

ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ GE-SB І АНАЛІЗ ЇХ ФАЗОВОГО СТАНУ

Анотація. *Методом дискретного термічного випаровування отримано аморфні плівки $GexSb_{1-x}$. В результаті електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що мікроструктура плівок однорідна в області $0.2 < x \leq 1$ і має різний характер і ступінь неоднорідності при $0 \leq x \leq 0.2$. В плівках $Ge0.5Sb0.5$ і Sb спостерігались структурні зміни під дією електронного опромінення.*

Аннотация. *Методом дискретного термического испарения получены аморфные пленки $GexSb_{1-x}$. В результате электронно-микроскопических исследований установлено, что микроструктура пленок однородная в области $0.2 < x \leq 1$ и имеет различный характер и степень неоднородности при $0 \leq x \leq 0.2$. В пленках $Ge0.5Sb0.5$ и Sb наблюдались структурные изменения под действием электронного облучения.*

Summary. *Microstructure observations of amorphous films $GexSb_{1-x}$ by transmission electron microscopy. It has been established in the composition range $0.2 < x \leq 1$ films have homogeneous microstructure. The films with the composition $0 \leq x \leq 0.2$ are characterized by the different character and level of microheterogeneity. In the films $Ge0.5Sb0.5$ and Sb has been observed structure changes by electron beam.*

1. ВСТУП

В сучасній науці і техніці напівпровідникових приладів поряд з кристалічними матеріалами широко використовують різні аморфні речовини. Суттєвою перевагою аморфних матеріалів над кристалічними є їх технологічність, тобто відносна простота й менша енергомісткість технологічного процесу, більша можливість зміни складу і властивостей цих речовин. Аморфні матеріали дають можливість конструювати прилади, які легко піддаються мікронікнітуризації, поєднанню з кристалічними в одному пристрої. Важливим стимулом розвитку досліджень аморфних речовин є освоєння космічного простору, що потребує розробки і створення приладів для експлуатації в умовах тривалої дії космічного випромінювання, поскільки аморфні матеріали мало чутливі до проникаючої радіації, жорсткого рентгенівського випромінювання.

Постійно зростаючий інтерес до аморфних речовин вимагає накопичення результатів структурних досліджень і розширення кола досліджуваних матеріалів. Тому метою даної роботи було вивчення структурних особливостей аморфних плівок системи Ge-Sb. Вибір системи обумовлений, по-перше, схильністю елементарних Ge і Sb до реалізації в тонкоплівковому стані аморфної структури, а, по-друге - відсутністю в літературі даних про структуру і фазовий стан тонких плівок Ge_xSb_{1-x} .

2. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК

Тонкі плівки (~ 50 нм) $GexSb_{1-x}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ - ваг. %) виготовлялись методом дискретного термічного випаровування на технологічній установці ВУП-5. Вихідною речовиною був прокалібраний по розмірах частинок (200-300 мкм) порошок германію і сурми. Змішаний у необхідній ваговій пропорції порошок завантажувався у бункер спеціального дозатора, яким оснащена технологічна установка. Дозатор подавав порціями порошок у танталовий випаровувач, температура якого підтримувалась рівною 1470 К. Температура випаровувача контролювалась платино-платинородієвою термопарою. Плівки конденсувались на свіжі сколи монокристалів KCl, які знаходились при кімнатній температурі. Напилення відбувалось при вакуумі $6 \cdot 10^{-3}$ Па.

Структурні дослідження проводили на електронному мікроскопі ЕМ-200* при прискорюючій напрузі 75 кВ. Зміну структури конденсатів спостерігали на люмінесцентному екрані електронного мікроскопа і фіксували фотографічним методом. Як критерій ступені мікронеоднорідності аморфних плівок використовували контраст на електронно-мікроскопічних знімках між ділянками підвищеної і пониженої густини плівок. Фазовий стан конденсатів аналізували методом дифракції електронів. При цьому отримані дифракційні картини фіксували на фотопластинках. Фотометрування пластинок проводили на мікрофотометрі МФ-4. При розшифруванні отриманих дифрактограм, як еталон, використовували дифрактограму плівки алюмінію. З метою аналізу відтворюваності експериментальних результатів, всі дослідження, починаючи з напилення, повторювались при незмінних умовах не менше 2 разів для кожного хімічного складу.

* Електронограмами та електронно-мікроскопічні знімки отримані інженером Котляр О.В.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На електронограмах від плівок в усьому діапазоні хімічного складу спостерігались дифузні гало, що свідчить про аморфність отриманих зразків.

Як виняток, слід відмітити виявлення на одній із плівок Ge0.8Sb0.2 невеликої закристалізованої ділянки. Аналіз електронограми від цієї ділянки свідчить про кристалізацію германію [табл.1]. Крім того, велику скильність до кристалізації проявляють аморфні плівки Sb. Вони починають локально кристалізуватись під дією електронного променя безпосередньо в процесі дослідження (рис.16). При цьому утворюється гексагональна структура [табл. 2].

Таблиця 1

Результати ідентифікації кристалічної фази плівки Ge0.8Sb0.2 I-відносна інтенсивність, d - міжплощинні віддалі

d,A(Ge0.8Sb0.2)	3.21	2.00	1.69	1.39	1.26	1.14	0.96
I,відн.од.[1]	100	57	39	7	10	17	11
d,A(Ge).[1]	3.27	2.00	1.71	1.41	1.3	1.15	0.96

В літературі [2] також відмічається легкий перехід у кристалічну фазу аморфних плівок сурми, отриманих методом простого термічного вакуумного випаровування. Крім того, фазовий стан Sb залежить від товщини плівки, матеріалу і температури підкладки. Якщо конденсація відбувається на підкладку KCl чи NaCl, яка знаходиться при кімнатній температурі, то аморфний стан реалізується при товщинах конденсатів менших, ніж 12-14 нм [3,4]. При перевищенні критичної товщини утворюється полікристалічна плівка з гексагональною граткою. Напилення Sb на підкладку, нагріту до T=423K, приводить до появи кубічної фази, яка співіснує з гексагональною[5]. У масивному стані кристалічна сурма має ромбоедричну гратку, яка при тиску більшому 85 кбар утворює структуру з простою кубічною граткою, а при подальшому підвищенні тиску до 100 кбар переходить в щільно упаковану гексагональну модифікацію[6]

Таблиця 2

Результат ідентифікації кристалічної фази плівки Sb (d- міжплощинні віддалі, I- відносні інтенсивності, експ. - експериментальні дані)

I відн.од [1]	25	-	100	70	56	35	-	26	15	13	63	-	67	30	40	25	30
d,A [1]	3,753	-	3,109	2,248	2,152	1,878	-	1,77	1,555	1,479	1,416	-	1,368	1,318	1,26	1,243	1,19
d,A (експ.)	-	3,54	3,11	2,24	2,15	1,87	1,84	1,77	1,55	-	1,41	1,39	1,36	-	-	1,23	1,15
відн.од (експ.)	-	50	70	5	100	20	5	70	5	-	5	5	70	-	-	20	50

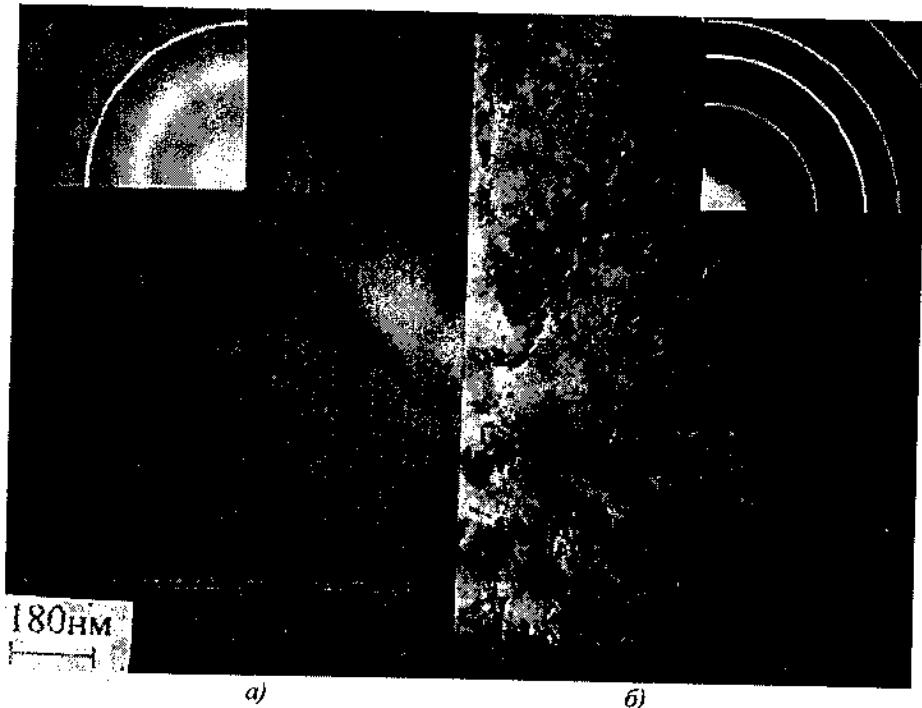


Рис. 1.

Електронно-мікроскопічні знімки і електронографами плівки Sb:

- а) від аморфної ділянки плівки;
- б) від закристалізованої під дією електронного променя ділянки плівки

Той факт, що в тонких плівках, сконденсованих на непідігріті підкладки, реалізується щільно упакована гексагональна гратка можна пояснити таким чином. При пониженні поверхневої дифузії атомів, атоми конденсуються безпосередньо в точці їх падіння на підкладку або поряд з нею. В ромбоедричній гратці величина першого координаційного числа мала ($z=3$), внаслідок чого атоми, які конденсуються хаотично потрібно зміщувати на порівняно великі відстані до того, як вони утворять кристалічну структуру. Тому більш реальною є реалізація кристалічних структур з більшим координаційним числом [7].

Аналіз мікроструктури аморфних плівок $\text{Ge}_x\text{Sb}_{1-x}$ свідчить про те, що в діапазоні $0.3 \leq x \leq 1$ реалізується однорідна мікроструктура. По особливому ведуть себе лише плівки $\text{Ge}0.5\text{Sb}0.5$. Їх мікроструктура через 8-10 с після початку дослідження стає неоднорідною внаслідок електронного опромінення. Розміри неоднорідностей складають 8-10 нм.

Суттєва залежність мікроструктури плівок від хімічного складу спостерігається в області $0 \leq x \leq 0.2$. Так, плівки $\text{Ge}0.2\text{Sb}0.8$ уже мікронеоднорідні. Неоднорідності мають округлу форму розміром 9-15 нм. Зразки $\text{Ge}0.1\text{Sb}0.9$ пористі, про що свідчить великий контраст між областями (~ 18 нм) підвищеної і пониженої густини на електронно-мікроскопічних знімках (рис.2).

Своєрідно виявилася мікроструктура сурми, напіленої методом дискретного термічного випаровування. Особливість полягає в наявності у плівках Sb великої кількості округлих включень розміром ~ 18 нм, які рівномірно розподілені по зразку і знаходяться одне від одного на відстані близько 30 нм (рис.1a).

Залежність мікроструктури плівок від хімічного складу в певній мірі корелює з діаграмою стану системи Ge-Sb [8]. Так, евтектика на діаграмі має місце при 17 at. % Ge. Тому неоднорідність мікроструктури плівок в області $0 \leq x \leq 0.2$, можливо, пов'язана з домінуванням особливостей структуроутворення характерних для аморфної сурми. В той же час плівки германію однорідні, що, напевно, визначає реалізацію однорідної мікроструктури при зміні хімічного складу в межах $0.2 < x \leq 1$.

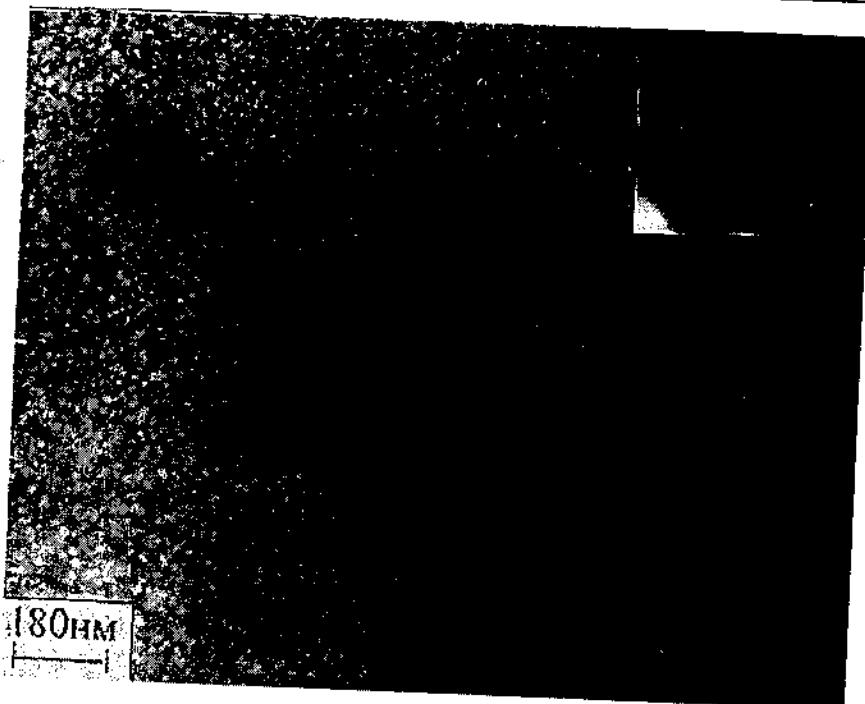


Рис. 2.
Електронно-мікроскопічний знімок і електронограма плівки $Ge0.1Sb0.9$.

4. ВИСНОВКИ

1. Тонкі плівки системи Ge-Sb, отримані методом дискретного термічного випаровування, на підкладках із KCl при кімнатній температурі аморфні.
2. Мікроструктура конденсатів $GexSb1-x$ однорідна в області $0.3 \leq x \leq 1$ і має різну ступінь і характер неоднорідності при хімічних складах $0 \leq x \leq 0.2$.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК.

1. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Физматгиз, 1961.-863 с.
2. Пагатник Л.С., Косевич В.М. Исследование кристаллизации сурьмы в тонких пленках. I. α - и β - превращения //Кристаллография.- 1958. - т.3, №6.- с. 709-715.
3. Пагатник Л.С., Косевич В.М. Исследование кристаллизации сурьмы в тонких пленках. 2. Влияние различных подложек//Кристаллография.- 1959. - Т.4, №1.- С. 42-46.
4. Shiddard M.H.B. Thin films of antimony on metallic substrates: crystallite orientation and critical thickness for the occurrence of the amorphous-crystalline phase transition// J. Mater. Sci. Lett. - 1985.- v.4, N9.- P. 1157-1159.
5. Prabhawalker P.D., Singh Amarjit. Electron diffraction analysis of antimony films//Bull. Mater. Sci. - 1984.- V.6, N3.- P.611-616.
6. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. - М.: Мир, 1971. - 304 с.
7. Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии.- Киев: Наукова думка, 1976.-280 с.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2т./Пер. с англ. - М.: Металлургиздат, 1962. - т. 2.