

УДК 539.234

## Мікроструктура аморфних плівок напівпровідникових матеріалів системи $A^I\text{Vl}_3\text{C}^{VI}_5$

В.А.Базакуца<sup>1</sup>, А.А.Рябчун<sup>2</sup>, Н.Л.Дьяконенко<sup>3</sup>, І.В.Шелест<sup>4</sup>, В.І.Білозерцева<sup>5</sup>

*Харківський державний політехнічний університет, 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21,  
<sup>1</sup>тел.(0572)400-347; <sup>2</sup>тел.(0572)400-337; <sup>3</sup>тел.(0572)400-337, E-mail: dnina@kpi.kharkov.ua;  
<sup>4</sup>тел.(0572)400-347; <sup>5</sup>тел.(0572)400-347, E-mail: beloz@lotus.kpi.kharkov.ua*

Проведені дослідження мікроструктури аморфних плівок складних халькогенідів системи  $A^I\text{Vl}_3\text{C}^{VI}_5$  ( $A^I$  - Li, K, Rb;  $C^{VI}$  - S, Se) методом просвічувальної електронної мікроскопії та дифракції. Виявлені особливості мікроструктури, зокрема, стовпчаста структура зростання аморфних плівок в залежності від умов їх препарування. Виявлений вплив хімічного складу початкового матеріалу на середній діаметр стовпів в аморфних плівках.

Запропонований механізм утворення стовпчастої структури зростання аморфних плівок сполук, заснований на моделі м'яких трицентрових зв'язків в безперервній неупорядкованій сітці.

**Ключові слова:** халькогенідні сполуки, аморфні плівки, метода конденсації, стовпчаста мікроструктура.

*Стаття постуила до редакції 25.11.1999; прийнята до друку 6.12.1999*

### І. Вступ

Увагу дослідників залучають тонкі аморфні шари халькогенідних матеріалів, на основі фізико-хімічних властивостей яких вже створені і є можливість побудови нових, різноманітних за функціональним призначенням елементів приладів і пристроїв. Халькогенідні сполуки складного хімічного складу володіють більш широким комплексом властивостей, чим елементарні і бінарні сполучення. Багатокомпонентні конденсати представляють особливий практичний інтерес завдяки можливості плавної зміни їх характеристик при зміні співвідношення компонент і умов отримання. Вивчення структури багатокомпонентних некристалічних матеріалів стикається з великими труднощами, що обумовлено складністю об'єктів і проблематичністю

використання прямих методів дослідження [1]. Це приводить до розробки моделей, заснованих на непрямим вимірюваннях [2].

Одного з різновидів, описаних в літературі аморфних структур конденсатів, є стовпчаста структура, наявність якої можна вважати надійно встановленою прямими електроноскопічними методами [3]. Відомі дослідження стовпчастої структури однокомпонентних плівок, наприклад, аморфного германію [4]. У роботі [5] для конденсатів складних халькогенідних сполучень  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , отриманих методом імпульсного лазерного випаровування, виявлені стовпчасті утворення розміром  $\sim 1000$  нм за допомогою растрової електронної мікроскопії. Особливості морфології стовпчатого росту для склоутворюючих речовин досліджував Дж.Філліпс [6, 7]. Його мікроскопічна інтерпретація цієї структури, заснована на



Рис.1. Електронномікроскопічне зображення і мікродифракційна картина плівки  $\text{KBi}_3\text{S}_5$  товщиною 40 нм, яка була сконденсована у вакуумі  $10^{-3}$  Па на скляну підкладку при  $T = 300 \text{ K}$  і  $\omega = 0,1 \text{ нм/с}$ ; А - ОВЩ, В - ОНЩ.

моделі, що співвідносить число міжатомних зв'язків і розмірність простору, знайшла своє експериментальне підтвердження для сполук  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ . У ланцюжковій структурі некристалічного селену шляхом введення атомів миш'яку простежується вплив переходу від одномірної ланцюжкової структури до двомірної шаруватої на фізичні властивості. Аналіз фізичних властивостей халькогенідного скла показав, що структура скла в певному діапазоні середніх координаційних чисел може створюватися структурними елементами з різною розмірністю [8].

У даній роботі досліджувалися структурні характеристики і механізм формування аморфних плівок в залежності від складу початкового скла  $\text{A}^1\text{Bi}_3\text{C}^{\text{VI}}_5$  ( $\text{A}^1$  - Li, K, Rb;  $\text{C}^{\text{VI}}$  - S, Se) і умов осадження.

## II. Експериментальні методики

Для отримання плівок був використаний спосіб резистивного випаровування речовини з квазізамкненого об'єму. Ступінь вакууму і умови відкачки варіювалися від  $P=10^{-3}$  до  $P=10^{-6}$  Па (безмасляна відкачка). Плівки товщиною 40-100 нм конденсувалися на скляні підкладки при температурі  $T = 300\text{K}$  з швидкістю  $\omega = 0,1 - 0,5 \text{ нм/с}$ . Склад плівок контролювався методом лазерної мас-спектрометрії на енергомас-аналізаторі

ЭМАЛ - 2. Еталоном служили атестовані наважки речовини, що випаровується. Мікроструктура плівок вивчалася за допомогою електронної мікроскопії при розрізненні 0,1 нм та електронографії.

## III. Експериментальні результати

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що плівки, вирощені у вакуумі  $10^{-3}$  і  $10^{-5}$  Па конденсуються суцільним шаром для всіх досліджених товщин, починаючи з  $\approx 5 \text{ нм}$ . Типова мікрофотографія структури плівок, отриманих у вакуумі  $10^{-3}$  Па, показана на рис.1. На електронномікроскопічному зображенні за допомогою амплітудного контрасту, пов'язаного з різною прозорістю конденсату, виявляється "сотоподібна" геометрія. Ця картина свідчить про те, що в аморфній плівці мають місце флуктуації щільності: темним ділянкам відповідають області високої щільності (ОВЩ), світлій сітці - області низької щільності (ОНЩ) матеріалу плівки.

Електронограми являють собою дифузні гало, які свідчать про аморфну структуру об'єктів, що досліджуються.

Для виявлення залежності розмірів ОВЩ і ОНЩ від складу плівки була проведена комп'ютерна обробка отриманих нами електронномікроскопічних знімків із застосуванням методу січних. Розподіли відносної частоти  $N$  розмірів ОВЩ і ОНЩ для плівок  $\text{KBi}_3\text{S}_5$  і  $\text{RbBi}_3\text{S}_5$  товщиною 40 нм представлені на рис.2 (а, б, в, г). Розподіл по розмірах нос-ить монодисперсний характер: для плівок, що містять рубідій, середній розмір ОВЩ становить 9,4 нм, ОНЩ - 1,9 нм, а для плівок з калієм 6 і 1,4 нм відповідно. Для плівок, сконденсованих із сполуки  $\text{LiBi}_3\text{S}_5$ , на електронномікроскопічних зображеннях не вдалося отримати контраст областей різної щільності і провести їх статистичну обробку. Це, очевидно, пояснюється їх дрібнодисперсністю, яка порівнюється з розрізненням електронного мікроскопа.

Внаслідок проведених мас-спектрометричних досліджень було встановлено, що склад отриманих

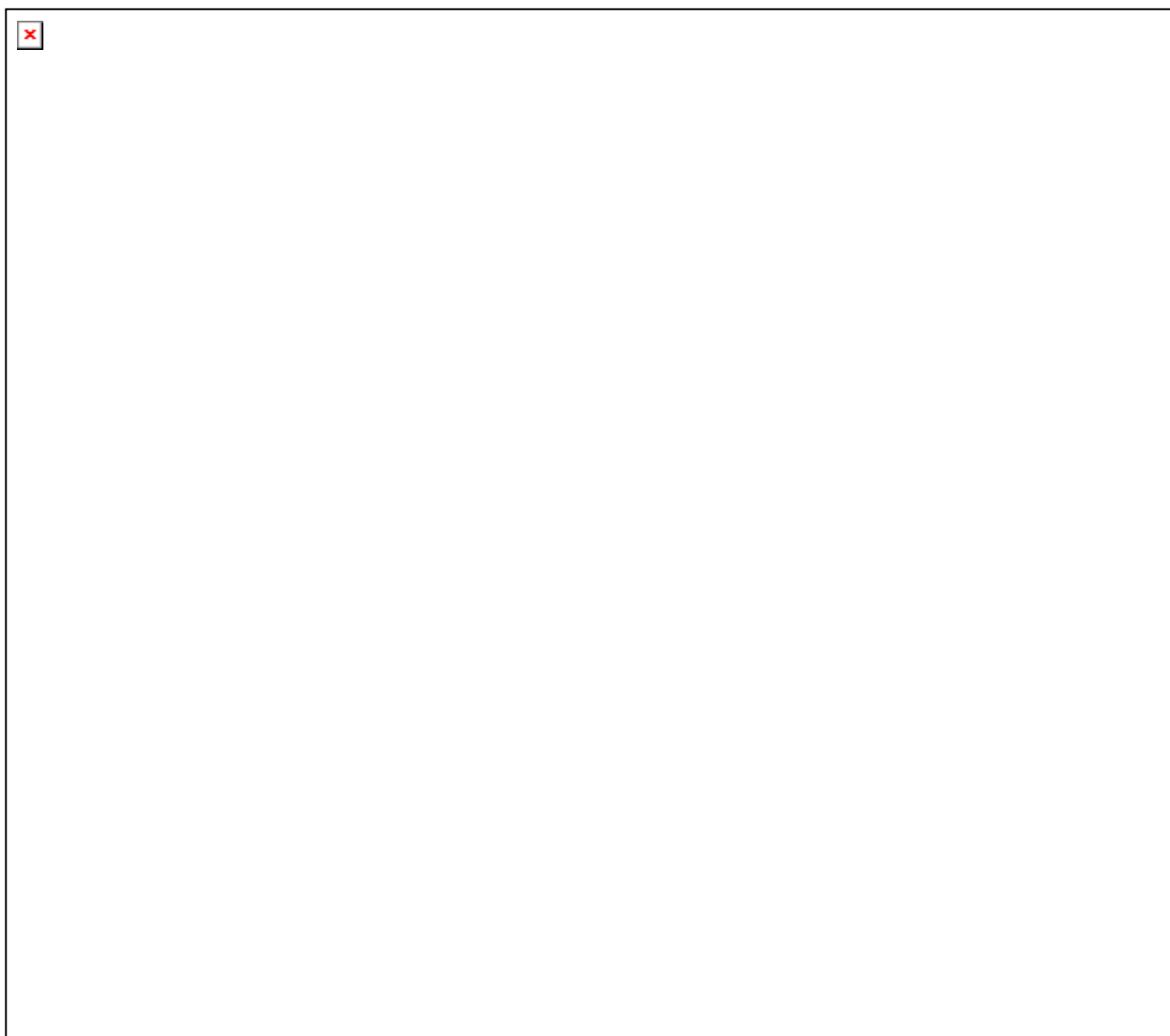


Рис.2. Розподіл відносної частоти  $N$  розмірів  $d$  ОВЦ (а, в) і ОНЦ (б, г) для плівок  $\text{RbBi}_3\text{S}_5$  (а, б) і  $\text{KBi}_3\text{S}_5$  (б, г).

випаровуванням з квазізамкненого об'єму конденсатів відповідає стехіометричному складу наважки.

Потрібно зазначити, що для всіх плівок, отриманих у вакуумі  $P < 10^{-5}$  Па, задовільний контраст, відповідний топологічним фрагментам при розрізненні 0,1 нм, знайти не вдалося.

#### IV. Обговорення отриманих результатів

Серед сполук Li - K - Rb із збільшенням радіусу іону лужного металу має місце тенденція до збільшення середніх розмірів кластерів. Вплив розміру іонного радіусу на особливості складних халькогенідних сполук узгоджується з результатами ряду робіт. Авторами [8-9] показано, що хімічна

взаємодія в системах  $A^I B^V C^{VI}$  по двокатіонному типу зростає в ряду Li-Na-K-Rb. У вказаному напрямі росте ширина забороненої зони, іонна складова зв'язку, тенденція до склоутворенню, падає температура плавлення. З зростанням іонного радіусу спостерігається зростання стійкості сполук типу  $A^I Bi_3 S_5$ . Якщо в системі  $Li_2 S - Bi_2 S$  сполучення  $LiBi_3 S_5$  має інконгруентний характер плавлення, в системі  $K_2 S - Bi_2 S$  воно утвориться в твердій фазі, то в системі  $Rb_2 S - Bi_2 S$  утвориться конгруентно плавке сполучення  $RbBi_3 S_5$ .

Проведені дослідження дозволяють запропонувати механізм зростання аморфних плівок  $A^I Bi_3 C^{VI}_5$ , відповідно до уявлень про утворення кластерів,

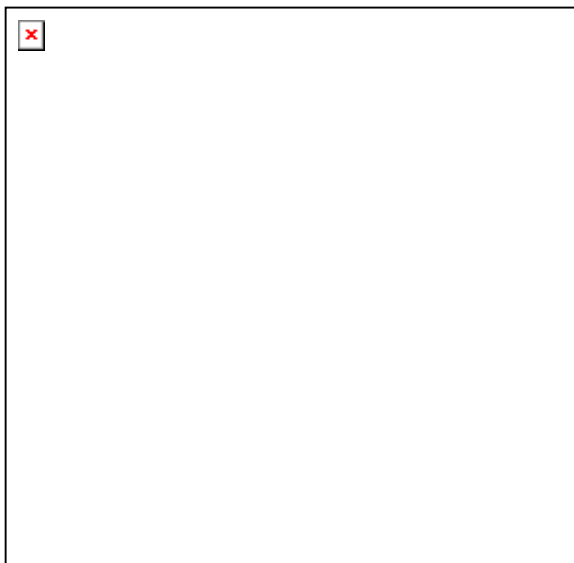


Рис.3. Кластерна модель (А, В, С - окремі кластери, — - ковалентні зв'язки, ○○○○○○ - трицентрові зв'язки, - - - - - міжкластерний кордон.

розвинених Дембовським С.А. [10]. У процесі зростання мала рухливість атомів і розгалужений контур окремих острівців призводить до того, що не всі атоми речовини, що попадають в міжкордонний простір, можуть знайти місце, відповідне мінімуму їх енергії. Внаслідок цього в області між острівцями утворюється напружений кордон, в якому концентруються дефекти безперервної неврегульованої сітки (БНС): спотворені довжини і кути зв'язків. Згідно з моделлю Дембовського [10], це кордони, утворені за рахунок трицентрових зв'язків (ТЦЗ). Трицентрові зв'язки розташовані в ковалентній сітці не хаотично, а групуються в межах двумірних дефектів. Квазіізольована область, обмежена ТЦЗ, являє собою кластер, який можна розглядати як область середнього порядку (рис.3).

Кластери можуть об'єднуватися в глобули (рис.1). Їх структурне узгодження здійснюється за рахунок складних багатоатомних ТЦЗ, що належать одночасно сусіднім кластерам. Такі трицентрові зв'язки повинні краще, ніж одиночні, переносити напруження, які виникають при сполученні жорстких разорієнтованих кластерів. Отже, на початкових стадіях зростання шарів

виникають області високої щільності, що являють собою кластери і сітку областей низької щільності, так звані міжкластерні кордони, які програмують подальше утворення трьохмірної стовпчастої структури. Із зростанням товщини плівки БНС, яка складається з жорстких ковалентних зв'язків, не може реалізуватися в трьохмірному просторі в макроскопічних масштабах. Плівка повинна періодично уриватися деякими розрізами, що містять ослаблені зв'язки. На таких ослаблених трицентрових зв'язках релаксують механічні напруження, що призводить до формування кластерних кордонів і утворення глобул [10]. З'єднання кластерів с утворенням глобул в безперервній неупорядкованій сітці ми спостерігали для плівок  $\text{LiBi}_3\text{Se}_5$  товщиною 800 Å.

Ще одним доказом стовпчастої структури є ОВЩ довгастої форми (рис.1). Такі структури спостерігалися на плівках, сконденсованих на підкладки, що розташовані під кутом до молекулярних пучків. Уявлення про стовпчасту структуру складних халькогенідних сполук, які містять лужний метал, узгоджується з результатами експериментальних досліджень [3-5].

Наведені результати свідчать, що для плівок сполук  $\text{A}^{\text{I}}\text{Bi}_3\text{C}^{\text{VI}}_5$ , сконденсованих в умовах вакууму  $P=10^{-5}$  Па міжкластерні кордони не перевищують 0,1 нм. При конденсації у вакуумі  $P=10^{-3}$  Па, як на стадії зародження, так і на стадії зростання плівки взаємодіють із залишковою атмосферою установки, що впливає на їх морфологію. Механізм формування аморфних плівок з такими прошарками можна зв'язати з різною адсорбційною здатністю кластерів та їх кордонів, що утворюються на фронті осадження плівки. Кордони кластерів, ті, що утворюються при контактуванні первинних острівців за рахунок утворення м'яких ТЦЗ є місцями максимальної щільності адсорбційних центрів з високою теплою адсорбції. Ці місця залишаються і при подальшому зростанні плівки місцями найбільш інтенсивних

процесів адсорбції газових молекул із збільшенням ширини ОНЩ, що легко реєструються електронномікроскопічним методом. Вертикальність граничних прошарків свідчить про те, що їх зростання дійсно здійснюється внаслідок переважної адсорбції газу в процесі осадження.

Неоднорідність розподілу і неоднакова ширина кластерних кордонів - це результат формування ділянок з різною сорбційною здатністю в аморфних плівках  $A^I B^V C^{VI}_5$ .

Потрібно підкреслити, для кластерів переважаючою є шестикутна форма, відповідна уявленням Дж.Філіпса [6,7]. Однак, для деяких кластерів відбувається спотворення форми (п'ятикутна і семикутна на рис.1), що може бути пояснено переорієнтацією зв'язків за рахунок впровадження газових домішок.

Природньо передбачити, що наявність домішкових газів в конденсаті впливає на закономірності окислення такого об'єкта. Раніше нами [11] методом мас-спектрометрії повторних іонів було показано, що для плівок  $KBi_3S_5$ , отриманих у вакуумі  $10^{-5}$  Па і  $10^{-3}$  Па, відбувається зміна закономірностей окислення. Залежність швидкості окислення від вакуумних умов отримання плівок є гарним підтвердженням впливу

адсорбції залишкових газів на формування структури конденсатів.

Утворення стовпчастої структури відображає ступінь анізотропії об'єктів, що вивчаються. Це необхідно враховувати при інтерпретації різниці фізичних властивостей в площині плівки, і перпендикулярному їй напрямі. Зокрема, кордони стовпів можуть служити легкими каналами дифузії в аморфних плівках, прискорюючими процес перенесення речовини в напрямі, перпендикулярному площині зразка.

## V. Висновок

Таким чином, на основі комплексного електронномікроскопічного дослідження встановлена стовпчаста структура росту аморфних плівок складних халькогенідних сполук типу  $A^I B^V C^{VI}_5$ . Запропонований механізм її формування. Виявленню такої структури сприяє впровадження в зростаючу плівку домішок із залишкових газів вакуумної установки. Зміна середнього діаметра стовпів залежить від хімічного складу конденсату, що досліджується. Формування стовпчастої структури пояснюється за допомогою моделі трицентрових зв'язків в безперервній нерегульованій сітці.

- [1] *Аморфные полупроводники*, под ред. М.Бродски, М., Мир (1982).
- [2] А.Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, М., Мир (1986).
- [3] A.G.Dirks, H.J.Leamy. Columnar microstructure in vapour-deposited thin films // *Thin Solid Films*, 47, pp.219 - 233 (1977).
- [4] Н.Г.Находкин, А.И.Новосельская, А.Ф.Бардаид. Структура плёнок аморфного Ge // *Физика и техника полупроводников*, 19, с.1918 - 1927 (1985).
- [5] Л.Н.Панченко, А.И.Семенов, В.А.Базакуца, В.И.Белозерцева. Применение эллипсометрии для изучения фотоиндуцированных изменений оптических параметров тонких плёнок соединений  $Ag_2(Tl_3)SbS_3$  // *Квантовая электроника*, 47, с.58 - 64 (1995).
- [6] J.C. Phillips. Topology of covalent non-crystalline solids. Medium-range order in chalcogenide alloys and  $\alpha$  - Si (Ge) // *J. of Non-Cryst.Solids*, 43, pp.37 - 77 (1981).
- [7] J.C. Phillips. Chemical bonding and heats of formation in chalcogenide network compounds  $As_2(S, Se)_3$  and Ge (S, Se)<sub>2</sub> // *Physical Review*, 28, pp.28 - 29 (1983).
- [8] М.И.Головей, Е.Е.Семрад, Е.Ю.Переш, Ю.В.Ворошилов. Некоторые свойства и характер химической связи в соединениях типа  $A^I B^V C^{VI}_2$  на основе щелочных металлов // *В сб. статей "Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава"*, с.59 - 69, Ужгород (1970).
- [9] В.Б.Лазарев, А.В.Салов, С.И.Беруль. *Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I B^V C^{VI}$* , М., Наука (1982).

- [10] С.А.Дембовский, Е.А.Чечеткина. *Стеклообразование*, М., Наука (1990).  
[11] В.А.Базакуца, Н.И.Гнидаш, Н.Л.Дьяконенко, А.А.Рябчун. Влияние вакуумных условий получения плёнок на кинетику процессов окисления // *Вопросы атомной науки и техники, Сер.Ядерно-физические исследования*, 27, с.74 - 76 (1994).

### **Microstructure of amorphous films of $A^I Bi_3 C^{VI}_5$ system semiconducting materials**

Bazakutsa V.A., Ryabchun A.A., Dyakonenko N.L., Shelest I.V., Belozertseva V.I.

The structure investigations of amorphous films obtained from complex halcogenides  $A^I Bi_3 C^{VI}_5$  ( $A^I$  - Li, K, Rb;  $C^{VI}$  - S, Se) were carried out by transmission electron microscopy and electron diffraction. It was established the microstructure peculiarities, in particular the column growth structure of amorphous layers depending on the preparation conditions. The influence of chemical composition of evaporated material on the average column size was found.

The column structure formation mechanism based on the model of soft three-centered bonds in the hard covalent network was suggested.

**Keywords:** halcogenides compounds, amorphous films, condensation, column microstructure.