

В.Ю. Алексюк, О.К. Ткаченко, І.П. Щербина

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ І КІНЕТИКИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ПЛІВОК

Показано, що термічна стійкість аморфних плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ аналогічна монолітному склу такого ж складу і перевищує халькогенідні плівки. Дані плівки можуть бути використані для створення приладів, які працюють в температурному інтервалі 250–715 К.

В даній час широкого поширення набули склоподібні напівпровідникові сполуки, для практичного застосування яких велике значення має їх термічна стійкість. Відомо, що халькогенідне скло має температуру розм'якшення 278 ... 648 К [1]. Раніше нами було проведено дослідження кінетики кристалізації скла $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ і порівняння його термічної стійкості з халькогенідним склом [2]. Ці дослідження проводились на монолітних зразках.

Становить інтерес дослідження термічної стійкості і кінетики кристалізації аморфних плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$.

Вимірювання проводились на сендвіч-структурах мегал – аморфна плівка – метал, одержаних методом вакуумного напилення із квазізамкненого випарника попередньо синтезованої речовини на основу з предметного скла, кварцу, кераміки, яка знаходилась при кімнатній температурі. Електродами служили термічно напилені плівки Ti , Mo , Sn . Відстань між електродами, яка визначала товщину плівки $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$, варіювалась в межах 0,1 ... 4,0 мкм. Питомий опір плівок при кімнатній температурі складав 10^3 ... 10^7 Ом·м (при зміні x від 0 до 1 відповідно). Дані плівки характеризуються електронним типом провідності.

Для вивчення процесу кристалізації використовують як прямі мікроскопічні спостереження за утворенням і ростом кристалів в аморфній плівці, так і вимірювання густини, електропровідності, діелектричної сталості, інфрачервоного поглинання та інші методи.

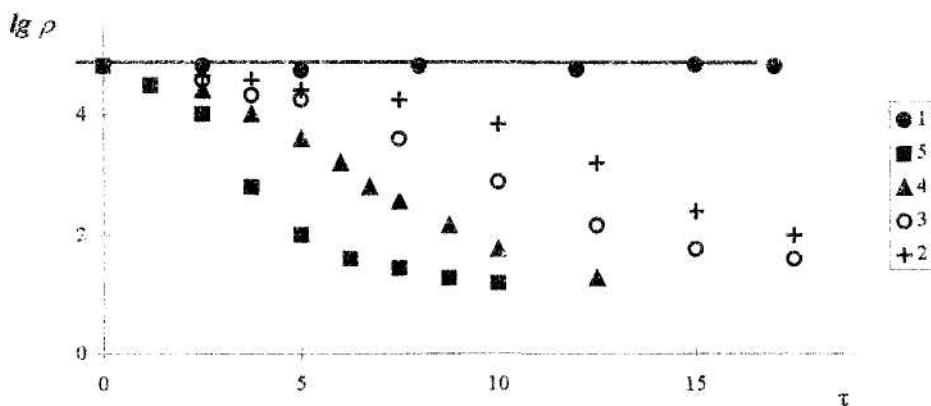


Рис. 1. Залежність питомого опору від часу відпалювання плівки складу $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$: 1 – 680 К; 2 – 693 К; 3 – 703 К; 4 – 713 К; 5 – 718 К

В даній роботі кінетика кристалізації аморфних плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ досліджувалась методом вимірювання електропровідності. Зразок, після вимірювання його питомого опору при кімнатній температурі, відпалювався в печі при температурах, близьких до температури розм'якшення аморфної плівки і при більш високих температурах протягом певного (від 20 хвилин до 70 годин) часу. Після цього проводились вимірювання опору відпаленої плівки при кімнатній температурі. Таким чином, низькотемпературна залежність питомого опору ($\rho = f(T_{\text{відп}})$) є властивістю, що характеризує ступінь закристилізованості термічно обробленої плівки. Залежність питомого опору плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ від часу випалювання показує, що плівки не змінюють свого опору при тривалому відпалюванні в температурному інтервалі 655 ... 715 К (інтервал температур початку розм'якшення речовини плівки) при зміні x від 0 до 1 відповідно. При подальшому підвищенні температури відпалювання опір плівки плавно зменшується із збільшенням часу відпалювання, прямує до опору кристалічного зразка. Таким чином, змінюючи температуру ($T_{\text{відп}}$) і час (τ) відпалювання, можна регулювати

кількість кристалічної фази в речовині плівки. Шляхом відпалювання плівок отримані ситали з питомим опором $10^{-1} \dots 10^7$ Ом·м. Як приклад, на рис. 1 представлена залежність питомого опору від часу відпалювання плівки складу $CdGe(P_{0,4}As_{0,6})_2$. Температура розм'якшення скла цього складу $T_g = 680$ К (визначена за даними термічного аналізу). При підвищенні температури відпалювання до 693 К питомий опір плівки плавно зменшується з часом відпалювання від 10^4 до 10 Ом·м, тобто наближається до питомого опору полікристалічної плівки – 10 Ом·м. Оцінка частки закристалізованості відпаленої плівки проводилась за формулою:

$$p = \frac{\lg \rho - \lg \rho_\tau}{\lg \rho - \lg \rho_k}, \quad (1)$$

де ρ, ρ_τ, ρ_k – питомий опір, відповідно вихідної, відпаленої і повністю кристалічної речовини плівки при кімнатній температурі. Константа швидкості кристалізації розраховувалась за формулою:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{1}{1-p}, \quad (2)$$

де p – частка кристалізованості речовини плівки за час відпалювання τ .

Температурна залежність константи швидкості кристалізації добре описується виразом:

$$K = qv \exp\left(-\frac{\Delta E_{кр}}{kT}\right), \quad (3)$$

де q – стеричний фактор, що визначає ймовірність виникнення потрібної координації атомів в момент збудження ковалентного зв'язку;

v – частота теплових коливань атомів ($\cong 10^{13} \text{ c}^{-1}$);

$\Delta E_{кр}$ – енергія активації кристалізації речовини плівки.

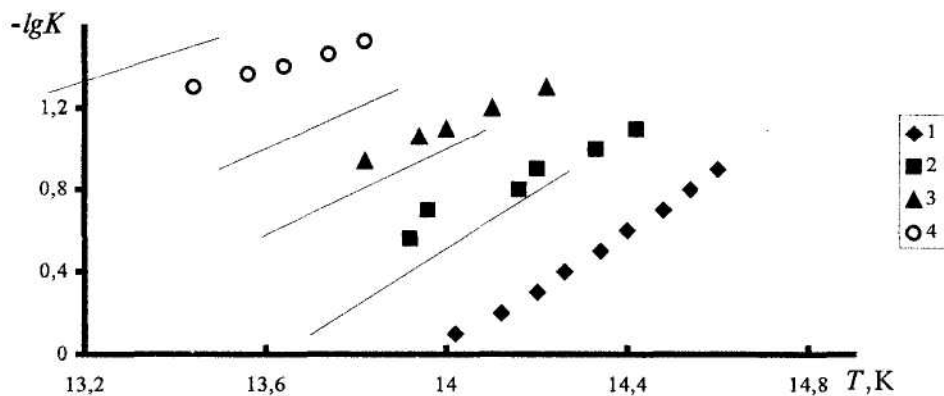


Рис. 2. Залежність константи швидкості кристалізації плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ від температури: 1 – $x = 0,2$; 2 – $x = 0,4$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,8$

Визначити за температурною залежністю константи швидкості кристалізації (рис. 2). Енергія активації кристалізації плівок складу $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ плавно змінюється в межах $2,5 \dots 1,1$ еВ при зміні x від $0,2$ до $0,8$ відповідно. Інтервал зміни енергії активації кристалізації монолітних зразків скла такого ж складу складає $2,6 \dots 1,2$ еВ [2]. Невелику різницю в значеннях енергії активації кристалізації плівок і монолітних зразків скла очевидно можна пояснити збідненням найменш легкою компонентою (германій) при напыленні в порівнянні із стехіометричним складом скла $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$.

Експериментальні дані також аналізувались графічно подвійним логарифмуванням за допомогою відомого рівняння Колмогорова-Аврамі:

$$p = 1 - \exp(-\alpha t^n), \quad (4)$$

де α – кінетичний параметр, що залежить від швидкості утворення зародків і лінійної швидкості росту кристалів;

n – показник експоненти, що характеризує нуклеацію і ріст зародків кристалізації.

На рис. 3 представлені як приклад ізотерми кристалізації плівок складу $CdGe(P_{0,4}As_{0,6})_2$ в координатах $\lg \ln\left(\frac{1}{1-p}\right) - \lg \tau$. З графіків видно, що до значень $p = 0,6 \dots 0,7$ при досліджу-

ваних температурах кінетика кристалізації може бути описана рівнянням Колмогорова-Аврамі. Далі настає сповільнення кристалізації. Таке ж явище спостерігається в монолітних зразках скла $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ [2]. Сповільнення кристалізації при значній частці кристалічної фази свідчить, очевидно, про дифузний характер процесу (наявність дрібнозернистої фази у в'язкотекучій речовині утруднює дифузію).

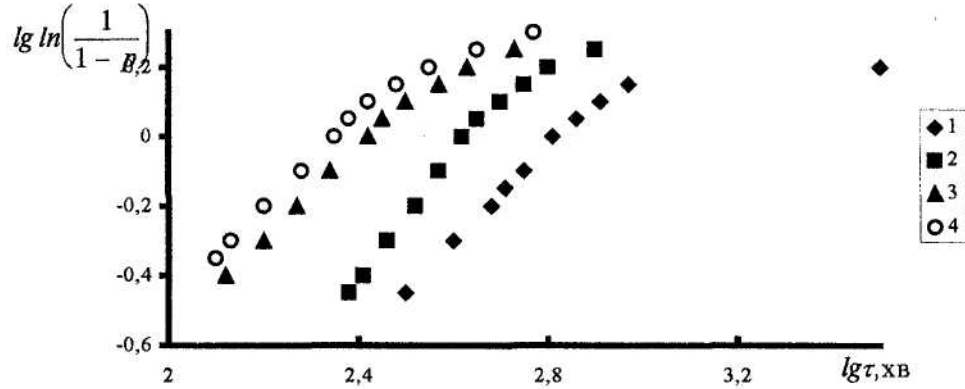


Рис. 3. Ізотерми кристалізації плівок складу $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$:
1 – 680 К; 2 – 693 К; 3 – 703 К; 4 – 713 К; 5 – 718 К

Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити такі висновки:

1. Швидкість кристалізації плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ зростає з підвищенням температури відпалювання, а, значить, час завершення процесу кристалізації при різних температурах ізо-термічного відпалювання різний.

2. У міру збільшення тривалості відпалювання плівок при сталій температурі кількість кристалічної фази збільшується. Це очевидно можна пояснити як збільшенням кількості кри-сталічних включень, так і їх укрупненням.

3. Повна кристалізація плівок $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ призводить до утворення полікристалічної речовини в структурі халькопїрита.

4. За термічною стійкістю аморфні плівки $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ аналогічні монолітному склу то-го ж складу і переважають халькогенідні.

Дані плівки можуть бути використані для створення приладів, що працюють в широкому температурному інтервалі.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: ЛГУ, 1974.
2. Нижник Е.Г., Петрусенко С.К., Щербина И.П. и др. О термической устойчивости и кинетике кристаллизации тетраэдрических стекол $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ // Сб. исследований по молекулярной физике и физике твердого тела. – К.: КПИ, 1976. – С. 49.

АЛЕКСЮК Василь Юхимович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- фізика твердого тіла.

ТКАЧЕНКО Олександр Кирилович – кандидат фізико-математичних наук, завідувач ка-федри фізики Житомирського державного педагогічного інституту ім. І.Франка.

Наукові інтереси:

- фізика напівпровідників і діелектриків.

ЩЕРБИНА Іван Павлович – старший викладач кафедри фізики Житомирського держав-ного педагогічного інституту ім. І.Франка.

Наукові інтереси:

- фізика напівпровідників і діелектриків.