

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}+\text{In}$ ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОПЛІВКОВИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ

Г.Т. Горват¹, В.Ю. Лоя², С.С. Крафчик² А.М. Соломон²

¹Ужгородський національний університет, Україна
e-mail : horvathalina@mail.ru

²Інститут електронної фізики НАН України, Україна
e-mail : Loja@ukr.net

Досліджено умови одержання плівкоутворюючих матеріалів на основі сплавів $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}$. Вперше методом диференціально-термічного аналізу в режимах нагрівання-охолодження досліджено взаємодію в системі даних сплавів і модифікатора (In). Розроблено методику одержання та визначено механізми формування модифікованих градієнтних тонкоплівкових структур на основі систем $\text{Ge}-(\text{S},\text{Se})+\text{In}$, напилених у вакуумі.

Попередні дослідження систем „халькогеніди германію – модифікатор” показали, що введення модифікатору суттєво впливає на властивості неоднорідних тонкоплівкових градієнтних структур, одержаних на їх основі. Актуальним в області тонкоплівкової технології є одержання градієнтних багатофункціональних структур з наперед заданими властивостями. Одним із ефективних методів створення таких матеріалів є введення модифікаторів.

Як плівкоутворюючі матеріали (матриці) використовували сплави $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}$, які згідно з діаграмами стану [1] систем $\text{Ge}-(\text{S},\text{Se})$ за складом знаходяться на межі кристалічної і склоподібної фаз. Відомо [2, 3], що в системі $\text{Ge}-\text{S}(\text{Se})$ область склування залежить від вмісту германію і при його наближенні до складів $\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_2$, $\text{Ge}(\text{S},\text{Se})$ можливість склування обмежується. Крім того, область склування в системі $\text{Ge}-\text{S}(\text{Se})$ суттєво залежить від режиму охолодження розплаву, причому жорсткість гартування визначає не тільки положення границі області склування, але і можливість одержання в даній системі склоподібного стану взагалі. Тільки

застосування досить жорстких режимів гартування дає можливість отримати в системі $\text{Ge}-\text{S}(\text{Se})$ склоподібний стан. Область силування, згідно [3], в системі $\text{Ge}-\text{Se}$ простягається від чистого селену до 25 ат.% германію; крім того є друга область склування, близька до складу евтектики GeSe і GeSe_2 , тобто із вмістом германію 40 ат. %. Синтез сплавів $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}$ проводили сплавленням розрахованих кількостей елементарних компонентів ($\text{Ge},\text{S},\text{Se}$) у відкачених до залишкового тиску $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па кварцових ампулах. Розплав синтезованих сплавів гомогенізували протягом 48 годин при температурі 923 К, а потім гартували в холодній воді, що дозволяло одержати сплави $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}$ у склоподібному стані.

Вперше методом диференціального термічного аналізу (ДТА) на дериватографі системи Паулік-Ерделі-Паулік в інтервалі температур від кімнатної до 1123 К досліджено можливість взаємодії в системах $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}-\text{In}$ в режимі нагрівання зі швидкістю 5 К/хв і охолодження зі швидкістю 5-2 К/хв. Досліджувані суміші сплавів $\text{Ge}_{40}(\text{S},\text{Se})_{60}$ і In поміщали у кварцові ампули, які відкачували до залишкового тиску $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Таблиця 1. Температури переходів у системах сплави $Ge_{40}(S,Se)_{60}-In$

Системи	Температури, К				
	склування	кристалізація із розклогового стану	взаємодія	плавлення	кристалізація при охолодженні
$Ge_{40}Se_{60}$	459-523	733-763		859-871	838-834
$Ge_{40}Se_{60}-3 \text{ мас.}\% \text{ In.}$	463-525	719-761	548-613 683-703 719-733 813-823	863-875 913-933	823-802 800-798
$Ge_{40}S_{60}$	463-513	763-793		863-873	833-828
$Ge_{40}S_{60}-3 \text{ мас}\% \text{ In}$	461-515	778-813	543-613 763-778	833-843 855-873	817-773 718-708

На рис. 1 приведені термограми нагрівання і охолодження сплаву $Ge_{40}Se_{60}$. Як видно з рис. 1(a) при нагріванні на кривій ДТА термограми спостерігається стрибок ΔT , характерний для переходу речовини із склоподібного в розм'якшений, в'язкотекучий стан, а далі – екзотермічний ефект кристалізації із цього стану і ендотермічний ефект плавлення. При охолодженні розплаву $Ge_{40}Se_{60}$ на кривій ДТА (рис. 1 б) наявний екзотермічний ефект кристалізації. Такі термограми характерні для склоподібних речовин, які здатні кристалізуватися. Аналогічні термограми одержано і для сплаву $Ge_{40}S_{60}$. Температурні інтервали описаних ефектів наводяться в таблиці 1.

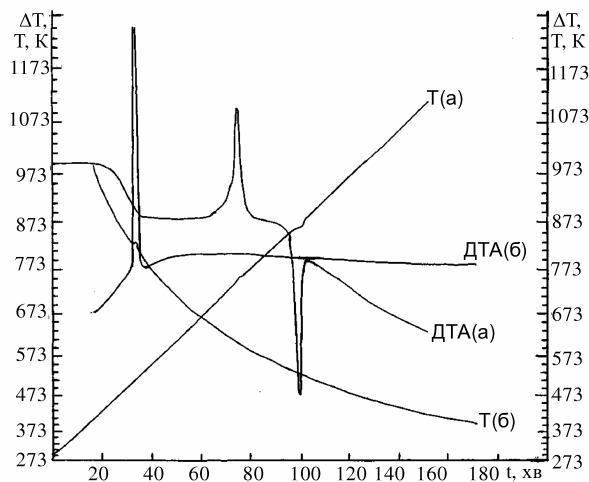


Рис. 1. Термограми системи $Ge_{40}Se_{60}$: а - нагрівання; б – охолодження.

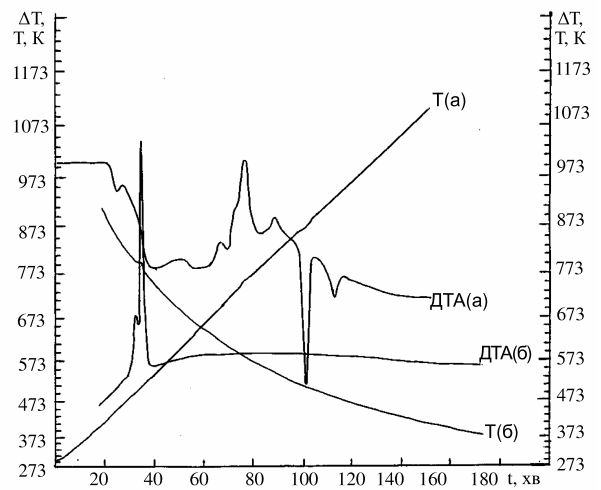


Рис. 2. Термограми системи $Ge_{40}Se_{60}-In$ (3мас.%): а - нагрівання; б – охолодження.

На рис. 2 приведені термограми нагрівання (а) і охолодження (б) сплаву $Ge_{40}Se_{60}$ і 3 мас.% In. Як видно з рис. 2 (а), при нагріванні на кривій ДТА спочатку спостерігається невеликий ендотермічний ефект плавлення In (при 429 К) та стрибок ΔT , характерний для переходу речовини зі склоподібного в розм'якшений стан. На термограмі до і після кристалізації із цього стану спостерігаються декілька ендотермічних ефектів взаємодії сплаву $Ge_{40}Se_{60}$ і модифікатора та два ендотермічні ефекти плавлення, один із яких по температурі відповідає плавленню матриці, а інший – утвореній внаслідок взаємодії фази. При охолодженні одержано

ної системи (рис. 2 б) на кривій ДТА спостерігаються два екзотермічні ефекти кристалізації, один із яких по температурі відповідає кристалізації матриці, а другий – кристалізації утвореної внаслідок взаємодії фази. Аналогічні термограми одержано і для системи $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60} - 3 \text{ мас.}\% \text{ In}$. Визначені температурні інтервали описаних ефектів для систем $\text{Ge}_{40}(\text{S,Se})_{60} + \text{In}$ наведено в таблиці 1. Слід зазначити, що повнота взаємодії в досліджених системах залежить від температурно-часових параметрів нагрівання і концентрації модифікатора (2-4 мас.%-In).

На основі результатів дослідження взаємодії в системах $\text{Ge}_{40}(\text{S,Se})_{60}$ -модифікатор (In) розроблені технологічні умови одержання тонкоплівкових неоднорідних градієнтних структур. Плівки змінного складу на основі систем $\text{Ge}_{40}(\text{S,Se})_{60}$ -(In) одержували методом одночасного термічного випаровування матриці і модифікатора з двох незалежних випаровувачів у вакуумі $3 \cdot 10^{-4}$ Па при контролі швидкостей випаровування. Для сплавів $\text{Ge}_{40}(\text{S,Se})_{60}$ використовували метод дискретного (вибухового) випаровування, а для модифікатора – метод термічного випаровування у вакуумі. Досліджено морфологію поверхні одержаних неоднорідних модифікованих структур $\text{Ge}_{40}(\text{S,Se})_{60}$. Вивчено особливості мікрорельєфу градієнтних плівок на мікроскопі атомних сил (МАС) DimensionTM3000. Вимірювання проводили на повітрі при кімнатній температурі з застосуванням вістря радіусом кривизни ~ 5-10 нм з кремнію на пружному консольному елементі з коефіцієнтом жорсткості 0.01-0.6 Н/м. Геометрія вістря та його взаємодія з досліджуваною поверхнею обмежували роздільну здатність вимірів горизонтальних розмірів до 2 нм, а вертикальних – менше ніж 0.1 нм [4].

Із проведених досліджень випливає, що введення модифікатора призводить до його взаємодії з матрицею і утворення нових фаз, які спостерігаються у вигляді наростів та їх угруповань різної величини, яка залежить від модифікатора та його концентрації. На мікрорельєфах плівок $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ і модифікатора (рис. 3)

спостерігаються стовпчасті нанорозмірні структури, побудовані переважно з правильних і значно спотворених тетраєдрів новоутворених фаз, які, згідно з [5, 6], можуть бути у вигляді кристалічних утворень GeS_4 -In та інших. Отже, на процес росту і структуру аморфних конденсатів неоднорідних модифікованих структур, отриманих напиленням у вакуумі, істотно впливає склад пари, енергетичний стан її частинок, швидкість конденсації, температури підкладки і випаровувача. Аналізуючи результати досліджень морфології поверхні даних структур, встановлено механізми їх формування. Для структур $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ -In, $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ -In конденсація проходить за типом типу пара-рідина-тверда фаза з коалесценцією. Збільшення концентрації In суттєво не змінює морфологію поверхні структури на основі селену, яка спостерігається у вигляді хаотичних острівців, але при заміні селену на сірку відбувається її часткове інкорпорування. Шорсткість їх поверхонь близька до шорсткості самої матриці (порядка 0,5 нм). Висота нерівностей становить: $(0.5 \div 1.3)$ нм при 1 ат.% In і $(0.5 \div 2.13)$ нм при 5 ат.% In.

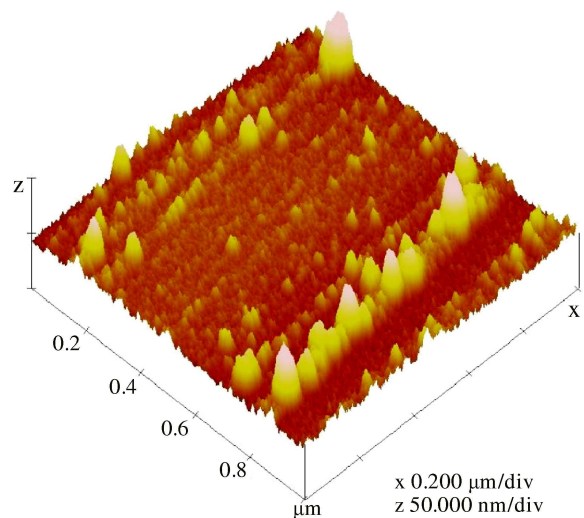


Рис.3. Морфологія поверхні градієнтної плівки $\langle \text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{In} \rangle$ (5 мас.%).

Таблиця 2. Оптичні параметри плівок ($\lambda=0.6328\text{мкм}$)

Склад	Показник заломлення, n	Коефіцієнт відбивання, k	Товщина плівки d, нм
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	2.131	0.011	1000.04
$\langle\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{In}\rangle(5\text{мас.}\%)$	2.429	0.011	1001.49
$\langle\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}:\text{In}\rangle(1\text{мас.}\%)$	2.361	0.028	1147.66
$\langle\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}:\text{In}\rangle(5\text{мас.}\%)$	2.350	0.013	999.98

Одним із найбільш перспективних методів дослідження тонких плівок, за допомогою якого можна отримати інформацію про чистоту поверхні та однорідність структури, є еліпсометрія. Її методи безконтактні, неруйнівні і дозволяють одночасно визначити оптичні константи та товщину плівки. Методика еліпсометрії ґрунтується на розв’язуванні прямої або оберненої задач еліпсометрії. У прямій задачі еліпсометрії розраховуються вимірювані еліпсометричні кути для обраної моделі структури з відомими оптичними властивостями та геометричними розмірами. Обернена задача використовує виміряні за допомогою еліпсометра кути Δ та Ψ для знаходження невідомих оптичних параметрів системи, що досліджуються [7]. Багатокутові еліпсометричні вимірювання здійснювалися за нульовою методикою на базі еліпсометра ЛЭФ-3М-1 [8] з робочою довжиною хвилі $\lambda=0,6328$ мкм у діапазоні кутів падіння світла $\varphi=45\text{-}80^\circ$.

Використавши виміряні за допомогою еліпсометра кути Δ та Ψ для знаходження невідомих оптичних параметрів систем, що досліджуються, було розраховано оптичні параметри плівок, наведені в таблиці 2. З еліпсометричних багатокутових вимірювань на довжині хвилі He-Ne лазера $\lambda = 0,6328$ мкм з урахуванням слабого поглинання визначені оптичні константи тонких градієнтних структур товщиною ~ 1 мкм, як свіжонапилені, так і після рентгенівського опромінення дозою в 600 Гр. Збільшення концентрації модифікатора (In) в $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$, призводить до збільшення показника заломлення, а опромінення – до зменшення показника заломлення градієнтної структури. Як видно з таблиці 2, введення модифікатора в матрицю $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ призводить до збільшення показника заломлення. Товщини плівок, розраховані за еліпсометричним методом, практично співпадають з товщинами, які вимірювались інтерференційним методом.

Література

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах германий-сера (селен) (Москва, Наука, 1984).
2. Cervinka L., Hruby A. Proc.V Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors (Garmisch-Partenkirchen-London, 1974), V.1, p.431.
3. Миголинец И.М., Сичка М.Ю. Физика и химия стекла., 5, 287 (1979).
4. Nanoscope. Command reference manual (Digital Instruments, Santa Barbara, 1999).
5. Lucovsky G., Gallener E.L. J. Non-Cryst. Sol. 35-36, 1209 (1980).
6. Philips J.C. Phys. Stat. Sol. (b) 101, .473 (1980).
7. Забашта Л А. Дослідження оптичних властивостей структур напівпровідник-поверхнева фаза методом багатокутової еліпсометрії. Автореферат дис...канд. ф.-м.н. (Суми, 1996).
8. Шайкевич И.А., Дрозд П.И., Поперенко Л.В., Зав. лаб. в.7, 35 (1985).

INVESTIGATION OF INTERACTION IN THE Ge₄₀(S,Se)₆₀+In SYSTEMS AND SOME PROPERTIES OF THIN-FILM STRUCTURES ON THEIR BASIS

G.T. Horvat ¹, V.Yu. Loya ², S.S. Krafchik ², A.M. Solomon ²

¹Uzhhorod National University, Uzhhorod

e-mail: horvathalina@mail.ru

²Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci, Uzhhorod

e-mail: Loja@ukr.net

The conditions of obtaining film-forming material on the base of germanium sulfide-selenide alloy have been studied. Using differential thermal analysis method in the heating/cooling regimes, the interaction in the Ge₄₀(S,Se)₆₀ (matrix) and modifier (In) alloy system has been studied for the first time. The technique of obtaining modified gradient thin-film structures on the base of Ge-(S,Se)+In systems deposited in vacuum have been proposed, the mechanisms of formation of such gradient thin-film structures have been investigated.