

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ СИСТЕМИ $(\text{Ge}_2)_x(\text{GaSb})_{1-x}$

Н.Ю.Луцик

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
кафедра фізики металів E-mail: nyuluts@i.ua*

Останнім часом значно зріс інтерес до вивчення і використання в приладах мікроелектроніки матеріалів в метастабільному кристалічному стані. Особливий інтерес пов'язаний з вивченням напівпровідникових квазібінарних систем, утворених елементами 4 групи (C^4) і сполуками A^3B^5 , які вже давно привертають до себе увагу дослідників у зв'язку з потенційною можливістю існування в них широких областей твердих розчинів заміщення, складу яких можуть бути виражені формулою $(\text{C}^4_2)_x(\text{A}^3\text{B}^5)_{1-x}$. Хоча взаємна розчинність компонентів в масивному твердому стані не перевищує 1 моль.%, кристалічна подібність структур алмазу і сфалериту, міцність ковалентних зв'язків $\text{C}^4 - \text{B}^5$ і $\text{C}^4 - \text{A}^3$, порівняльних за енергіями до відповідних зв'язків $\text{C}^4 - \text{C}^4$ і $\text{A}^3 - \text{B}^5$, а також існування пар $\text{C}^4 - \text{A}^3\text{B}^5$ з близькими тетраедричними радіусами служать достатньою передумовою до утворення твердих розчинів $(\text{C}^4_2)_x(\text{A}^3\text{B}^5)_{1-x}$ в метастабільному стані. В літературі описані спроби методами швидкого охолодження розплавів Ge - GaSb, Ge - GaAs, Si - InAs, Si - AlAs провести формування твердих розчинів. Однак, такі матеріали не є істинними твердими розчинами заміщення, оскільки в них зберігаються елементи структури ближнього порядку рідкої фази, тобто вони залишаються напіваморфними. Значно більш перспективним є осадження твердих метастабільних розчинів у вигляді тонких плівок методами вакуумної технології. Метою нашої роботи було вивчення методами електроннографії та просвічуючої електронної мікроскопії структури, субструктури, концентраційних областей існування метастабільних твердих розчинів заміщення та кінетики структурних перетворень в залежності від технологічних умов осадження тонких плівок системи Ge - GaSb. Плівки товщиною біля 500 Å отримували методом дискретного випаровування у вакуумі. Підкладками служили скло, ситал та сколи лужно-галоїдних монокристалів. Масивна шихта приготувлялась різкою закалкою розчинів-розплавів у холодній воді. В результаті електроннографічних досліджень виявлено, що вирішальний вплив на структуроутворення в плівках досліджуваної системи має такий технологічний параметр, як температура підкладки (T_p) підтримувана в процесі осадження плівок. Плівки всіх досліджуваних складів системи, одержані при кімнатній T_p , були аморфними

(рис.1). При збільшенні концентрації германію в аморфних плівках спостерігається лінійна зміна найближчої міжатомної віддалі (від 2,72 А для а-GaSb до 2,45 А для а-Ge) від складу (рис. 2а).

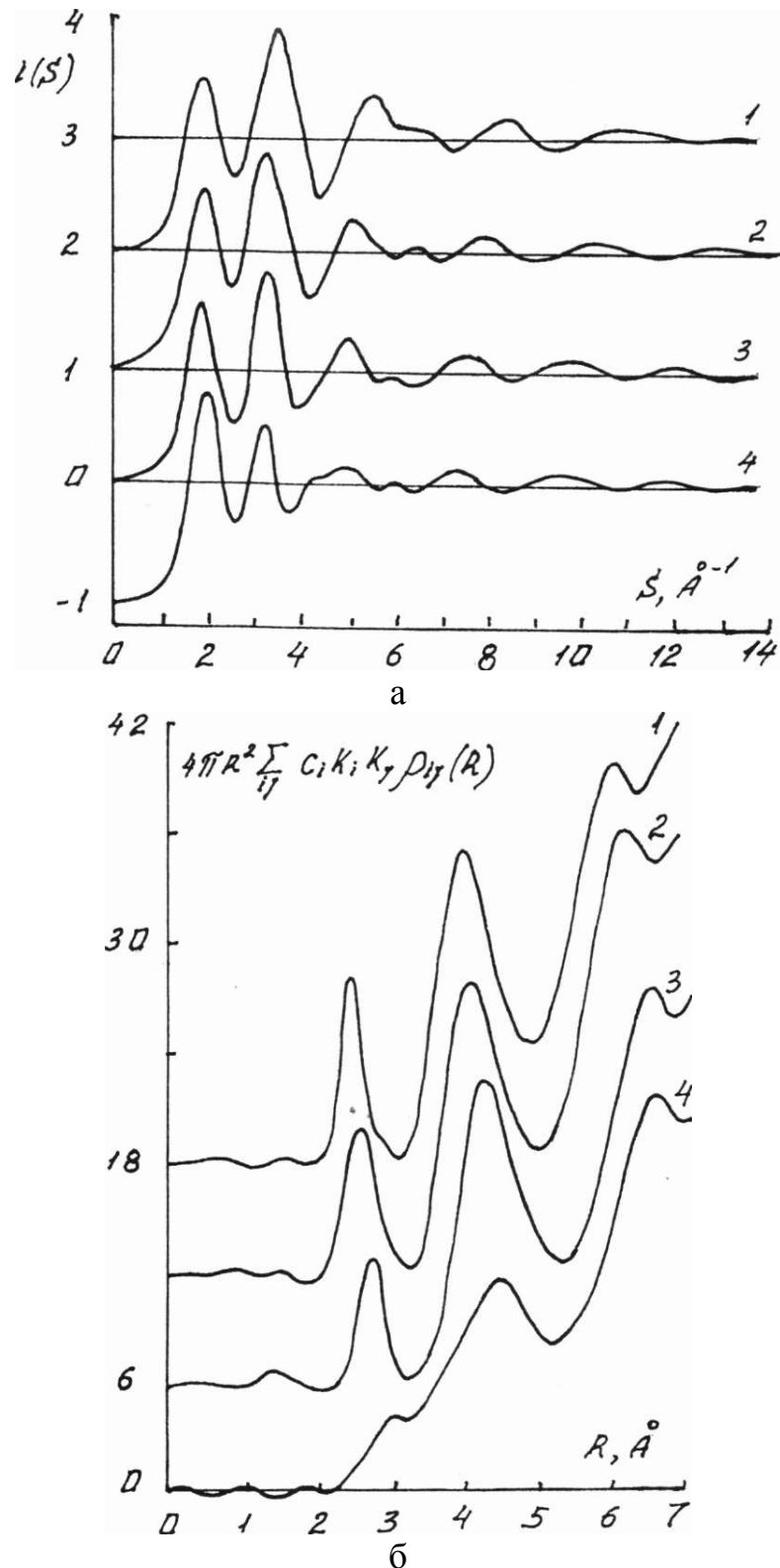
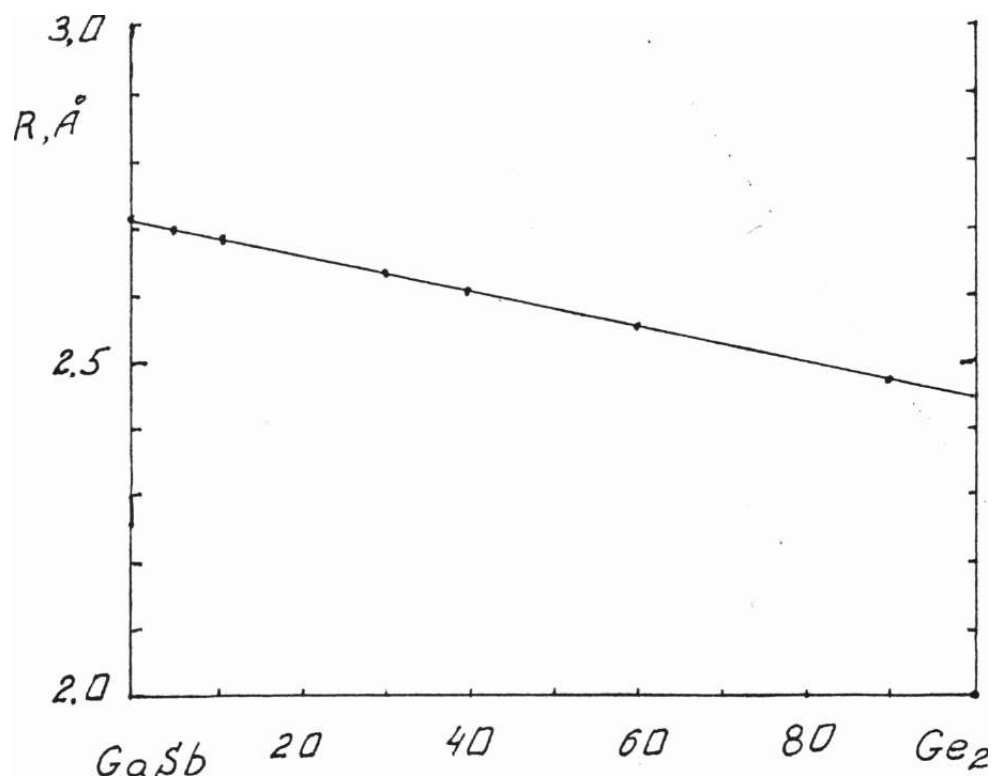
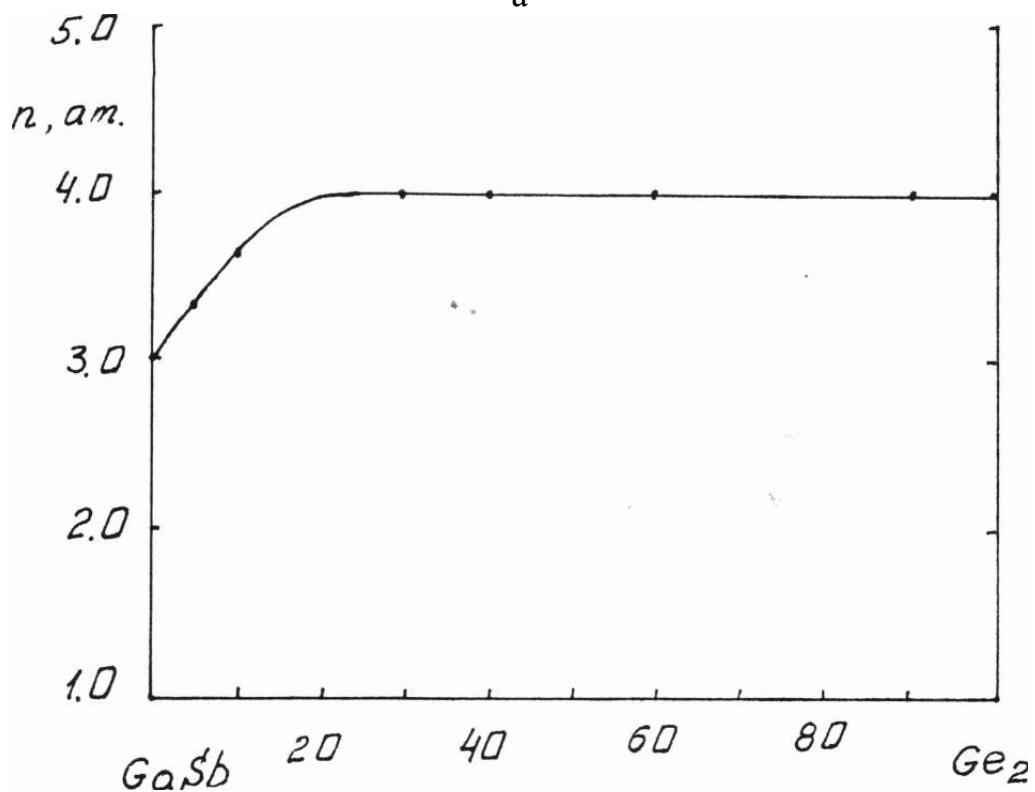


Рис. 1. Нормовані інтерференційні функції електронного розсіювання (а) і криві радіального розподілу (б) для аморфних плівок системи GaSb-Ge (1- Ge ; 2- $(\text{GaSb})_{0,6}(\text{Ge}_2)_{0,4}$; 3- відпалена плівка $(\text{GaSb})_{0,95}(\text{Ge}_2)_{0,05}$; 4- невідпалена плівка $(\text{GaSb})_{0,95}(\text{Ge}_2)_{0,05}$)



a



б

Рис. 2. Концентраційні залежності найближчої міжатомної віддалі (а) і першого координаційного числа (б) в аморфних плівках системи GaSb-Ge.

Лінійна зміна найближчої міжатомної віддалі в координаті Ge_2 вказує на формування "сплавної" структури - аналогу твердого розчину заміщення. Введення германію інтенсивно трансформує міжатомний розподіл в сторону тетраедричної координації в плівках. При концентрації Ge_2 більше 20 моль.% проходить перехід від потрійної координації, характерної для аморфних плівок GaSb до тетраедричної міжатомної координації (рис. 2б). Спочатку нами проведено спробу формувати кристалічні тверді розчини заміщення шляхом кристалізації аморфних плівок, осаджених при кімнатній T_p . Кінетика кристалізації і термічна стійкість аморфного стану в плівках даної системи вивчалась безпосереднім нагрівом їх в колоні електронного мікроскопа УЭМВ-100К з використанням приставки ПРОН-2. При цьому фіксувалась температура появи найбільш інтенсивних дифракційних рефлексів на фоні дифузних "гало", яка відповідає початку зародження кристалічної фази. Концентраційна залежність термічної стійкості аморфних плівок даної системи вивчалась при швидкості нагріву 10 К/хв. і представлена на рис.3.(крива-1). Як видно з рисунка, з ростом концентрації Ge термічна стійкість аморфних плівок підвищується. На відміну від плівок GaSb , які кристалізуються у вузькому температурному інтервалі, плівки проміжних складів кристалізуються в досить широкому температурному інтервалі. Первинною фазою кристалізації в системі GaSb-Ge є кристаліти GaSb . При цьому на електронограмах на фоні дифузних "гало" чітко фіксуються найбільш інтенсивні лінії GaSb ($d_{111}=3,519\text{Å}$; $d_{220}=2,155\text{Å}$). Отже, в плівках всіх досліджуваних складів не спостерігається утворення однофазних кристалічних твердих розчинів, які б відповідали складу аморфної фази. До проходження власне кристалізації суттєві структурні зміни проходять ще в аморфному стані. Кристалізація є лише останньою незворотньою стадією відпалу аморфних плівок. Як відомо, аморфні плівки характеризуються високим ступенем структурної неупорядкованості і є метастабільними не лише по відношенню до рівноважної кристалічної фази, але й по відношенню до більш стабільного стану. При нагріванні енергія аморфної плівки спочатку знижується в результаті релаксації до більш стабільного стану в межах аморфної фази і лише при більш високих температурах кристалізується. Найбільш можливим у випадку аморфних плівок системи GaSb-Ge є процес, при якому на початкових стадіях відпалу проходить розділення однорідного аморфного середовища на дві різні за складом аморфні

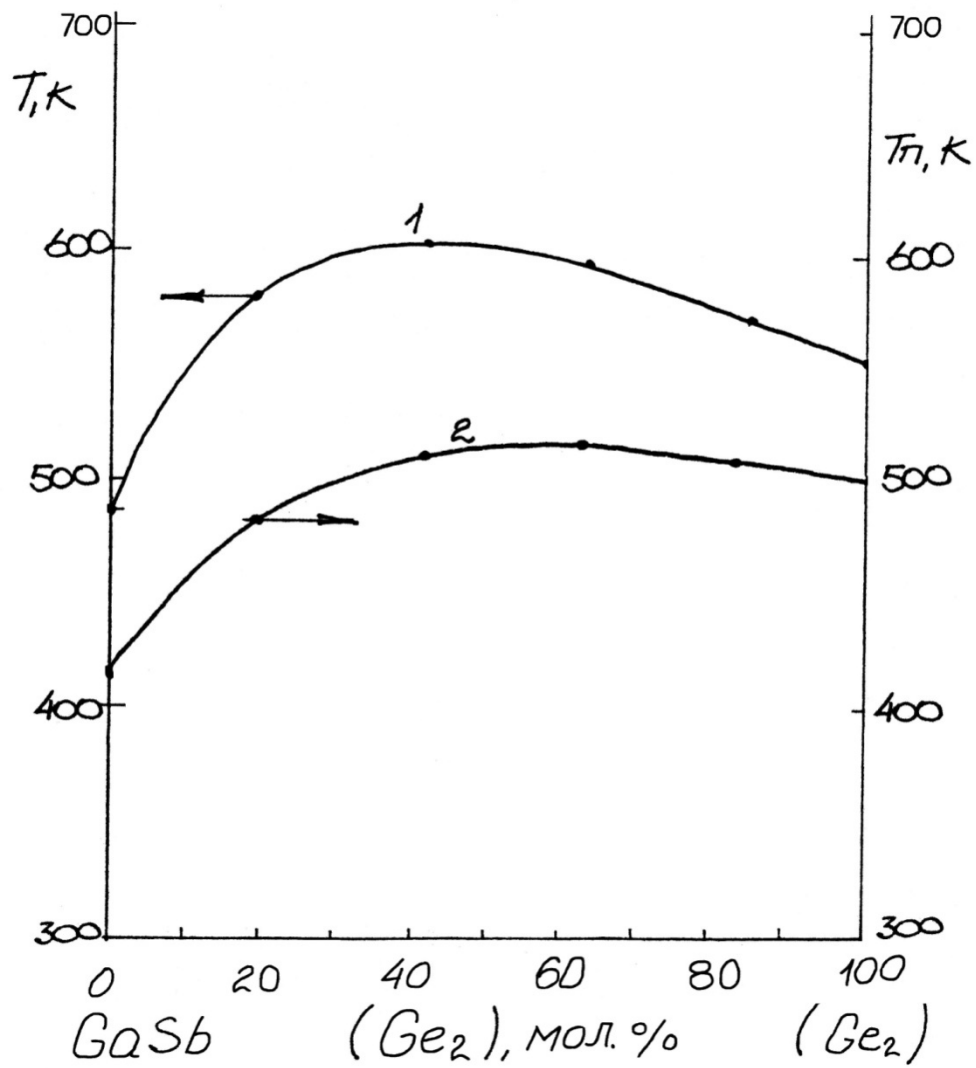


Рис. 3. Термічна стійкість аморфних плівок системи GaSb- Ge
 1- При швидкості нагріву в колоні електронного мікроскопа 10 К/хв.
 2- В залежності від температури підкладки, підтримуваної в процесі осадження плівок

фази, які вже потім кристалізуються. Швидкість кристалізації в цьому випадку обмежується найбільш повільною стадією-дифузією атомів на великі віддалі. Загальна енергія кристалізації містить декілька складових: енергію активації процесу дифузії на значну віддаль, енергію зародкоутворення і власне енергію атомної перебудови в процесі кристалізації.

Розділення фаз в аморфному стані дає можливість керувати утворенням дрібнозернистих кристалітів в аморфній матриці. Кристаліти GaSb ростуть в ізотропній аморфній матриці, тому ніякої переважної орієнтації на електроннограмах не спостерігається. При цьому, нанокристаліти GaSb виштовхують надлишковий Ge в оточуючу аморфну матрицю. З підвищенням температури проходить збільшення розмірів кристалітів GaSb, про що свідчить зменшення півширини дифракційних ліній на електроннограмах. Це зумовлено коалесценцією, так як присутня в аморфній матриці дрібнодисперсна фаза GaSb має надлишок вільної енергії, зумовлений великою поверхнею розділу між фазами. При коалесценції сумарна границя розділу скорочується і, як наслідок, зменшується міжфазна поверхнева енергія системи. З дальнішим підвищенням температури (на 40-70К вище температури початкової кристалізації GaSb) проходить кристалізація Ge з появою на електроннограмах найбільш інтенсивних ліній — $d_{111}=3,246\text{Å}$; $d_{220}=1,988\text{Å}$. Процес кристалізації аморфних плівок проміжних складів даної системи завершується формуванням фаз GaSb і Ge. На концентраційно-температурній залежності термічної стійкості аморфних плівок системи GaSb–Ge виявлено широку область існування напіваморфних плівок, які представляють собою аморфну матрицю на основі Ge з включеннями кристалітів GaSb. В залежності від складу плівок, а також температури і швидкості нагріву виявляється можливим формувати напіваморфні плівки з густиною і розмірами включень GaSb в широких межах ($\rho=5 \cdot 10^8 - 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $d=50 - 2000 \text{ Å}$). Причому, з підвищенням швидкості неперервного нагріву зростає густина включень нанокристалітів GaSb, а з ростом вмісту GaSb і температури зростають розміри нанокристалітів GaSb. Однак, в закристалізованих таким чином плівках всіх досліджуваних складів не спостерігається формування кристалічних твердих розчинів заміщення. Первинною фазою кристалізації є кристаліти GaSb. Отже, до проходження власне кристалізації при неперервному нагріві проходить розділення однорідного аморфного середовища на дві різні за складом аморфні фази. Суттєво відмінна картина спостерігається у випадку формування плівок на

підігрітих підкладках. З підвищенням T_n , у вузькому передкристалізаційному інтервалі температур в плівках збагачених GaSb проходить формування неоднорідних аморфних плівок з областями первинного впорядкування на основі GaSb. А от первинною кристалічною фазою для всіх досліджуваних складів є тверді розчини заміщення (рис.4б). На сколах лужно-галоїдних монокристалів нарощуються текстуровані плівки твердого розчину заміщення. З дальнішим підвищенням T_n проходить розпад твердого розчину на дві фази зі складами, які неперервно наближаються до GaSb і Ge. Плівки твердого розчину заміщення розпадаються і при їх безпосередньому нагріві в колоні електронного мікроскопа, однак при значно вищих температурах порівняно розпаду під час осадження плівок при високих T_n . Як видно з концентраційної залежності параметра ґратки твердих розчинів заміщення спостерігається деяке відхилення від закону Вегарда. Найбільше відхилення простежується при $x=80$ моль.% Ge₂. (Параметри ґраток кристалічних GaSb і Ge рівні відповідно 6,09 Å і 5,63 Å). В результаті проведених досліджень виявлено умови формування метастабільних твердих розчинів заміщення в системі GaSb - Ge при створенні на фронті кристалізації достатньо високих пересичень по кожному з компонентів і разом з цим забезпечуючи достатньо високу поверхневу дифузію адатомів. Для інтерпретації отриманих результатів вкрай важливо визначити концентраційні області існування структурних типів сфалериту і алмазу в досліджуваних твердих розчинах заміщення. Однією з відмінностей досліджуваних твердих розчинів є поява в них додаткового ступеня вільності і зміни фізичних параметрів при незмінному хімічному складі. Ця властивість зумовлена можливістю існування гомогенних твердих розчинів, які відрізняються один від іншого ступенем впорядкування компонентів в ґратці. Такого сорту матеріал як твердий розчин (GaSb)_x(Ge₂)_{1-x} повинен виявляти незвичайні залежності своїх фізичних властивостей від складу. Це пов'язано зі зміною при деякому критичному значенні $x=x_c$ характеру розподілу атомів Ga і Sb по двох підґратках структури алмаза. Очевидно, що при малих значеннях x твердий розчин фактично представляє собою сильно легований, повністю компенсований кристал Ge, причому донорні (Sb) і акцепторні (Ga) домішки рівномірно розподілені по обох його підґратках. З іншої сторони, при значеннях x , близьких до одиниці, маємо

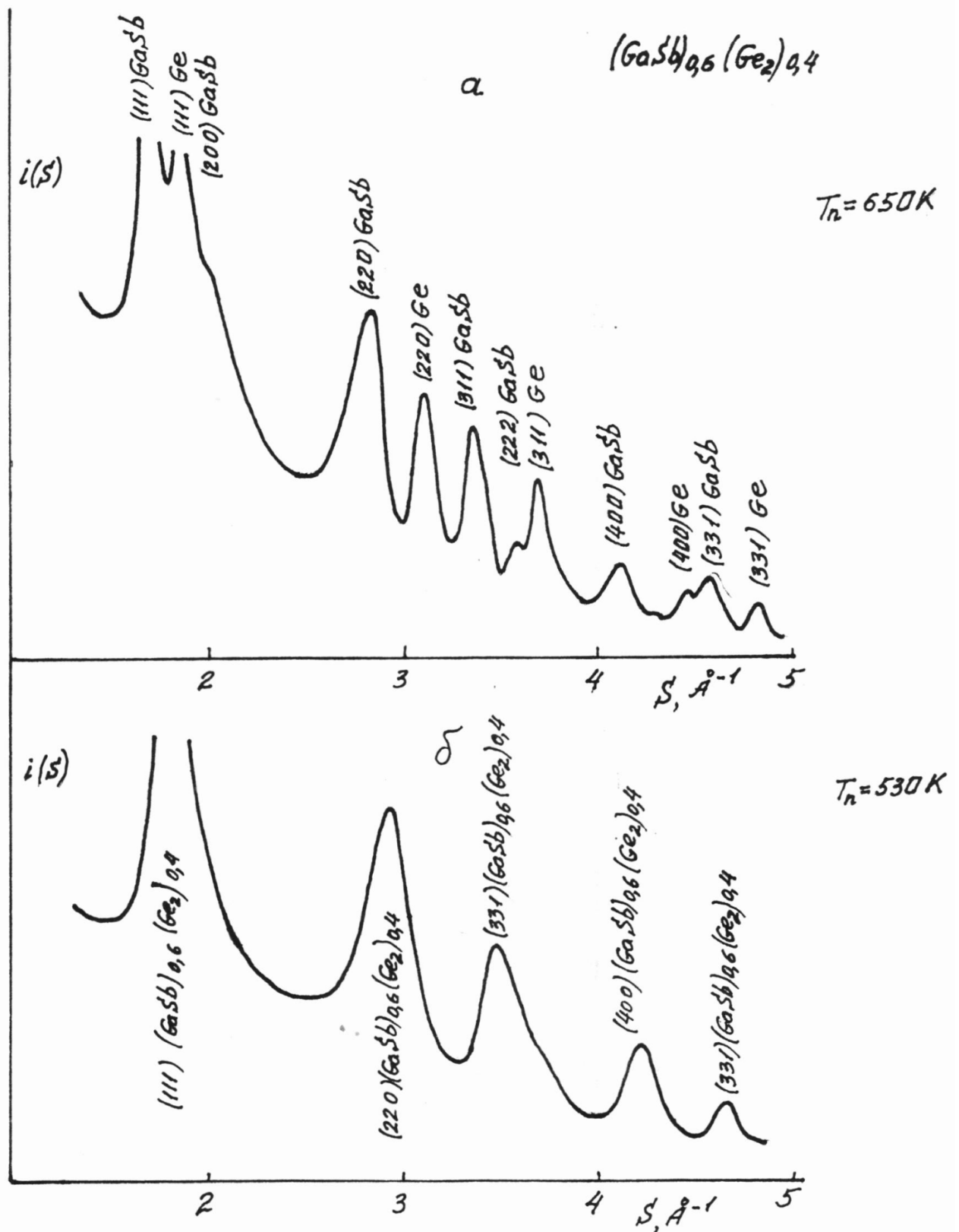


Рис. 4. Залежність структури плівок складу $(\text{GaSb})_{0.6}(\text{Ge}_2)_{0.4}$ від температури підкладки, підтримуваної в процесі осадження плівок (а- $T_n=650\text{K}$ -двохфазна плівка ; б- $T_n=530\text{K}$ - плівка твердого розчину заміщення).

легований амфотерною домішкою (Ge) кристал GaSb, в якому атоми Ga і Sb розміщені кожен у своїй підгратці. Тому ясно, що існує критичне значення $x=x_c$, починаючи з якого одна підгратка містить переважно атоми Ga, а друга - атоми Sb. Отже, в точці $x=x_c$ проходить фазовий перехід від структури з центром інверсії (подібно Ge) до структури без центра інверсії (подібно GaSb). Значення x_c і характер фазового переходу визначаються енергіями взаємодії між різними атомами твердого розчину і умовами його одержання. В простій моделі, де єдине обмеження на розміщення атомів полягає в відсутності пар найближчих сусідів типу Ga-Ga і Sb-Sb, а ніяких інших кореляцій немає. В цій моделі опис фазового переходу зводиться до задачі вузлів теорії протікання, де для гратки алмаза критичне значення концентрації $x_c=0,43$.