

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК МЕТАЛІВ, НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК І АМОΡФНИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ ДИФРАКЦІЇ ШВИДКИХ ЕЛЕКТРОНІВ

Проаналізовані деякі найважливіші результати досліджень, які сприяли становленню і розвитку навчально-наукової лабораторії з електронної мікроскопії та електроннографії на кафедрі фізики твердого тіла.

Some most important results contributing formation and development of teaching and scientific laboratory on electron microscopy and electron-diffraction on the department of Solid State Physics are analyzed.

### Металеві плівки

Досліджувались полікристалічні плівки Al, Cu, Au, Pb різної товщини (80-300Å), які забезпечували використання теорії розсіювання електронів у кінематичному наближенні, у температурному інтервалі (298-913°K) [1-6]. Вибір даних металів зумовлений однаковою кристалічною ґраткою (ГЦК), відсутністю фазових перетворень при довільних температурах нижче температури плавлення  $T_{пл}$ , значною різницею атомних мас, а також і результатами залежності  $T_{пл}$  від їх товщини.

Вибір методу дослідження, як показано в основоположних працях Пінскера З.Г., Вайнштейна Б.К., Набітовича І.Д., Хірша П. та ін., має низку переваг у порівнянні з рентгенографічним, який у принципі при малих розмірах зерен (~10Å) не забезпечує чіткої дифракційної картини.

Для таких досліджень нами вперше була розроблена й апробована експериментальна методика обробки температурних залежностей основних інтерференційних максимумів при дифракції швидких електронів з урахуванням поправок на теплове дифузне розсіювання (ТДР) і ангармонізм для металів з ГЦК ґраткою [1-3].

Показано, що ангармонічні ефекти, які виявляються експериментально методом дифракції швидких електронів, можуть давати кількісну інформацію про міжатомну взаємодію у ґратці тонких плівок.

При вимірюваннях та аналізі інтегральних інтенсивностей основних інтерференційних максимумів при дифракції швидких електронів у тонких плівках необхідно вводити поправки на

ТРД та ангармонізм, величина яких зростає не тільки з підвищенням температури плівок, а й зі зменшенням їх товщини та збільшенням атомної маси.

Проведені дослідження показали, що неврахування поправок на ТРД та ангармонізм при найвищих температурах експерименту призводить до похибки у вимірюванні інтегральних інтенсивностей від ~12% до 60%. Виявлено, що величина показника фактора Дебая-Уолера істотно залежить від товщини плівок. Ангармонійний ефект при максимальних температурах експерименту складає від 14% до 39%.

Показано, що виявлені відхилення у температурній залежності інтенсивності основних електроннографічних максимумів від лінійної зумовлені ангармонійністю теплових коливань атомів.

Нами встановлено, що із зменшенням товщини плівок відбувається значне пониження ефективних значень  $\theta_{ел}$  і збільшення величини середніх квадратичних зміщень атомів  $\overline{U_{дин}^2}$ . Такий ефект проявляється тим сильніше, чим більша доля речовини може бути віднесена до поверхневих шарів у плівці, що є наслідком зсуву фонових частот у низькочастотну область коливного спектра.

Виявлені в області високих температур  $T > \theta$  ангармонійні ефекти у тонких плівках алюмінію, міді, золота, свинцю зумовлені не тільки термічним розширенням кристалічної ґратки, але й явною температурною залежністю частот теплових коливань, внаслідок фонон-фононної взаємодії.

Показано, що експериментально визначені температурні залежності характеристичних Дебаївських температур  $\theta_{\text{ел}}(T)$  для плівок описуються наступною залежністю:

$$\theta_{\text{ел}}(T) = \theta_{\text{ел}}(T_0) [1 - \tau\gamma\beta(T - T_0)], \quad (1)$$

де  $\gamma$  - стала Грюнайзена,  $\beta$  - коефіцієнт об'ємного розширення, а величина  $\tau$  залежить від речовини і товщини плівок.

Із аналізу інтенсивностей розсіяння електронів, а також із співвідношення (1) випливає, що залежність  $\theta_{\text{ел}}(T)$  зумовлена не тільки термічним розширенням кристалічної ґратки, але і явною залежністю від температури частот теплових коливань атомів, внаслідок прямих фонон-фононних взаємодій, а також від товщини плівок. Аналогічний характер мають залежності від температури і товщини плівки середньоквадратичні зміщення атомів  $\overline{U_{\text{дин}}^2}$ .

Якщо провести розрахунок для  $\overline{U_{\text{дин}}^2}$  для масивного свинцю ( $\theta_{\text{р}}=80^\circ\text{K}$ ) і порівняти їх з такими ж значеннями для плівок Pb товщиною  $90\text{\AA}$ , то зріст останніх складає  $\sim 73\%$ .

На основі співвідношення (1) встановлено, що узагальненою мірою ангармонійності коливань ґратки плівок може бути величина

$$\left. \frac{d \ln \theta_{\text{ел}}}{dT} \right|_{\text{екс}} = -\tau\gamma\beta. \quad (2)$$

Для кількісних оцінок величини (2) нами використовувались значення сталої Грюнайзена  $\gamma$  для масивних зразків із-за відсутності величин  $\gamma$  для тонких плівок.

При цьому природно, не враховується залежність частот коливного спектра від товщини плівок.

### Напівпровідникові сполуки та аморфні сплави

Методом електронної мікроскопії досліджувалась якість і структурна досконалість монокристалів, вирощених різними методами [7-10].

Для телуриду свинцю встановлено, що максимум інтенсивності катодолімінісценції та прозорість кристалів знаходиться поблизу з  $p$ - $n$  переходом до і після відпаду зразків. Для двійних і трійних сполук в області  $p$ - $n$  переходу (відпалені і невідпалені кристали) преципітатів збагачених Pb, Te, Sn не виявлено. По мірі віддалення від межі  $p$ - $n$  переходу кількість преципітатів зростає, і розміщуються вони неоднорідно у вигляді скупчень.

Преципітати Te, Pb мають сфероїдну форму,

розміри яких досягають  $3\text{мкм}$ . Олово спостерігається у декоруванні структури кристалів. Преципітати призводять до виникнення в основній матриці внутрішніх напруг, що підвищує мікротвердість кристалів. Структурна досконалість монокристалів істотно залежить від впливу зовнішніх факторів. Так, для монокристалів CdTe  $p$ -типу провідності, отриманих методом Бріджмена із розплавів близьких до стехіометричного складу, неоднорідності різних форм складала від кількох десятків до  $150\text{-}200\text{мкм}$  з густиною  $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Після їх термообробки лазерним випромінюванням при певних технологічних умовах розміри областей однорідності не перевищували  $5\text{мкм}$ , а густина складала  $6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Центральні частини великих неоднорідностей були преципітатами Te.

Ступенева пластична деформація монокристалів Ві приводить до появи у матриці полігенізованого прошарку. Двійниковий прошарок має виражену свою орієнтацію. Перехідна вузька смуга обмежує смугу двійникування від матриці. Отримані результати якісно узгоджуються з дослідженнями, які показали, що поблизу площини двійникування з'являються нові фононні моди і спостерігається локальна зміна густини електронів, які рухаються вздовж цієї площини [10].

Результати досліджень кінетики формування границі між півелементами у твердих розчинах на основі  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  показали наявність виступів, що проникають як у  $p$ - так і у  $n$ -частину кристалу на глибину  $100\text{мкм}$ . Середня товщина перехідного шару складає  $1\text{-}2\text{мкм}$ , а неоднорідність твердого розчину зростає у напрямку росту кристалу. Такий контакт між півелементами забезпечує високі параметри термоелемента.

Електронографічні дослідження сплавів, загартованих із рідкої фази при швидкостях охолодження  $\sim 10^6 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$  [11-15], показали, що вони знаходяться в аморфному стані. На електронограмах спостерігались чітко виражені два гало. Електронограми отримувались від зразків товщиною  $\sim 150\text{-}300\text{\AA}$ . Необхідна товщина досягалась шляхом хімічного стоншення поверхні стрічок, отриманих методом спінігування розплаву.

Аналіз результатів дослідження аморфних плівок у температурному режимі дозволив виявити механізми перетворення з аморфного стану у кристалічний, а також поведінку утворених фаз. Дослідження структури плівок, напилених із капілярного випаровувача [16] дали змогу визначити умови отримання аморфних полікристалічних і блочних плівок.

Електронографічним методом досліджувалась структура плівок, що сприяла у розробці нової технології отримання плівок, яка характеризується високою економічністю, наглядною простотою та надзвичайною чистотою напівпровідникових плівкових матеріалів [17-19]. Ця технологія полягає у напиленні плівок за допомогою лазерного випромінювання у надвисокому статичному вакуумі. Встановлено, що (при певних технологічних параметрах напилення із монокристалла чи сплаву) структура плівок складається тільки з однієї фази, тип кристалічної ґратки якої є однаковим з відповідним йому монокристалом. Визначено умови отримання плівок, які мають дрібнодисперсну і блочну структуру.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Цалый З.П., Кушта Г.П. Про температурну залежність інтенсивностей правильних максимумів при дифракції електронів // УФЖ. - 1971. - 16, вип.1. - С.71-78.
2. Цалый З.П. Температурная зависимость основных максимумов при дифракции электронов в тонких поликристаллических пленках некоторых металлов // Материалы Юбилейной конференции научных работников Буковины по проблемам естественных наук. - Черновцы, 1970. - С.106-107.
3. Цалый З.П., Кушта Г.П. Электронографическое определение температурной зависимости фактора Дебая-Валлера тонких пленок алюминия различной толщины // Тез. докл. 10-го совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. - Москва, 1971. - С.182.
4. Цалый З.П., Пугачов А.Т. Электронографічне визначення температур залежності фактора Дебая-Валлера для тонких плівок золота // УФЖ. - 1973. - 18, 2. - С.325-327.
5. Цалый З.П., Кушта Г.П., Михальченко В.П. Температурная зависимость интенсивностей упругого рассеяния электронов в тонких пленках меди различной толщины // Доклады совещания по структуре и гальвано-магнитным явлениям в пленках. - Львов, 1973. - С.45.
6. Цалый З.П. Электронографическое определение температурной зависимости интенсивностей дифракционных максимумов тонких пленок свинца // Физика металлов и материаловедение. - 1973. - 36, №4. - С. 857-877.
7. Цалый З.П., Старик П.М., Ластивка В.И. Исследование приципитатов с помощью растрового электронного микроскопа в монокристаллах PbTe, PbSnTe // Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. - Черновцы, 1986. - С.34.
8. Бейсюк П.П., Цалый З.П., Руснак О.З., Чоботарь В.И. Влияние термобработки на качество кристаллов теллурида кадмия // Тез. докл. II совещания по всесоюзной межвузовской комплексной программе "Рентген". - Черновцы, 1987. - С.66.
9. Цалый З. П., Старик П.М., Михальченко В.П., Ластивка В.И., Парасинчук Н.С., Сороко-Новицкий Н.В. Исследование дефектов роста кристаллов теллурида свинца. // Тез. докл. XIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии. - Москва, 1987. - С.122.
10. Крутенюк Е.Г., Цалый З.П., Чайка С.В. Влияние пластической деформации на структурное совершенство кристаллов Вi // Тез. докл. III совещание по всесоюзной межвузовской комплексной программе "Рентген". - Черновцы. - 1989. - С.133.
11. Венгреневич Р.Д., Лопатнюк И.А., Стасик М.О., Цалый З.П. Композиты, получаемые путем кристаллизации из аморфной фазы // Тез. докл. V Всесоюзного совещания "Диаграммы состояния металлических систем". - Москва, 1989. - С.194-195.
12. Цалый З.П., Венгреневич Р.Д., Стасик М.О., Лопатнюк И.А. Влияние высоких скоростей на охлаждение на кристаллизацию теллурида-германия  $Ge_xTe_{1-x}$  // Материаловедение халькогенидных полупроводников. - Черновцы, 1991. - С.45.
13. Венгреневич Р.Д., Лопатнюк И.А., Стасик М.О., Цалый З.П., Ткачова С.Д. Особенности  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращения теллурида германия в неравновесных сплавах // Известия вузов. Физика. - 1993. - 36, №2. - С.3-7.
14. Цалый В.З., Венгреневич Р.Д., Цалый З.П., Стасик М.О. Структура аморфних сплавів системи  $Ga_xTe_{1-x}$  // Науковий вісник ЧДУ. Вип.32: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.118-121.
15. Цалый В.З., Венгреневич Р.Д., Цалый З.П., Стасик М.О. Кристалізація та структура аморфних сплавів системи  $Si_xTe_{1-x}$ . // Науковий вісник ЧДУ. Вип.40: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.93-95.
16. Стебежев В.Н., Грицюк Б.Н., Золотухина В.В., Цалый З.П., Волянская Т.А. Электрофизические, оптические свойства и структура тонких пленок CdSb, напыленных из капиллярного испарителя // Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $A^2B^5$ . - Черновцы, 1991. - С.67.
17. Fodchuk I.M., Gritsuk V.M., Paranchich U.S., Tsaly Z.P. Electrophysical properties and crystal structure of CdZnSb and  $CdxHg_{1-x}Se$  films grown in static vacuum // Abst. Second International School Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors. Ukraine, 8-12 September 1997. - Chernivtsi. - P.179
18. Paranchich S.I., Tsaly Z.P., Grutsuc V.M., Nichiu.S.V., Romanyuk O.S. Properties and structure of the films received by the laser evaporation in the condition of the static vacuum // International conference on Advanced Materials ICAM'97. France, July, 1997. Strasbourg. - P.234.
19. Грицюк Б.М., Фрасуняк В.М., Нічий С.В., Цалый З.П., Орлецький І.Г.  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  films Obtaining Technique by Laser Evaporation // Abst. Second International School Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors. Ukraine, 4-9 September 1999. - Chernivtsi. - P.79