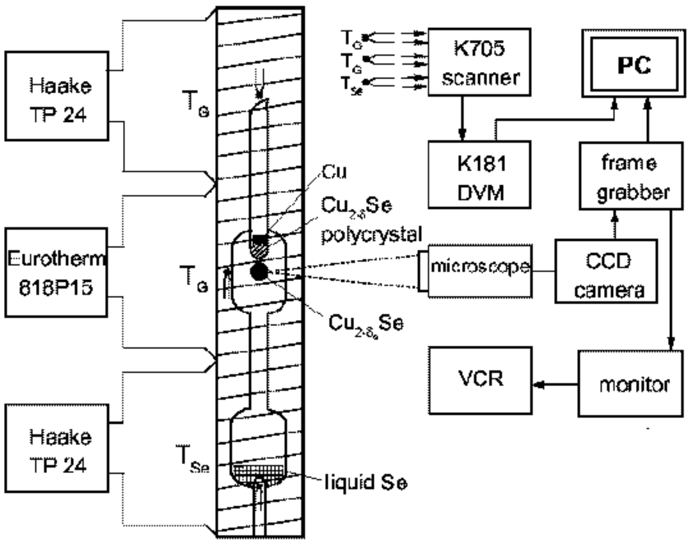
Prilikom konstrukcije peći, za rad na temperaturama od 300 K do 1100 K, vodili smo računa o nekoliko, gotovo jednako važnih, zahtjeva:

- što veći slobodni pogled na kristal
- što veća stabilnost temperature
- vremenski dugotrajna stabilnost temperature
- minimalni radijalni gradijent temperature
- mogućnost postavljanja gradijenta temperature duž osi peći

Kao što se vidi na faznom dijagramu (slika 2.9) temperaturno područje $\alpha - \mathrm{Cu}_{2-\delta}\mathrm{Se}$ faze proteže se od sobne temperature do 1150 K. Kvarcno staklo je jedini pogodni materijal koji je i transparentan i otporan na tako visoke temperature ($T_{omekšavanja} = 1938$ K). Kvarc je toplinski izolator i ima izuzetno mali temperaturni koeficijent rastezanja ($5.5 \cdot 10^{-7}$ K^{-1})[1] te čini najbolji izbor za izradu peći.

Za grijač smo odabrali žicu od kantala. Materijal je odabran prema zahtjevima da što više energije pretvara u toplinu i da može podnijeti visoke temperature, a da se pri tome minimalno deformira. Napon na krajevima grijača od 220 V je uvjetovan naponskim izvorom. Promjer žice ($\phi = 0.9$ mm)

[1]CRC handbook of Chemistry and Physics, 56^{th} edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975.

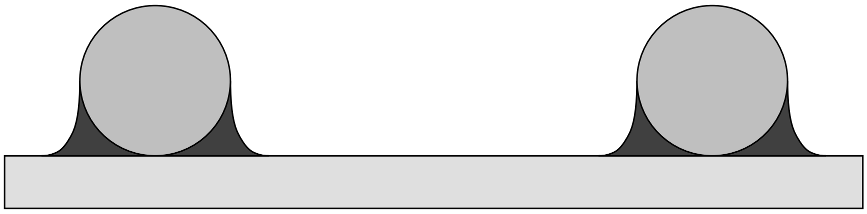


Slika 3.1: Shema eksperimentalnog postava. Unutar peći vidi se kiveta i položaju termočlanaka. Gornji i srednji dio peći postavljen je na istu temperaturu T_G.

je odabran tako da može podnijeti struju koja je potrebna za grijanje peći. Prije namatanja oko kvarca, termički smo napustili žicu. Kroz žicu smo pustili struju (80-90% nazivne maksimalne dopuštene jakosti za taj promjer žice) i usijali ju do bijelog sjaja reducirajući time defekte u žici.

Žica je spiralno omotana oko kvarcne cijevi s razmakom između navoja od 3 mm (slika 3.1). Prilikom omatanja, žicu smo maksimalno zategnuli i na krajevima pričvrstili za kvarc pomoću keramičkih štapića učvršćenih tankom kantalovom žicom.

Grijači su dodatno imobilizirani na sklizanje po kvarcnom staklu pomoću mješavine finog šamotnog praha i tekućeg stakla. Ta smjesa je pomoću tanke igle nanešena izmedju žice i kvarca (slika 3.2) cijelom duljinom žice.



Slika 3.2: Postavljanje smjese finog šamotnog praha i tekućeg stakla između žice i kvarca višestruko povećava kontaktnu površinu, a neznatno smanjuje vidno polje. Promjer žice je 0.9 mm, razmak između žica 3.5 mm

Time je znatno povećana kontaktna površina grijača, a samim tim i osigurana bolja predaja toplinske energije prema kvarcu. Grijač, koji se uslijed grijanja rastegne, na taj način leži u svojevrsnom kanaliću koji ga zadržava na predviđenom mjestu što rezultira ravnomjernim grijanjem cijele peći, a samim time i održavanjem uniformne raspodjele temperature unutar peći.

Svaki grijač kontroliran je neovisnim temperaturnim kontrolerom. Gornji i donji grijač kotrolirani su Haake TP 24 kontrolerom s platinskim otpornim termometrom Pt100 kao senzorom za povratnu vezu. Srednji grijač kontroliran je programabilnim Eurotherm (818P15) kontrolerom s Pt–Pt13%Rh termočlankom kao senzorom za povratnu vezu.

Na krajevima peći trebalo je minimizirati gubitak topline kako bi u peći bila što bolje reproducirana željena osna raspodjela temperatura. Kao zatvarače za cijevnu peć upotrijebili smo čepove od lave. Lava je materijal koji je u "sirovom" stanju podatan za mehaničku obradu (tokarenje, brušenje, piljenje). U zatvaračima smo provrtili rupe kroz koje smo stavili termočlanke u peć. Nakon termičke obrade (1100°C) lava dobija čvrstoću i tvrdoću i odličan je termički izolator.

3.2 Kiveta

Kiveta je napravljena od visokokvalitetnog transparentnog kvarcnog stakla. Sastoji se od dva cilindrična "balona" povezanih cjevčicom tako imaju zajedničku os simetrije (sl.3.1). U gornjem balonu postavljena je kvarcna kapilara tako da se vrh kapilare podudara sa središtem balona. Kapilara je napravljena od kvarcne cjevčice ($\phi_{vanjski}$=6 mm, $\phi_{unutarnji}$=4 mm) na jednom kraju sužene u vrh promjera reda 100 μm. U kapilari se nalazi polikristal-inični uzorak bakar selenida, a na njemu mala pločica čistog bakra (čistoće 99.999) koja služi kao izvor Cu atoma.

U donjem balonu nalazi se spremnik selena (čistoće 99.999) koji služi kao izvor selenovih para. Postavljanjem termočlanka u položaj kao na slici (3.1) osigurali smo pouzdano mjerenje temperature Se.

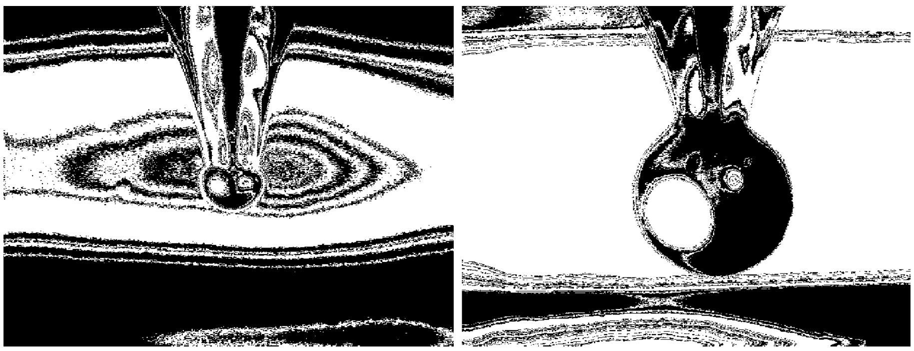
Cijela kiveta je vakuumirana ($p < 10^{-4}$ Pa) i hermetički zataljena.

Srednji termočlanak mjeri temperaturu na mjestu rasta kristala (T_G), a gornji temperaturu iznad kivete (T_U). Za vrijeme opisanog eksperimenta, T_G i T_U su postavljene na istu vrijednost (T_G - growth).

4 Mjerenja i rezultati

Temperatura na mjestu rasta kristala iznosila je $T_G \approx 800$ K, a temperatura selena $T_{Se} \approx 753$ K. U takvim uvjetima, monokristal bakar selenida ima vidljive (111) plohe ($T_R = 830$ K) između kojih se nalazi zaobljeno (rough) područje (slika 4.1). Budući da je temperatura rasta dosta blizu temperature iščezavanja plohe, plohe imaju oblik kružnice (projekcijom na ravninu snimanja, plohe izgledaju kao elipse).

Kristal smo snimali, za vrijeme rasta, CCD kamerom (Pulnix TM-765) i digitalizacijskom karticom (Matrox PIP-512B), 512×512 pixela, 8-bit boja. Kamera je bila postavljena umjesto okulara na mikroskop s mogućnošću povećanja do 5 puta. Veće povećanje rezultira manjom dubinskom oštrinom, a budući da smo željeli imati oštru sliku cijelog kristala, pokazalo se da je u našem sustavu najveće upotrebljivo povećanje $2.5\times$. Mikroskop je postavljen okomito na peć na udaljenosti od 8 do 12 cm (ovisno o povećanju).



Slika 4.1: Monokristal bakar selenida. Na lijevoj slici se vidi trenutak pojavljivanja plohe.

Kalibracija sustava napravljena je pomoću standardne mikrometarske skale duljine 1 mm s najmanjom podjelom od 10 μm.

Slike su snimane u intervalu od 1 minute do 2 sata ovisno o radijalnoj brzini rasta kristala.

Polumjer kristala i parametre plohe (koordinate središta, veliku i malu poluos i nagib elipse) mjerili smo programom SForm[5]. Program, koristeći algoritam za pronalaženje ruba, određuje tražene parametre te ih ujedno prikaže superponiranu na analiziranu sliku (za vizualnu korekciju). Pomoću ovih parametara, mogli smo indirektno odrediti udaljenost visine plohe Z, to jest, centra plohe od središta kristala (Z). Jednostavnom geometrijskom analizom dobija se odnos između Z i ostalih parametara $Z = \rho/\sqrt{1-(b/a)^2}$ gdje su a i b velika i mala poluos elipse, a ρ udaljenost između centra plohe i centra kristala u 2D projekciji.

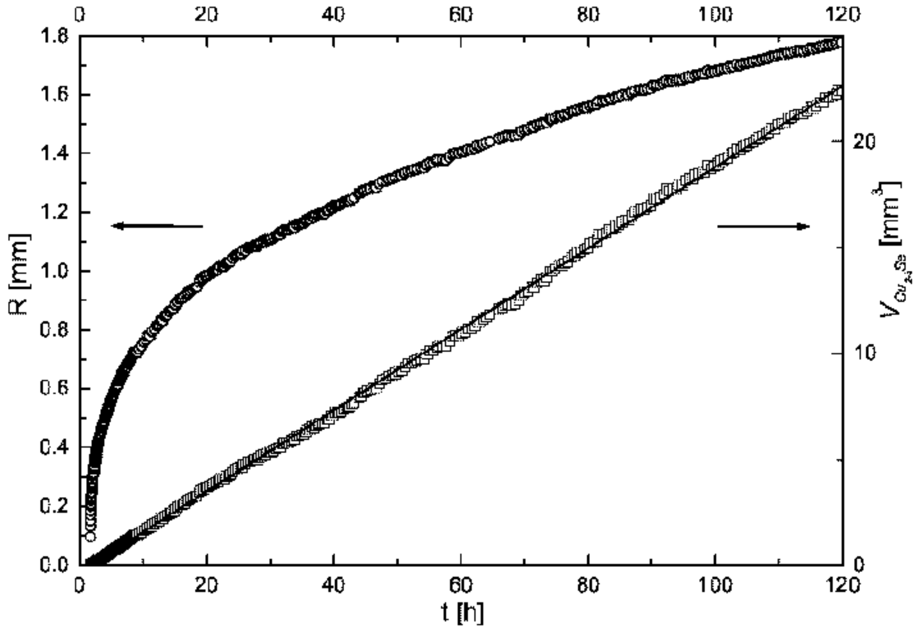
4.1 Volumni rast

Volumen izračunat iz polumjera kuglice $V = 4\pi R^3/3$ u sebi sadrži volumen kristala $Cu_{2-\delta}Se$ i volumen vrha kapilare obuhvaćen kristalom. Zbog toga smo od volumena kuglice oduzeli volumen obuhvaćenog vrha kapilare te tako dobili volumen kristala koji je rezultat transporta materijala kroz kapilaru (detaljan opis korekcije u [4]). Na slici (4.2) prikazani su izmjereni polumjeri kristala i volumen u ovisnosti o vremenu.

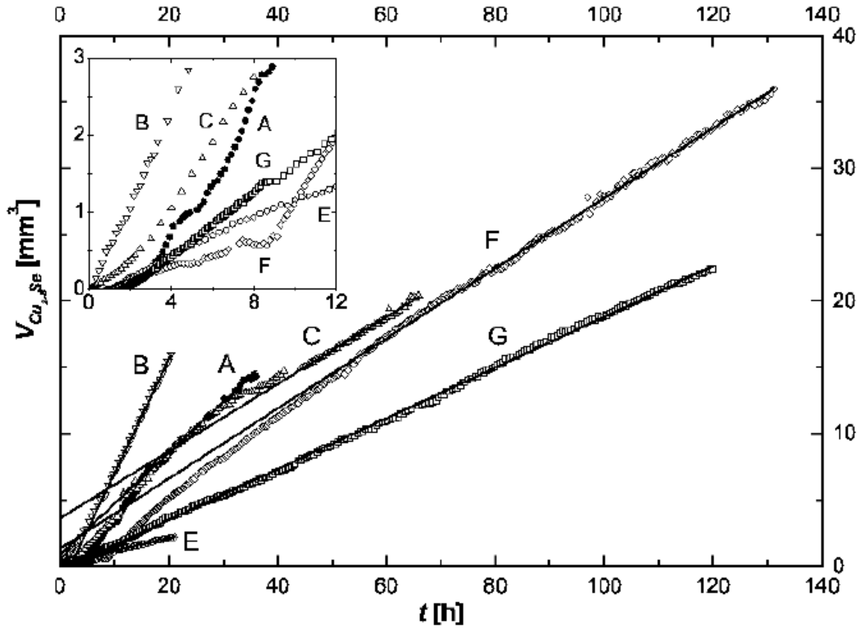
Očit je linearan rast volumena u vremenu. Linearan rast volumena već je potvrđen na više eksperimenata (slika 4.3). To znači da je struja atoma bakra kroz kapilaru konstantna. Razlika kemijskog potencijala čistog bakra i površine kristala je pokretač difuzije (struje) atoma bakra prema površini kristala.

Struja atoma bakra jednaka je

$$\boldsymbol{j}_{Cu} = -D_{Cu}\nabla N_{Cu} \tag{4.1}$$



Slika 4.2: Polumjer i volumen kristala u vremenu. Volumen je dobiven oduzimanjem obuhvaćenog vrha kapilare od volumena kuglice polumjera R.



Slika 4.3: Ovisnost volumena kristala o vremenu za nekoliko kristala. Vidimo da unatoč različitim brzinama rasta, možemo opaziti linearnu ovisnost.

pri čemu D_{Cu} označava koeficijent ambipolarne difuzije, a N_{Cu} koncentraciju atoma bakra. Povezivanjem s gradijentom kemijskog potencijala dobijamo jednadžbu[8, 9, 4]

$$\mu_0 - \mu_G = e^2 \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \int_{-L}^{z=R} \frac{1}{\sigma_i(z)} \frac{\mathrm{d}z}{S(z)} \tag{4.2}$$

gdje μ_0 označava kemijski potencijal stehiometrijskog bakar selenida (Cu_2Se), a s μ_G kemijski potencijal na površini kristala ($Cu_{2-\delta}Se$), $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$ je broj atoma bakra koji prolaze kroz poprečni presjek $S(z)$ u jedinici vremena, e je naboj elektrona,a $\sigma_i(z)$ je ionska vodljivost. Integrira se od mjesta kontakta čistog bakra i polikristala u kapilari do površine monokristala (točke između kojih je definirana razlika kemijskog potencijala). Vrh kapilare je u ishodištu koordinatnog sustava.

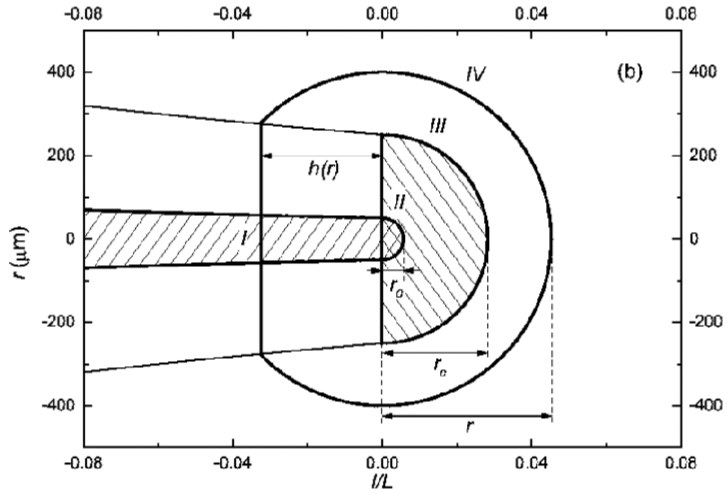
U jednadžbi (4.2) možemo prepoznati Ohm-ov zakon. $\frac{\Delta\mu}{e} = I \times R$

Ionska vodljivost ($\sigma_i(z)$) relativno slabo ovisi o koncentraciji Cu. Između Cu_2Se i $Cu_{2-\delta}Se$ promjeni se najviše za faktor 2. Zbog toga se može uvesti aproksimacija srednje vodljivosti $\bar{\sigma}_i$ koja se izvuče izvan integrala (4.2). Tako smo dobili veličinu koja se zove geometrijski faktor[4].

$$\mathfrak{R}_k = \int_{l_k} \frac{\mathrm{d}l}{S(l_k)} \tag{4.3}$$

gdje je $S(l_k)$ površina poprečnog presjeka kristala duljine $\mathrm{d}l$. $\mathfrak{R}_k$ je direktno proporcionalan otporu kojeg osjeća struja atoma bakra. Što je kapilara uža i duža, to je geometrijski faktor, a time i otpor, unutar kapilare veći.

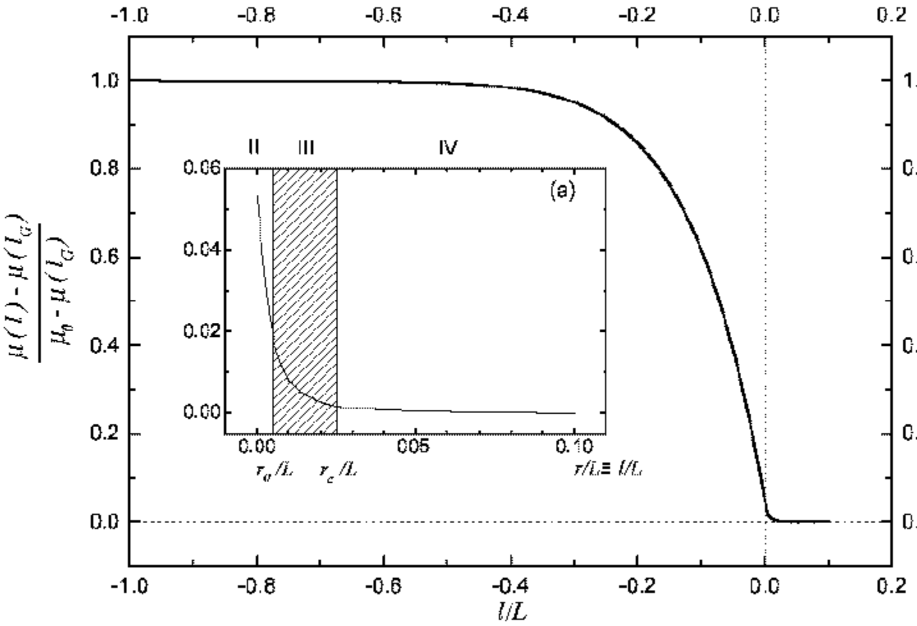
Otpor se može podijeliti na četiri dijela. Otpor unutar kapilarnog suženja (I), otpor polukugle polumjera r_0 (II), otpor polukugle polumjera r_c (III) i otpor djelomične kugle polumjera r (IV) (slika 4.4). Otpori su spojeni u seriju te se tako integral (po granicama integracije) razdvaja na sumu integrala.



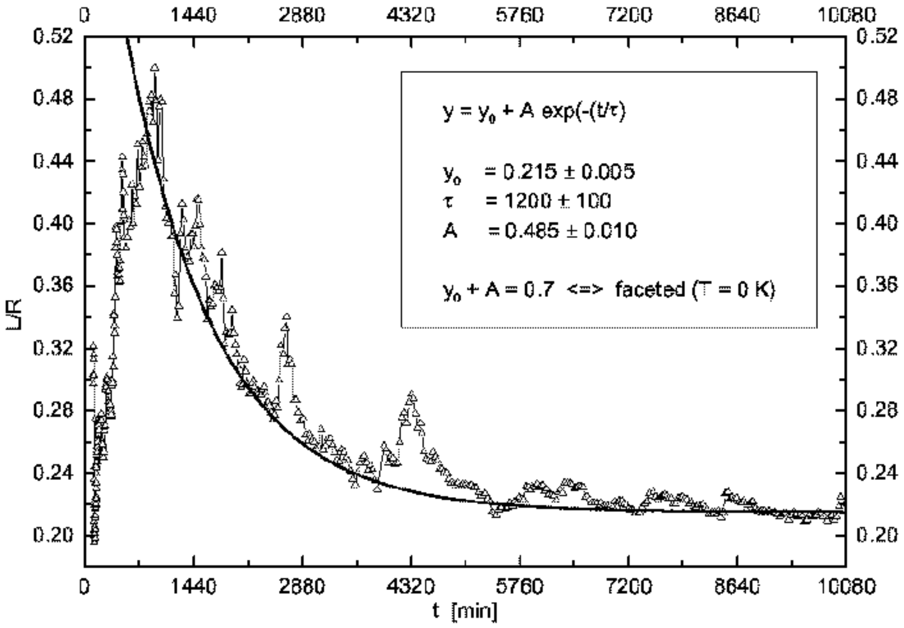
Slika 4.4: Shematski prikaz rasta kristala na vrhu kapilare.

Pokazuje se[4] da za tipične vrijednosti duljine i promjera kapilare u obavljenim eksperimentima, daleko najveći otpor dolazi od kapilarnog suženja pa je i pad kemijskog potencijala gotovo u cijelosti realiziran u kapilarnom suženju (4.5) Zbog toga rast monokristala ima zanemariv utjecaj na struju atoma Cu koja je konstantna do na 0.2% i u ovom eksperimentu iznosi 5×10^{15} atoma u sekundi. To je 5 redova veličine manje nego struja Se određena pomoću tlaka para selena[7] tako da je u ovom eksperimentu rast kristala kontroliran strujom atoma bakra.

Geometrijski faktor kapilare smo izračunali tako da smo sliku kapilare digitalizirali pomoću digitalizacijske ploče. Poznavajući temperaturne uvjete koji definiraju razliku kemijskog potencijala izračunali smo teorijsku vrijednost volumne brzine rasta kristala. Teorijski izračunata brzina rasta kristala otprilike je dvostruko veća od izmjerene.



Slika 4.5: Profil kemijskog potencijala od spojnice čistog bakra i polikristala do površine monokristala polumjera 1 mm. Najveći pad kemijskog potencijala događa se unutar kaplarnog suženja.



Slika 4.6: Omjer polumjera plohe i polumjera kristala.

4.2 Rast plohe

Ploha se pojavila otprilike 2 sata nakon izlaska kristala iz kapilare, čim je kristal prerastao kapilaru i poprimio oblik kuglice.

15 sati nakon početka rasta, korekcija volumena zbog obuhvaćenog volumena kapilare postaje zanemariva i polumjer R je proporcionalan s $V^{1/3}$. Kako je $\lambda \propto V^{-1/3} \propto 1/R$, R nam postaje dobar parametar za skaliranje jed.(2.18).

Na slici (4.6) prikazan je omjer polumjera plohe (111) L i polumjera sfere R u ovisnosti o vremenu. Jasno se razlučuju dva područja. Prvih 15 sati polumjer plohe se brzo povećava. Nakon toga dolazi do procesa koji izgleda kao eksponencijalna relaksacija u vremenu. Prilagodba na eksponencijalnu funkciju daje vrijeme relaksacije od 1200 minuta. To je vise nego 3 reda veličine veće nego što je karakteristično vrijeme volumne relaksacije atoma

Cu (≈ 10 s).

Rast plohe, na $T < T_R$, općenito je sporiji nego rast "rough" dijela. To je opaženo i u eksperimentima s kristalima ^{4}He . I tamo je istaknuta razlika između vremena relaksacije plohe (10 min) i karakterističnog vremena za relaksaciju (<1 s).

Iz prilagodbe smo dobili i asimptotsku vrijednost omjera L/R u beskonačnom vremenu $(L/R)_{t\to\infty} = 0.215$. To je vrijednost koju kristal poprima u termodinamičkom limesu..

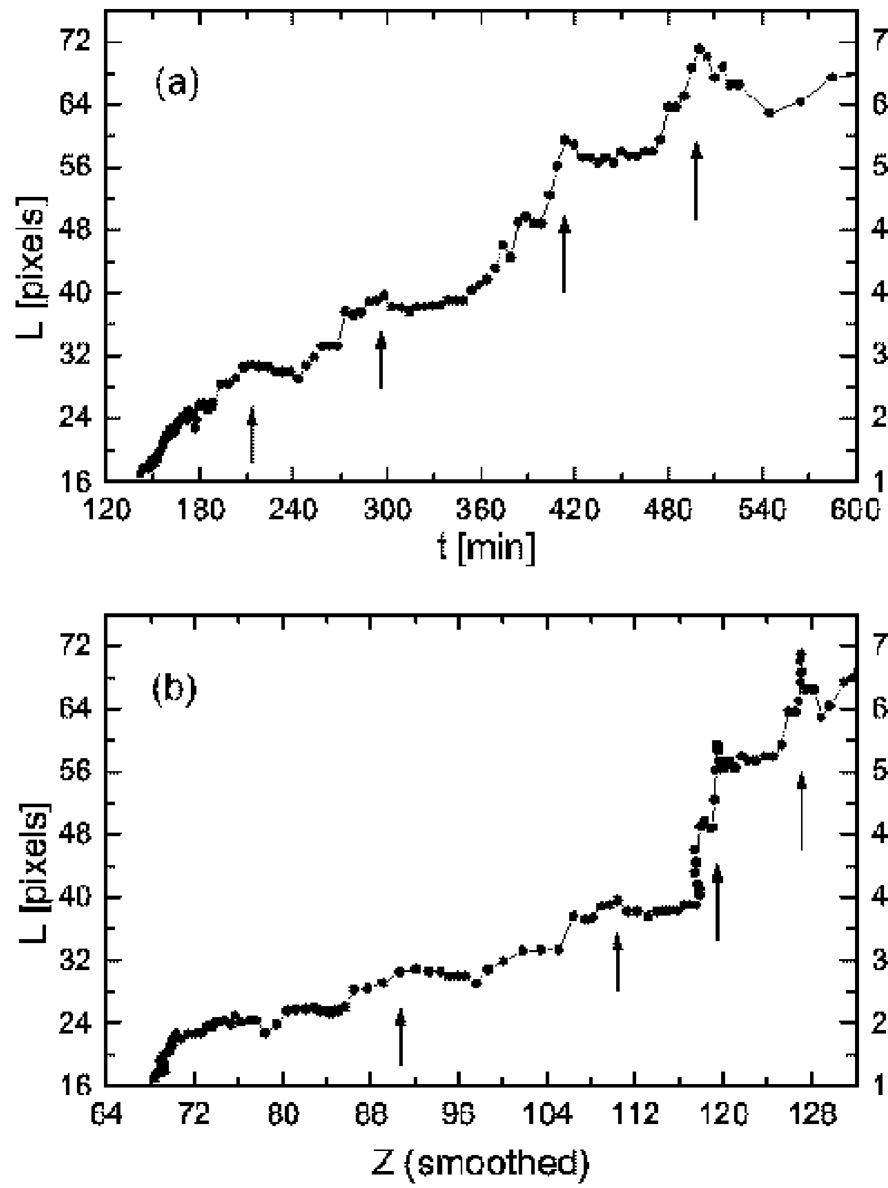
4.3 Oscilacije plohe

Pogledamo li pobliže sliku 4.6, vidimo da pored dosad opisanog ponašanja postoji i finija struktura u rastu plohe. Ona se očituje u "brzim" oscilacijama polumjera plohe za vrijeme rasta. Jedna oscilacija traje oko 100 minuta.

Zbog loše rezolucije u mjerenju visine plohe Z nije moguće sa sigurnošću potvrditi korelaciju u oscilaciji polumjera plohe L s visinom plohe. Na slici 4.7 je prikazana ovisnost polumjera plohe o visini plohe i vidimo da postoje jasne indicije o koreliranosti L i Z. Prilikom zadnje dvije naznačene oscilacije, ploha je mijenjala polumjer za oko 20%. Za to vrijeme visina plohe je bila konstantna uz pogrešku ne veću od 2%. Vidljivo je o da prilikom rasta visine plohe, dolazi do laganog smanjivanja plohe.

Ovakvo zapinjanje plohe ima sličnosti s eruptivnim rastom plohe u ^{4}He . Kod $Cu_{2-\delta}Se$ dotok materijala je ograničen koeficijentom difuzije i geometrijom (dotok iz centra sfere) pa zbog toga ne može realizirati pravi eruptivni rast. U ^{4}He je eruptivni rast pripisan kvantnoj nukleaciji[11]. Budući da je temperatura rasta $Cu_{2-\delta}Se$ oko 800 K, ne očekujemo da bi kvantni efekti mogli imati ikakav utjecaj na rast kristala.

Očito je da su potrebna pouzdanija i preciznija mjerenja visine plohe. Zbog toga smo se odlučili u mjerenja uvesti novu metodu - interferometriju.



Slika 4.7: a) Ovisnost polumjera plohe o vremenu. Uočavamo izmjenjivanje perioda rasta s periodima smanjivanja plohe. b) Koreliranje polumjera i visine plohe. Zadnje dvije "oscilacije" su naročito dobro izražene.

5 Mjerenje rasta plohe pomoću interferometrije

5.1 O interferometriji

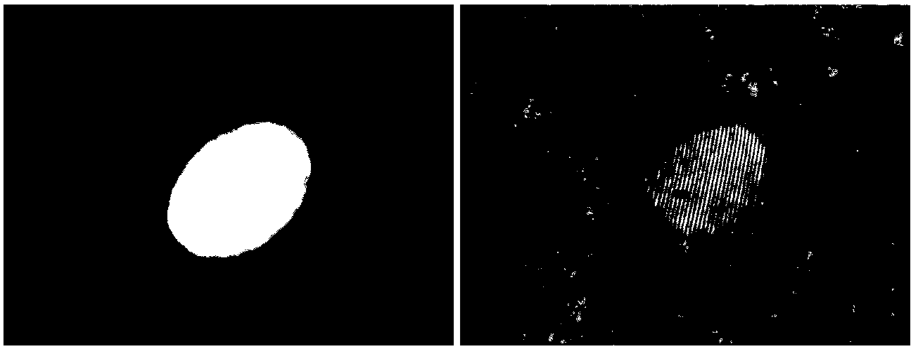
Mjerenje pomaka pomoću optičke interferometrije, dobro je poznata metoda. Zasniva se na interferenciji koherentnih svjetlosnih zraka. Najčešće se izvodi tako da pomoću djelitelja snopa razdvojimo laserski snop na dva snopa. Jedan snop usmjerimo na objekt čiji pomak želimo izmjeriti, u našem slučaju to je bila ploha. Drugi (referentni) snop reflektiramo od nepomičnog ogledala. Oba reflektirana snopa dovedemo do zaslona i promatramo interferenciju. Analizom interferentnih slika i poznavanjem mjernih uvjeta, može se dobiti informacija o pomaku.

Budući da je ploha atomski glatka, interferencijom snopova dobili smo pruge interferencije (kao interferencija sa dva ogledala pod malim kutom, slika 5.1). Broj pruga interferencije ovisan je o kutu između ogledala.

Mijenjanjem visine plohe (rastom kristala), mijenja se faza interferentnog polja. U našem eksperimentu umjesto zaslona postavljena je CCD kamera i na taj način smo dobili digitalni zapis interferograma. Profinjenom 2D Fourier-ovom analizom[13, 14, 11, 15] interferograma dobiveni su relativni pomaci u fazi $\Delta\phi$ koji su rekonstruirani u pomake plohe ΔZ

$$\Delta Z = \frac{\lambda}{4\pi}\Delta\phi \cdot \frac{1}{\hat{k}\cdot\hat{k}'} \tag{5.1}$$

λ je valna duljina svjetlosti. U našem slučaju je to 632.8 nm (He-Ne laser, 25 mW). $\hat{k}$ i $\hat{k}'$ su jedinični vektori upadnog i reflektiranog vala s plohe.



Slika 5.1: Izgled plohe bez i sa interferencijom.

5.2 Promjene na peći i kiveti

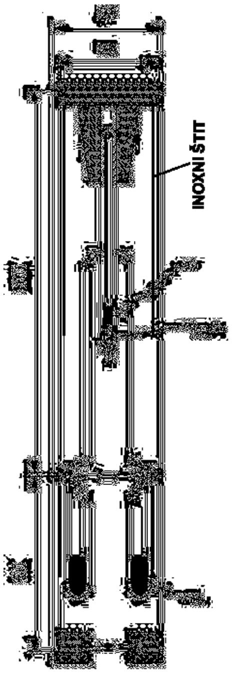
Prelaskom na lasersku interferometriju izvršene su neke promjene u konstrukciji peći i kivete (slika 5.2). S obzirom na smještaj kristala u kiveti i peći jedini mogući način postavljanja optičkog puta bez deformirajućih prepreka bio je duž osi peći.

Zbog toga smo konstruirali novu kivetu kojoj je spremnik selena modificiran tako da ostavlja slobodan put laserskoj zraci prema kristalu. Da bi izbjegli distorziju snopa, dio kvarca kroz koji prolazi laser napravljen je posebno u obliku male pločice koja je naknadno zataljena s kivetom. Kvarcna pločica je postavljena pod malim kutom da se svjetlost reflektirana na njoj ne bi mješala sa svjetlošću reflektiranom na kristalu. I na dnu peći, u čepu, postavljena je identična kvarcna pločica.

Odlučili smo svaki grijač namotati na poseban komad kvarcne cijevi. Time se dobija mogućnost slaganja zona različitih dimenzija. Za ovaj eksperiment složili smo dvozonsku peć. U gornjem dijelu odvijao se rast kristala, a u donjem se nalazila selenova kupka.

Hod navoja gornjeg grijača povećali smo na 3.5 mm (uz promjer žice 0.9 mm) da bi dobili bolji bočni pogled na kristal.

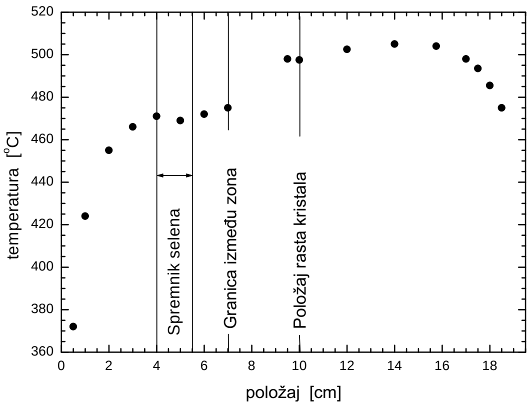
Hod navoja donjeg grijača smanjili smo na 2 mm. Zbog veće gustoće navoja, smanjila se vrijednost potrebne maksimalne jakosti struje kroz grijač



Slika 5.2: Shema nove kivete unutar peći. Ovakvom konstrukcijom oogućava se svjetlosti put do kristala bez distorzija.

te smo donji grijač napravili od žice promjera 0.75 mm.

Značajna novost bio je cilindrični štit od inoxa postavljen između peći i kivete (slika 5.2) koji je imao višestruku ulogu. On je trebao smanjiti količinu vanjskog svjetla u sustavu zbog osvjetljenja potrebnog za bočno snimanje kristala. Njegova druga uloga je bila da svojom masom služi kao stabilizator temperature u peći što je tebalo omogućiti manje fluktuacije na mjestu rasta kristala. Uvođenje inoxnog štita omogućilo je precizniju kontrolu temperature, ali i mogućnost postavljanja osnog gradijenta temperature ($\mathrm{d}T/\mathrm{d}z$) na mjestu rasta kristala. Inox je bolji vodič topline od kvarca i unutar peći je lokalno uprosječivao temperaturu. Dodatkom prstena od lave s vanjske strane peći lokalno smo mogli povisiti temperaturu unutar peći. Štit tu temperaturnu anomaliju rasporedi prema drugim dijelovima peći. Budući da nije toplinski vodič kao rezultat se dobije blagi gradijent na štitu koji se preslikava u područje unutar štita (slika 5.3). Variranjem debljine prstena i njegovog položaja po visini, mogli smo po volji mijenjati osni gradijent temperature na mjestu rasta kristala.



Slika 5.3: Temperaturni profil peći. Kristal raste na položaju 10 cm.

U interferometrijskim mjerenjima, naročito je važno ukloniti nepoželjne vibracije. Zbog toga smo konstruirali novi tronožni stalak koji je trebao osigurati stabilnost peći. Cijeli eksperiment je izvršen na antivibracijskom stolu od 3 tone.

6 Rezultati

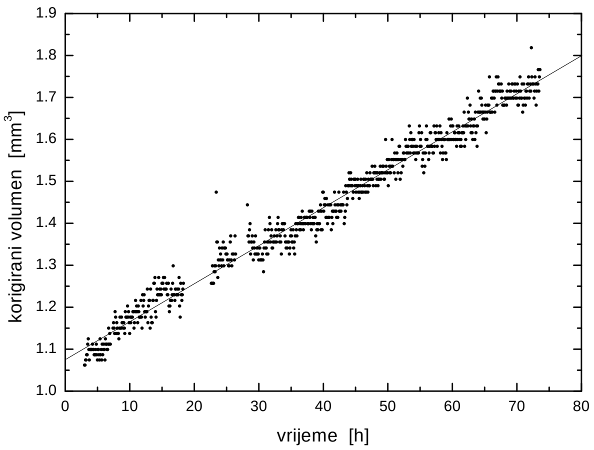
Interferometrijska metoda izuzetno je osjetljiva na vibracije. Zbog toga se, za vrijeme mjerenja, nije smjelo dirati ništa što se nalazilo na antivibracijskom stolu uključujući i mikroskop i bočno osvjetljenje. Prije početka mjerenja, namjestili smo fokus kamere i bočno osvjetljenje. Rastom, kristal polagano izlazi iz dubinske oštrine mikroskopa pa rub postaje sve nejasniji. Zbog toga su mjerenja polumjera kristala manje precizna nego u prijašnjim mjerenjima.

Zbog velikog geometrijskog faktora kapilare, upotrebljene u eksperimentu, kristal je rastao vrlo sporo. Na temelju geometrijskog faktora predviđena je volumna brzina rasta od 0.02 mm^3/h. Na slici 6.1 prikazan je volumen kristala u ovisnosti o vremenu. Volumen kristala ponovo je pokazao linearnu ovisnost o vremenu. Eksperimentalna brzina rasta je opet bila za oko faktor 2 manja od očekivane. Kristal je ubrzo nakon izlaska iz kapilare poprimio oblik kao na slici 6.2. S prednje strane se vide dvije velike (111) plohe. Prema postavljenim parametrima temperature i tlaka para selena, očekivali bi kristal koji ima oblik sfere s dobro definiranim plohama. Objašnjenje takvog oblika kristala slijedi iz analize krutosti površine. Komponenta krutosti površine paralelna s plohom ima oblik[16]

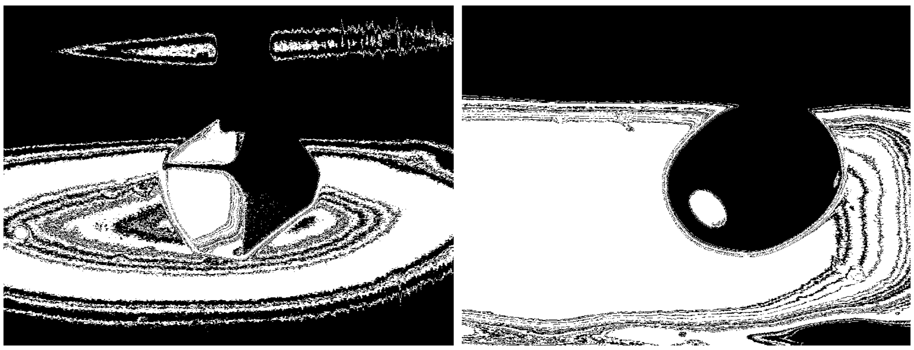
$$\gamma_{\parallel} = \frac{6\delta}{a^3} \cdot \varphi \tag{6.1}$$

a komponenta okomita na površinu

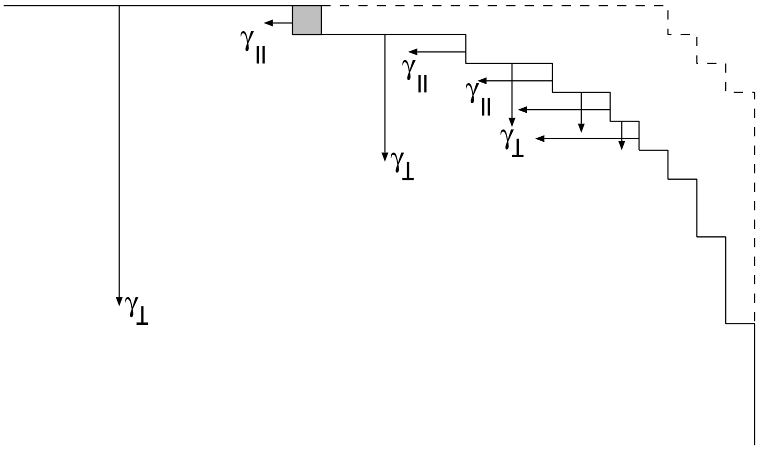
$$\gamma_{\perp} = \frac{\beta}{a} \cdot \frac{1}{\varphi} \tag{6.2}$$



Slika 6.1: Volumen kristala u ovisnosti o vremenu. Brzina rasta iznosi 0.009 mm^3/h. Vrijeme t=0 odgovara vremenu 114 sati nakon izlaska kristala iz kapilare.



Slika 6.2: Lijeva slika je snimljena 47 sati nakon izlaska kristala na vrhu kapilare. S lijeve strane vidimo dvije (111) plohe. Desna slika snimljena je 107 sati nakon izlaska kristala.

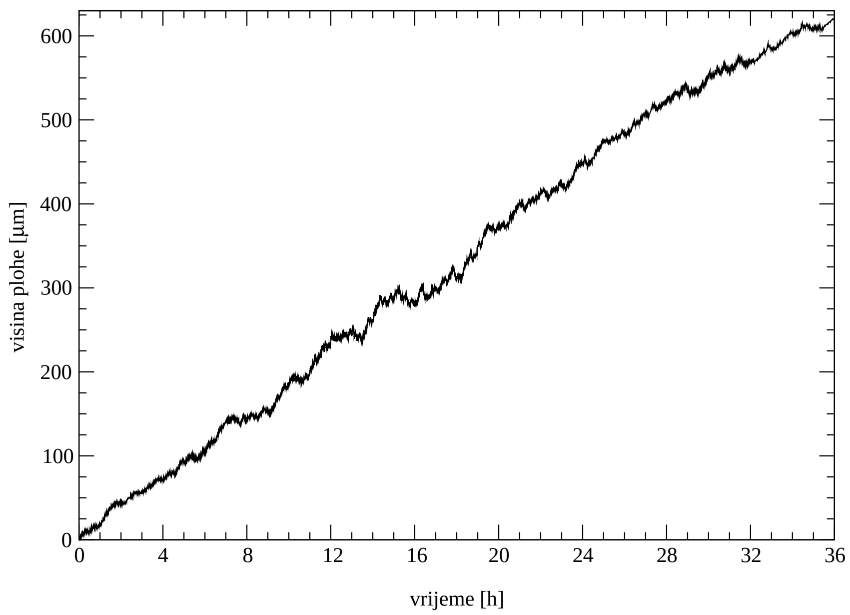


Slika 6.3: Komponente krutosti površine. Osjenčano je najpovoljnije mjesto za rast. Pri velikim brzinama rasta, kristal poprima oblik povučen isprekidanom bojom.

$\gamma_\perp$ je sila po jedinici duljine koja spriječava rast površine u smjeru okomitom na plohu. Što je površina bliže plohi, sila je sve jača. $\gamma_{||}$ je sila pojedinici duljine paralelna s površinom plohe, proporcionalna s kutom otklona i zato favorizira rast što bliže rubu plohe. Zbog toga je najpovoljnije mjesto za rast kristala na čelu plohe (terase) (slika 6.3). Zbog toga, na početku rasta kristala, dok je brzina rasta velika, kristal poprima oblik gotovo savršenog poliedra. Tek kad brzina dotoka materijala postane usporediva s brzinama preraspodjele materijala, kristal poprima sferoidni oblik.

6.1 Interferometrijsko mjerenje plohe

Prilikom određivanja vremenskog intervala uzimanja interferograma mora se voditi računa o maksimalnoj mogućoj promjeni faze interferograma. Ukoliko je relativni fazni pomak pruga interferencije između dva susjedna interferograma veći od $\mid \pm\pi \mid$ dolazi do pogreške jer se fazni pomak od $\pi + \phi$ interpretira kao negativni pomak $(-\pi + \phi)$. Time i pomak dobija suprotan predznak. Zbog toga smo cijeli eksperiment snimali na VHS vrpcu. Time smo postigli učestalost od 25 sličica u sekundi (PAL standard). Ukupno smo



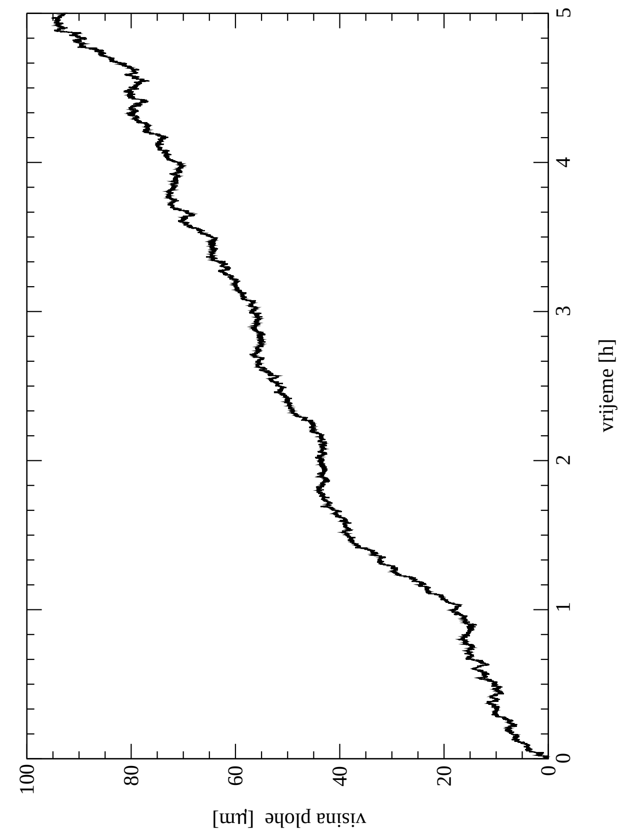
Slika 6.4: Prikaz relativne visine plohe Z u vremenu. t=0 odgovara vremenu 114 sati nakon izlaska kristala iz kapilare.

snimili 9 kazeta od 4 sata i kasnije analizirali snimke.

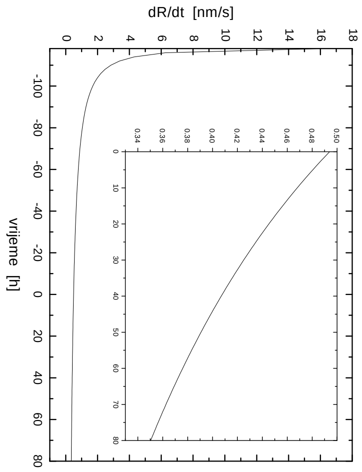
Orjentacija kristala je bila nepovoljna. Plohe (111) su bile pod dosta velikim kutom pa smo morali kristal laserom osvjetljavati s bočne strane tako da refleksija ide duž osi peći. Na slici 6.4 prikazana su mjerenja relativne visine plohe u ovisnosti o vremenu. Slika 6.5 prikazuje uvećano prvih 5 sati. Na njoj se mogu boje uočiti područja rasta i poručja mirovanja visine plohe.

6.2 Analiza pomaka visine plohe

Na slici 6.7 prikazana je Fourier-ova analiza krivulje $Z(t)$. FFT napravljen na prvih 360000 točaka (4 sata) pokazuje jedan jako izraženi vrh. Maksimum se nalazi na frekvenciji $2.2 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} s poluširinom $4.2 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}. To odgovara periodu od 74.89 minuta s relaksacijskim vremenom od 30 perioda. Uočljiv



Slika 6.5: Prikaz visine plohe Z u prvih 5 sati. Na slici se jasno vide područja rasta i mirovanja visine plohe.

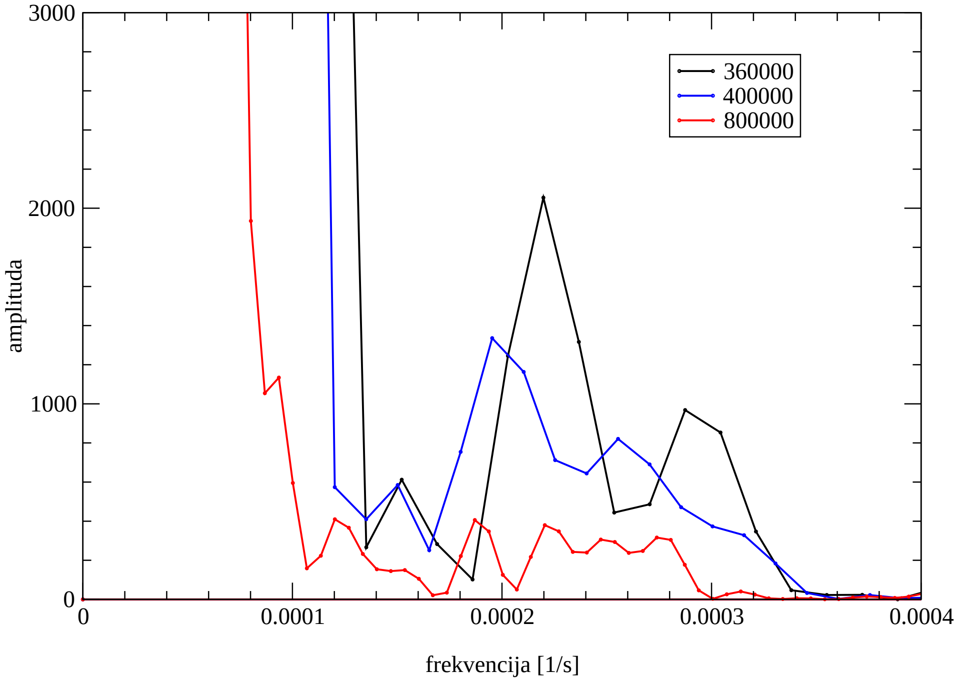


Slika 6.6: Brzina rasta polumjera kristala u vremenu. U trenutku izlaska, brzina je oko 15 nm/h. Za vrijeme mjerenja visine plohe, brzina polumjera se kreće između 0.5 i 0.3 nm/s.

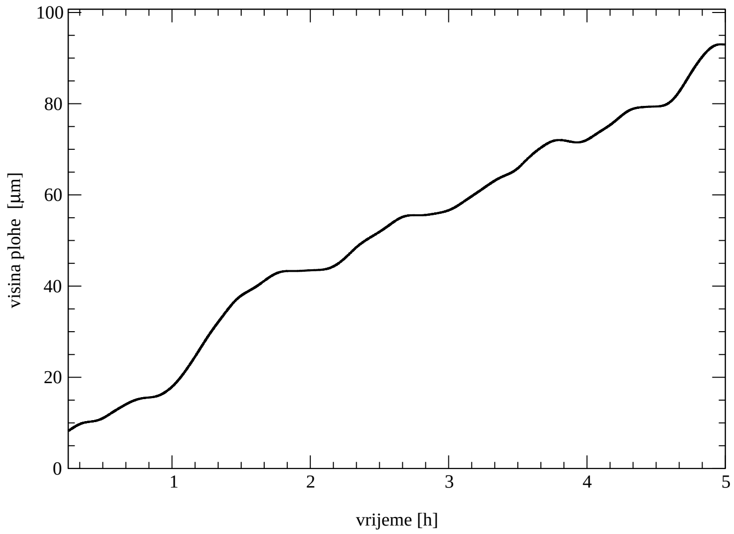
je još jedan vrh s periodom 57.27 minuta. Uzmemo li duži interval vrhovi se smanjuju i šire te pomiču prema nižim frekvencijama. To je zbog toga što oscilacije ploha nisu pravilne. Rastom kristala, pada brzina rasta polumjera (slika 6.6) pa oscilacije plohe postaju manje i sporije.

Mjerenja pokazuju relativno veliku razinu šuma ($\approx 1.7 \mu m$). Fourierovom analizom identificirali smo neke uzroke. Širenje i stezanje žica grijača unosi smetnju s periodom 1.6 s. Kao posljedica toga, javila se i horizontalna oscilacija kristala na dugačkoj kapilari. Kada bi kristal bio orjentiran s plohom (111) prema dolje, te vibracije bi imale zanemariv utjecaj. Ovako, znatan dio šuma dolazi kao posljedica upravo tih vibracija. Znatan šum se javlja i zbog zapisa signala na VHS vrpcu (pretvaranje digitalnog u analogni signal). Prilikom analize imamo ponovo pretvaranje analognog signala u digitalni.

Da bi uklonili šum, profiltrirali smo spektar s niskofrekventnim filterom.



Slika 6.7: Fourierov transformat visine plohe Z. Vidimo da kako povećavamo širinu intervala, period se sve više povećava i sve je lošije definiran.

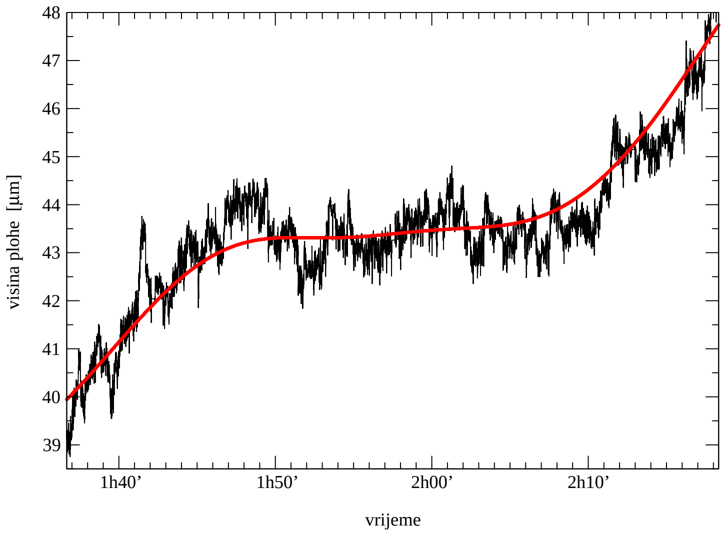


Slika 6.8: Inverzni Fourierov transformat nakon primjenjenog niskofrekventnog filtera s granicom od 25'.

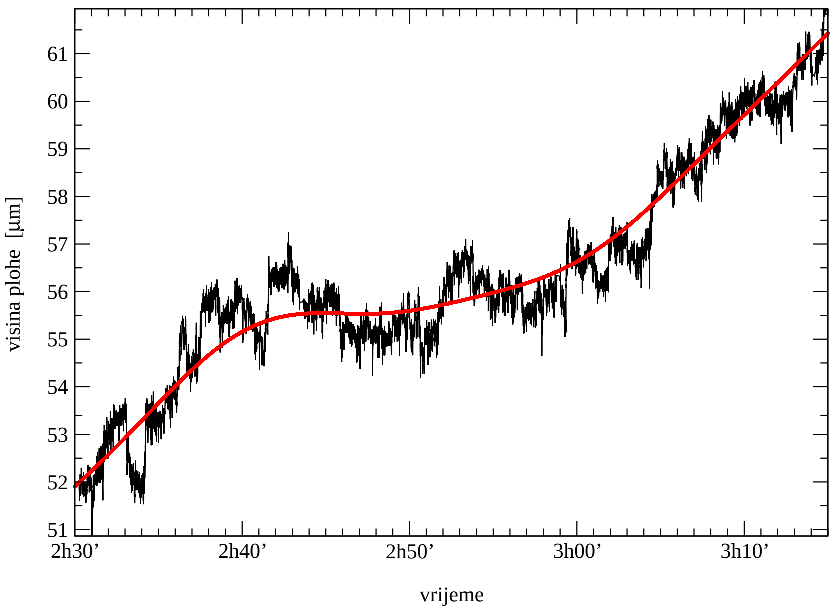
Na slici 6.8 prikazan je inverzni Fourierov transformat nakon što je primjenjen niskofrekventni filter na 25'. Na slici se jasno uočava pet platoa na kojima imamo gotovo potpuno zaustavljen rast plohe. Na slikama 6.9 i 6.10 su uvećana dva područja na kojima ploha ne pokazuje rast.

Derivacijom inverznog FFT-a dobili smo brzinu rasta plohe u ovisnosti o vemenu (slika 6.11). Vidimo da brzina oscilira u vremenu s periodom oko sat vremena (57.27'). Rast plohe započinje naglim povećanjem brzine rasta Kada brzina dosegne svoj maksimum (oko 14 nm/s), dolazi do polaganijeg smanjivanja brzine prema minimumu nakon čega opet dolazi do povećanja brzine. Maksimalna brzina rasta plohe je usporediva s brzinom rasta kristala na početku izlaska iz kapilare. Prosječna brzina rasta plohe je veća nego prosječna brzina rasta polumjera što odgovara našoj pretpostavci o početnom zaostajanju plohe te njenom kasnijem eksponencijalnom približavanju ravnotežnoj vrijednosti.

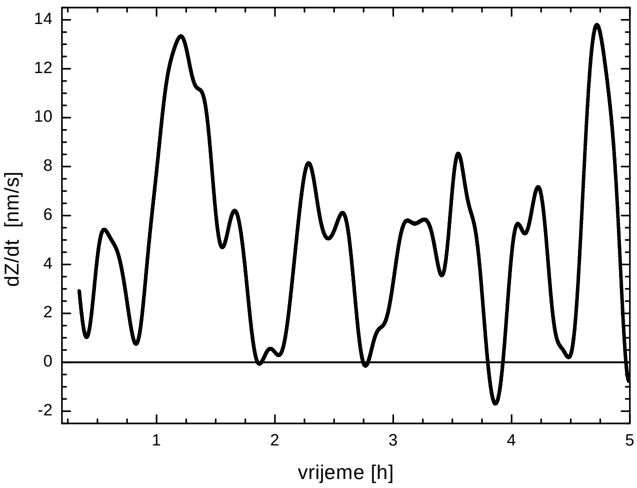
Rast plohe, pokazuje i puno manjih oscilacija. Zbog veličine šuma iz ovih



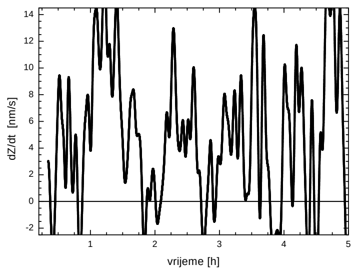
Slika 6.9: Uvećani prikaz platoa. Crvenom linijom je prikazana krivulja inverznog FFT-a nakon primjene niskofrekventnog filtera s granicom od 25 minuta.

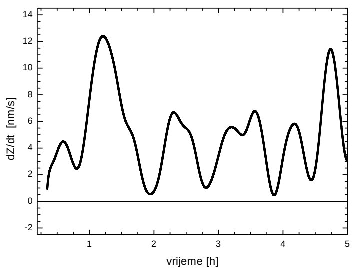


Slika 6.10: Uvećani prikaz platoa. Crvenom linijom je prikazana krivulja inverznog FFT-a nakon primjene niskofrekventnog filtera s granicom od 25 minuta.



Slika 6.11: Derivacija visine plohe nako primjenjenog niskofrekventnog spektra od 25 minuta.





Slika 6.12: Derivacije inverznog FFT-a nakon primjenjenog filtera od 10 (lijevi graf) i 40 minuta (desni graf). Vidimo da rezanje frekventnog spektra unosi dosta novih elemenata od kojih neki možda imaju fizikalnu pozadinu.

mjerenja nije moguće razlučiti koje oscilacije su fizikalnog porijekla, a koje su običan šum.

7 Zaključak

U rastu bakar selenida ravnotežnog ili skoro ravnotežnog oblika uočavamo tri načina rasta.

Na početku rasta kristal raste u gotovo poliedarskom obliku. Takav rast zadržava sve dok brzina dotoka materijala ne postane manja od brzine preraspodjele materijala na kristalu. Tada se kristal eksponencijalnom relaksacijom približava svom ravnotežnom obliku. Za vrijeme te eksponencijalne relaksacije uočeno je korelirano, oscilatorno, ponašanje visine i polumjera plohe i taj način rasta je analogan eruptivnom rastu kod ^{4}He . Poprimiši svoj ravnotežni oblik, kristal nastavlja rasti bez vidljive promjene oblika površine.

Pokazuje se da ima još prostora za poboljšanje uvjeta rasta i mjerenja. To se naročito odnosi na uklanjanje šuma. Fizičkim odvajanjem Peći i kivete spriječilo bi se prenošenje vibracija s grijača. Obrada podataka u realnom vremenu bila bi vrlo značajna. Time bi se izbjeglo dvostruko AD/DA pretvaranje signala i zapisivanje na magnetnu traku (analogni zapis). Smanjivanjem šuma mogla bi se istražiti priroda srednjeg i visokofrekventnog spektra koji je trenutno sakrivene u šumu.

Bibliografija

[1] I. Yokota, *J. Physical Society of Japan* **16** (1961) 2213-2222.

[2] Z. Vučić, V. Horvatić i Z. Ogorelec, *J. Physics C: Solid State Phys.* **15** (1982) 3539.

[3] O. Milat, Z. Vučić i B. Ruščić, *Solid State Ionics* **23** (1987) 37.

[4] Z. Vučić, J. Gladić, *J. Crystal Growth* **205** (1999) 136-152.

[5] VAMS d. o. o., Zagreb, Croatia (http://www.vams.com).

[6] T. Ohachi, I. Taniguchi, *J. Crystal Growth* **40** (1977) 109-117.

[7] T. Ohachi, T. Yamamoto, I. Taniguchi, *J. Crystal Growth* **24/25** (1974) 576-580.

[8] T. Ohachi, S. Imai, T. Tanaka, H. Yamai, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1160.

[9] I. Yokota, *J. Phys. Soc. Japan* **16** (1961) 2213.

[10] A. A. Chernov, *Modern Crystalography III – Crystal Growth*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.

[11] J. P. Ruutu *et al.* , *J. Low Temp. Physics* **112** (1998) 117-164.

[12] J. P. Ruutu *et al.* , *Phys. Rev. Letters* **76** (1996) 4187-4190.

[13] D. Lovrić, Z. Vučić, J. Gladić, S. Mitrović, M. Milas and N. Demoli, *Nanometer resolution investigations of facet displacement during the single crystal growth using the real/time analysis of full two-dimensional digitized interferograms*, u pripremi za objavu.

[14] S. Mitrovic, *Diplomski rad*, 2000.

[15] S. Kostianovski, S. G. Lipson, E. N. Ribak, *Applied Optics* **32** (1993) 4744-4750.

[16] E. Rolley, E. Chevalier, C. Guthmann, S. Balibar, *Phys. Rev. Letters* **72** (1994) 872-875.