ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРИ АМОРФНИХ ПЛІВОК As_xSe_{100-x} І Ge_xSb_{100-x} В УМОВАХ ДИСКРЕТНОГО ТЕРМІЧНОГО НАПИЛЕННЯ

С. О. КОЛІНЬКО, В. П. ІВАНИЦЬКИЙ[1], В. С. КОВТУНЕНКО, Г. М. ДУБРОВСЬКА

УДК 539.25

© 2000 р.

Черкаський інженерно-технологічний інститут
(*Бульв. Т. Шевченка, 460, Черкаси 257006*),
[1]Ужгородський державний університет
(*Вул. Горького, 46, Ужгород, 88000*)

Наведено результати електронно-мікроскопічних досліджень наноструктури аморфних тонких плівок систем As — Se і Ge — Sb. Встановлено залежність ступеня мікронеоднорідності конденсатів від їх хімічного складу та технологічних умов напилення. Виявлено залежність наноструктури досліджених плівок від енергії адсорбованих частинок і складу парової фази.

Вступ

Практично важлива проблема відтворюваності властивостей аморфних плівок вимагає детального вивчення впливу технологічних умов напилення на структуру конденсатів. Багато робіт присвячено дослідженню залежності структури халькогенідних плівок від умов нанесення [1 — 4]. У цих роботах питання мікроструктури тонких шарів торкаються епізодично, а отримані результати свідчать, що мікроструктура аморфних конденсатів, навіть одного і того ж хімічного складу, може суттєво змінюватися від досліду до досліду. Тому було проведено спеціальний цикл досліджень для з'ясування причин таких розбіжностей в експериментальних даних для систем As — Se і Ge — Sb при напиленні методом дискретного термічного випаровування. Аналіз отриманих результатів і є метою даної публікації.

Метод дискретного термічного випаровування [5 — 7] використовується замість простого термічного випаровування у випадку, коли випаровування речовини має інконгруентний характер [8 — 10]. Метод полягає у випаровуванні маленьких частинок речовини, які неперервно і рівномірно подаються на поверхню розжареного випаровувача. Якщо одночасно випаровується велика кількість дрібних частинок, кожна з яких перебуває на різній стадії випаровування, то при рівномірному розподілі в часі моментів їх падіння на випаровувач забезпечується середній хімічний склад пари, що відповідає складу вихідної речовини. Проте, є сенс у використанні дискретного термічного випаровування також при напиленні елементарних речовин і речовин, що випаровуються конгруентно, оскільки технологічні параметри в даному випадку суттєво відрізняються від умов простого термічного випаровування. У першу чергу це стосується зміни температури парової фази, а також молекулярного складу пари, яка конденсується на підкладці. Зміна зазначених технологічних параметрів дає можливість реалізовувати на підкладці різні структурні стани однієї й тієї ж за хімічним складом речовини.

Методика експерименту

Тонкі плівки для електронно-мікроскопічних досліджень отримували на вакуумних постах ВУП-4 і ВУП-5. Як вихідні матеріали використовували прокалібрований за розмірами (200 — 300 мкм) порошок стекол системи As — Se відповідних складів або суміш порошків германію і сурми, змішаних в необхідних пропорціях, для системи Ge — Sb. Порошок за допомогою спеціального дозатора, яким була оснащена технологічна установка, подавали на танталовий випаровувач. Температура випаровувача $T_в$ дорівнювала 770 і 870 К при напиленні плівок системи As — Se і 1470 К — при отриманні плівок системи Ge — Sb. Температуру випаровувача контролювали платино-платинородієвою термопарою. Тиск залишкової атмосфери підковпакового об'єму в процесі напилення підтримували на рівні $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Плівки конденсувались на свіжі сколи по площині (001) монокристалів NaCl і KCl, температура яких дорівнювала кімнатній. Структурні дослідження отриманих зразків проводили на електронних мікроскопах ЕМ-200 і ЕМВ-100Б з прискорюючою напругою 75 кВ. Для кожного хімічного складу плівок цикл напилення і досліджень повторювали не менше двох разів.

Експериментальні результати

Наноструктурна неоднорідність досліджених нами плівок проявляється на електронно-мікроскопічних знімках у відмінностях абсорбційного контрасту окремих ділянок плівок з різною густиною. В основному ділянки з більшою густиною є окремими у творен-

ISSN 0504-1265. Укр. фіз. журн. 2000. Т. 45, №

нями округлої форми розмірами 10 — 30 нм, оточені ділянками з меншою густиною у вигляді каналів шириною 5 — 20 нм. При аналізі наноструктури конденсатів як критерій ступеня їх мікронеоднорідності ми використовували контраст K на мікрознімках між локальними ділянками з максимальною і мінімальною густиною зразків (рис. 1). Контраст розраховували за формулою:

$$K = \frac{D_{max} - D_{min}}{D_{max} + D_{min}},$$

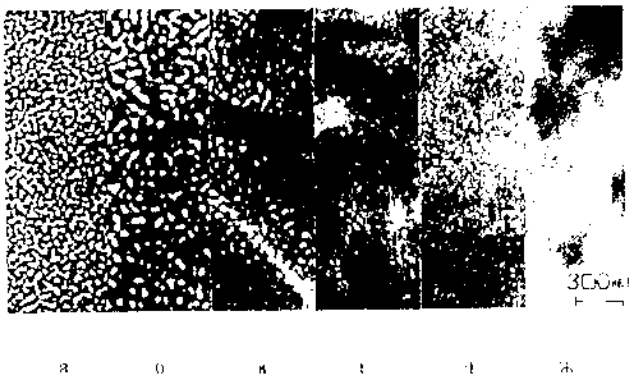
де D_{max}, D_{min} — показання мікрофотометра для ділянок фотопластинки з різним ступенем почорніння. Абсолютна похибка визначення K не перевищувала $\Delta K = \pm 0{,}04$.

Аморфні плівки As_xSe_{100-x} з точки зору формування наноструктури можна умовно поділити на дві групи. Конденсати з $x < 30\%$ (вміст — атомний) мають структуру з низьким ступенем мікронеоднорідності ($K = 0 \div 0{,}1$) і слабкою залежністю наноструктури від технологічних умов напилення (рис. 2). Особливо поводять себе тонкі плівки в області $x \le 10\%$. Для них характерна дуже низька механічна міцність і вони чутливі до дії електронного променя мікроскопа. При опроміненні таких зразків безпосередньо у процесі електронно-мікроскопічних досліджень їх ступінь мікронеоднорідності суттєво збільшується від $K = 0{,}05$ до $K = 0{,}5$. При цьому основні зміни відбуваються на протязі перших 3 — 4 хв від початку опромінення.

Шари з $30 < x < 60\%$ мають структуру з високим ступенем мікронеоднорідності, яка сильно залежить від технологічних умов напилення (рис. 2). Найвищу ступінь мікронеоднорідності з близьким до одиниці K мають плівки $As_{38}Se_{62}$, отримані при $T_в = 770$ К (рис. 1,*а*). Для конденсатів з хімічним складом, близьким до $x = 50\%$, характерна чутливість наноструктури до опромінення електронним пучком мікроскопа. Ступінь мікронеоднорідності плівок при цьому зменшується від $K = 0{,}6$ до $K = 0{,}2$.

Використовуючи вищезазначені технологічні параметри, ми отримали аморфні конденсати Ge_xSb_{100-x} в усьому діапазоні хімічних складів ($0 < x < 100\%$). Враховуючи ступінь неоднорідності наноструктури напилених плівок, їх також можна розділити на дві групи.

Плівки з $40 \le x \le 100\%$ мають практично однорідну структуру з $K = 0 \div 0{,}05$, яка не змінюється в процесі дослідження і старіння. Виняток становлять лише зразки зі складом в околі $Ge_{60}Sb_{40}$, наноструктура яких при опроміненні ставала мікронеоднорідною з $K = 0{,}3 \div 0{,}4$ з розмірами неоднорідностей 8 — 10 нм. Для наноструктури тонких



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 1. Ділянки електронно-мікроскопічних зображень плівок As_xSe_{100-x} з різним ступенем мікронеоднорідності: *а* — $K = 0{,}8$ ($As_{55}Se_{45}$, $T_в = 770$ К); *б* — $K = 0{,}8$ ($As_{55}Se_{45}$, $T_в = 870$ К); *в* — $K = 0{,}6$ ($As_{50}Se_{50}$, $T_в = 870$ К); *г* — $K = 0{,}4$ ($As_{45}Se_{55}$, $T_в = 870$ К); *д* — $K = 0{,}2$ ($As_{20}Se_{80}$, $T_в = 870$ К); *е* — $K = 0{,}05$ ($As_{20}Se_{80}$, $T_в = 870$ К).

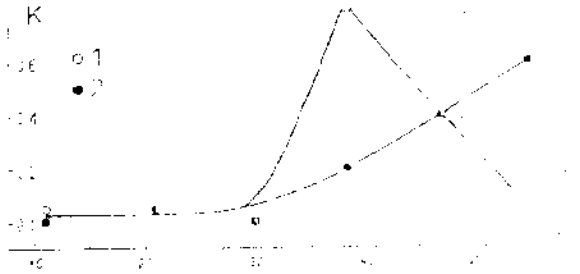
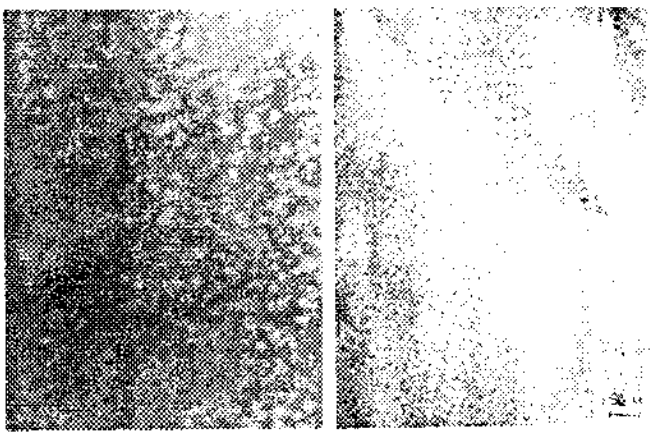


Рис. 2. Залежність ступеня мікронеоднорідності K плівок As_xSe_{100-x} від їх складу: 1 — $T_в = 770$ К, 2 — $T_в = 870$ К.



а *б*

Рис. 3. Електронно-мікроскопічні зображення аморфних плівок Ge_xSb_{100-x}: *а* — $Ge_{33}Sb_{67}$, *б* — Sb.

плівок Ge_xSb_{100-x} з $0 \le x < 40\%$, характерна структурна мікронеоднорідність з $K = 0{,}2 \div 0{,}3$. Крім цього, плівки в околі складу $x = 15\%$ були сильно [illegible]

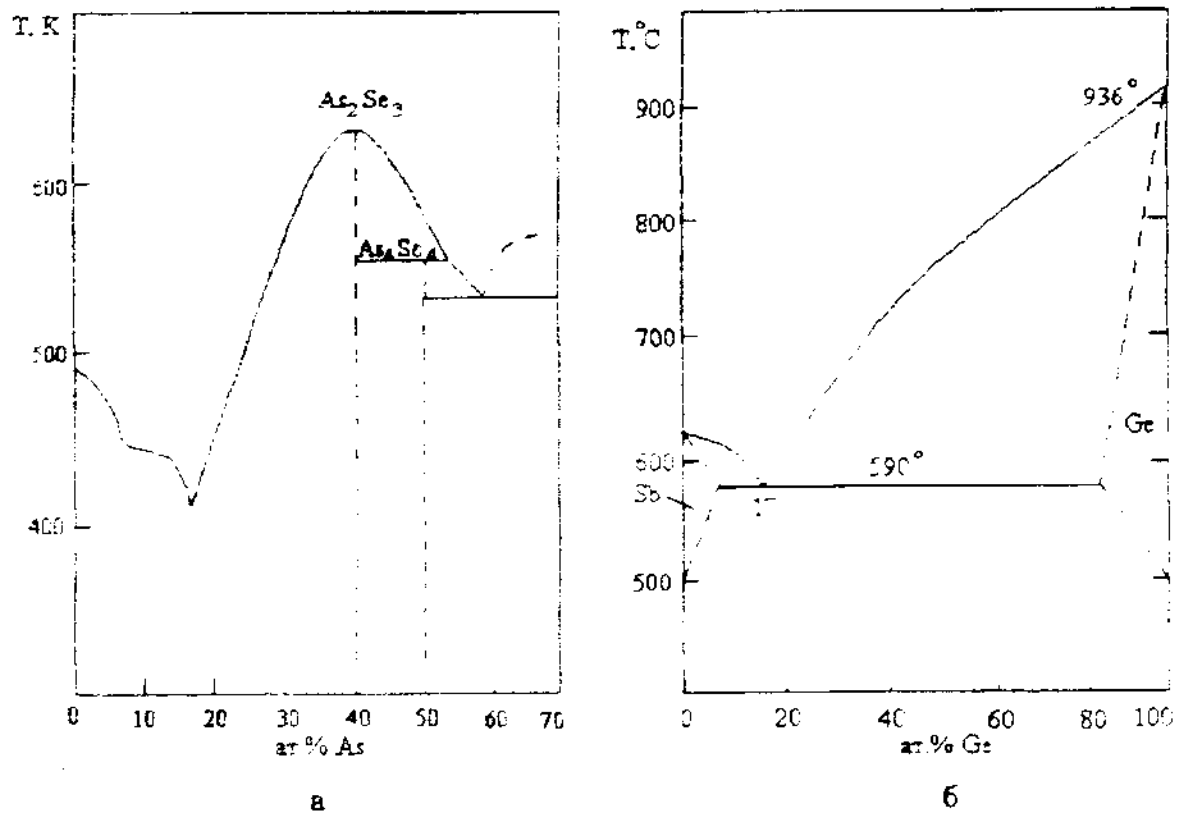


Рис. 4. Діаграми стану систем *а* — As — Se [15], *б* — Ge — Sb [16].

ватими з середнім розміром пор (5 — 20 нм (рис. 3,*а*). Особливістю наноструктури аморфних плівок сурми є наявність великої кількості округлих включень з більш темним контрастом розміром приблизно 20 нм і середньою відстанню між ними 30 нм (рис. 3,*б*).

Обговорення результатів

Неоднорідність контрасту на електронно-мікроскопічних зображеннях визначається переважним чином різницею товщин різних ділянок плівки. Це зумовлено тим, що знімки отримували в такому режимі роботи електронного мікроскопа, коли формування зображення зумовлено переважно абсорбційним контрастом. Така різниця в контрасті не може бути сформована за рахунок фазового розділення, оскільки атомні амплітуди розсіювання електронів атомами селену і миш'яку майже рівні.

Характер наноструктури аморфних плівок $As_{40}Se_{60}$, отриманих при $T_в$=770 K (рис. 1,*а*), на нашу думку, є реалізацією в цих конденсатах так званої сітки пор або стовпчастості [11]. Слід відзначити, що стовпчаста наноструктура спостерігається в конденсатах різних речовин. Як показали численні експериментальні дослідження, стовпці або зерна мають, як правило, однакові розміри і орієнтацію по всій плівці [12]. На процеси їх утворення суттєво впливають технологічні умови одержання конденсатів, а саме формуванню більш однорідної наноструктури сприяють: підвищення температури підкладки [11]; збільшення кінетичної енергії частинок, що конденсуються [13]; зменшення тиску залишкових газів підковпакового об'єму [11]. Як загальну закономірність слід відзначити сприяння процесу утворення стовпців тих технологічних факторів, які зменшують рухливість адсорбованих частинок на підкладці і збільшують можливості проникнення домішок залишкових газів у матрицю конденсату. Автори роботи [11] вказують на особливу роль процесів зародкоутворення на початкових етапах конденсації у формуванні неоднорідної наноструктури шарів, коли ріст плівок проходить через стадію росту острівців, а злиття острівців між собою утруднене.

Виходячи з вищесказаного, при аналізі результатів експериментальних досліджень особливу увагу

ми звертали на енергію частинок, які конденсуються. При дискретному термічному напиленні температура випаровувача $T_в$ суттєво вища, ніж при простому термічному напиленні. Відповідно, більшою є і енергія частинок, які потрапляють на підкладку. Цей фактор зумовлює підвищення рухливості адсорбованих частинок на підкладці і повинен сприяти формуванню більш однорідної наноструктури. Саме такий результат ми отримали при напиленні плівок германію. В той час як при простому термічному випаровуванні на підкладці реалізується стовпчаста наноструктура [14], плівки Ge, отримані методом дискретного термічного випаровування, мікрооднорідні. Важливо, що з ростом температури підкладки $T_п$ від 293 до 523 К стовпчаста наноструктура також поступово трансформується і стає практично мікрооднорідною [14]. В останньому випадку зростанню рухливості осаджених частинок сприяє вища $T_п$. На користь того, що температура парової фази при дискретному термічному випаровуванні вища, свідчить також поява на окремих одержаних нами зразках невеликих ділянок з полікристалічною фазою Ge, тоді як при простому термічному випаровуванні кристалічна фаза Ge з'являється лише в інтервалі $T_п$ = 533 ÷ 593 К [14].

Для плівок системи As — Se як критерій ступеня нагрівання парів використовували різницю між температурою випаровувача і температурою плавлення вихідного матеріалу. Як випливає з діаграми станів системи As — Se [15] (рис. 4,*а*), при незмінній $T_в$ ступінь нагрівання парової фази зростає з віддаленням від складу $As_{40}Se_{60}$ як в бік збільшення вмісту As, так і в бік збільшення вмісту Se. Відповідно зростає і енергія частинок парів, що має сприяти формуванню більш мікрооднорідних плівок по мірі віддалення від складу $As_{40}Se_{60}$. Саме така закономірність і спостерігається для аморфних конденсатів As — Se, отриманих при $T_в$ = 770 К (рис. 2).

Підвищення $T_в$ до 870 К мало б сприяти підвищенню ступеня мікронеоднорідності плівок As_xSe_{100-x} в усьому діапазоні складів. Експериментально ж така тенденція була підтверджена не для всіх плівок: для $45 < x \le 55\%$ спостерігається протилежна тенденція (рис. 2). Схильність до збільшення ступеня мікронеоднорідності при підвищенні рухливості адсорбованих молекул може бути пов'язана з процесами упорядкування наноструктури безпосередньо перед початком кристалізації. Це можливо, коли неоднорідна наноструктура є більш низькоенергетичною, ніж однорідна, але реалізується лише при досить високій рухливості адсорбованих молекул. Явище упорядкування наноструктури спостерігали автори роботи [14], конденсуючи германій на підкладки при $T_п$ = 533 ÷ 593 К. Візуально зміни проявлялись у появі неоднорідностей (доменів) розмірами до 20 нм, в той час як плівки Ge, конденсовані при $T_п$ = 523 К, мали однорідну наноструктуру.

Особливістю залежності наноструктури аморфних плівок Ge_xSb_{100-x} від їх хімічного складу є певна кореляція цієї залежності з діаграмою станів системи Ge — Sb [16]. Так, евтектика на діаграмі має місце при вмісті Ge 17% (рис. 4,*б*). Тому неоднорідність мікроструктури плівок з $0 \le x \le 20\%$ можна пов'язати з домінуванням особливостей структуроутворення, характерних в даних технологічних умовах для аморфної сурми. В той же час отримані нами плівки германію мікрооднорідні [14], напевно, і зумовлюють реалізацію практично однорідної наноструктури при $x > 20\%$.

1. *Иванцкий В.П., Лукша О.В., Фирцак Ю.Ю., Фенчак П.І.* // Физ. электроника. — 1981. — Вып. 23. — С. 102 — 114.
2. *Свитлинец В.П., Довгошей Н.И., Мучачко И.И., Иванцкий В.П.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1985. — 2. — С. 341 — 342.
3. *Luksha O., Ivanitsky V., Kolinko S.* // J. Non-Cryst. Solids. — 1991. — 136. — P. 43.
4. *Колинько С.А.* Структурная модификация аморфных пленок системы As — Se при напылении методами вакуумного термического испарения. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Ужгород, 1990.
5. *Технология* тонких пленок: Справ. в 2 т. / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. — М.: Сов. радио, 1977. — Т. 1.
6. *Палатник Л.С., Сорокин В.К.* Основы пленочного полупроводникового материаловедения. — М.: Энергия, 1973.
7. *А. с. №1040841 СССР.* Устройство для дискретного испарения материалов в вакууме / Н.Ю. Бордюк, Б.Н. Кобринский, С.А. Колинько, Ю.Л. Фирцак. — Б.И. 19.06.1989.
8. *Новоселова А.В., Пашинкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. — М.: Наука, 1978.
9. *Попович И.И., Колинько С.А., Лукша О.В., Иванцкий В.П.* Тр. II совещания-семинара "Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в оптоэлектронике". — Киев, 1989. — С. 24 — 25.
10. *Колинько С.А., Иванцкий В.П., Компаниец В.С., Гуменюк Г.Н.* // Тр. XI Рос. симпоз. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. — Черноголовка, Россия, 1999. — С. 64.
11. *Находкин Н.Г., Новоселъская А.И., Бардамид А.Ф.* // ФТТ. — 1985. — 9, вып. 11. — С. 1918 — 1928.
12. *Лима Э., Гальмер П., Дирке А.* Актуальные проблемы материаловедения. — М.: Мир, 1983.
13. *Скаков Ю.А., Алейников В.С., Бондарчук Ю.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. — 1984. — 278, № 5. — С. 1120 — 1122.
14. *Находкин Н.Г., Бардамид А.Ф., Новоселъская А.И., Лукша О.В.* // ФТТ. — 1987. — 29, вып. 3. — С. 712 — 720.
15. *Фелтц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — М.: Мир, 1986.
16. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962.

Одержано 24.[illegible]

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК As_xSe_{100-x} И Ge_xSb_{100-x} В УСЛОВИЯХ ДИСКРЕТНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

С. А. Колинько, В. П. Иваницкий, В. С. Ковтуненко, Г. Н. Дубровская

Р е з ю м е

Приведены результаты электронно-микроскопических исследований наноструктуры аморфных тонких пленок систем As — Se и Ge — Sb. Установлена зависимость степени микронеоднородности конденсатов от их химического состава и технологических условий напыления. Отмечается зависимость наноструктуры исследованных пленок от энергии адсорбированных частиц и состава паровой фазы.

NANOSTRUCTURE FORMATION OF As_xSe_{100-x} AND Ge_xSb_{100-x} AMORPHOUS FILMS UNDER CONDITIONS OF DISCRETE THERMAL EVAPORATION

S. A. Kolinko, V. P. Ivanitsky[1], V. S. Kovtunenko, G. N. Dubrovskaya

Cherkassy Engineering Technological Institute
(460, Shevchenko Str., Cherkassy 257006 Ukraine),
[1]Uzgorod State University
(46, Pidgirna Str., Uzgorod 88000, Ukraine)

S u m m a r y

We present the results of investigations by electron microscopy of a nanostructure of amorphous thin films of the As — Se and Ge — Sb systems. The dependence of a level microinhomogeneity of samples on its chemical structure and technological conditions of evaporation is found. The dependence of a nanostructure of films on the energy of adsorbed particles and composition of the vapor phase is revealed.