

В. И. ЗАХАРОВ, В. С. ГЕРАСИМЕНКО, В. И. ЗАЛИВА, Ю. Г. ПОЛТАВЦЕВ,
В. Н. ЧУГАЕВ, Г. П. ШЕРЕМЕТ

О ЯВЛЕНИИ ПОЛИМОРФИЗМА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ InTe

(Представлено академиком Б. Е. Патоном 11 VII 1972)

Монотеллурид индия обладает в кристаллическом состоянии тетрагональной решеткой типа TlSe, которая относится к пространственной группе $I4/mcm - D_{4h}^{18}$. В этой решетке присутствуют атомы индия двух сортов. Атомы In I окружены по тетрагональной призме восьмью атомами теллура, которые находятся на расстоянии 3,53 Å. Атомы In II тетраэдрически окружены четырьмя атомами теллура с кратчайшим расстоянием между ними 2,84 Å. Атомы теллура в качестве соседей имеют восемь атомов индия (4). Монотеллурид индия имеет также фазу высокого давления

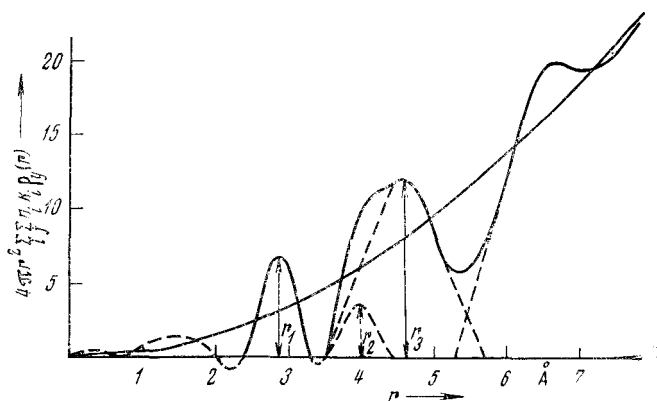


Рис. 1. Кривая радиального распределения атомов в тонких аморфных пленках InTe

с решеткой типа NaCl, которая может существовать и при атмосферном давлении, но пониженных температурах. Превращение этой кубической модификации InTe (II) в тетрагональную InTe (I) можно реализовать медленным нагреванием ее при атмосферном давлении, причем, как показали калориметрические исследования (2), переход происходит в две стадии. Тепловые эффекты, соответствующие этим стадиям, не являются постоянными — в первой стадии выделяется от 14 до 39% общей теплоты перехода, которая всегда остается равной 0,42 ккал/моль.

Подобный описанному выше двухстадийный процесс наблюдался нами и при кристаллизации тонких аморфных пленок монотеллурида индия, полученных термическим напылением навесок InTe в вакууме на стеклянные неподогреваемые подложки. На рис. 1 приведена кривая радиального распределения атомов (к.р.р.), описывающая структуру таких аморфных пленок и полученная фурье-трансформацией экспериментальной кривой рассеяния быстрых электронов. Первый максимум на к.р.р. изолирован,

а его положение близко к сумме ковалентных радиусов атомов In и Te: $r_1 = 2,87 \text{ \AA}$. Расчеты показали, что в аморфной пленке InTe ближайшими соседями атома индия являются 4 атома Te, а возле атома Te находятся по одному атому In и Te. Таким образом, ближайшее окружение в аморфной пленке InTe подобно тому, которое имеет место в кристалле.

Второй максимум на к.р.р.а. является сложным. Разрешение, показанное на рис. 1, позволило выявить два максимума — при $r_2' = 4,0$ и $r_2'' = 4,6 \text{ \AA}$; при больших r флуктуации радиальной плотности атомов малы. Близость отношений r_2''/r_1 к 1,61 и r_2'/r_1 к $\sqrt{2}$ свидетельствует, по-видимому, о сходстве структуры исходной аморфной пленки InTe со структурами типа ZnS и, частично, NaCl.

При медленном отжиге аморфных пленок InTe толщиной порядка 500–700 Å в электронном микроскопе вначале (при 70–100°С) наблюдается рост мелких равноосных кристаллитов. Эта модификация пленки InTe имеет структуру типа ZnS с периодом $a = 6,18 \text{ \AA}$. Ее принадлежность к структуре типа ZnS, а не к структуре типа NaCl, была установлена по соотношению интенсивностей основных линий на электронограммах. Переход от этой модификации к пленке со структурой типа TlSe наблюдается при росте крупных кристаллов в температурном интервале от 130 до 180°.

Исследования зависимости электропроводности аморфных пленок InTe от температуры также указывают на двухстадийность процесса их кристаллизации. Эта зависимость изучалась как по постоянному току, так и бесконтактным методом с.в.ч. ⁽³⁾, и в обоих случаях получены аналогичные результаты. На рис. 2 приведено типичное изменение проводимости пленок от температуры отжига, причем характер изменения не зависел от среды, в которой производился отжиг. В температурном интервале от 50 до 100° наблюдался вначале рост, а потом возврат к исходному уровню проводимости пленок. Если процесс кристаллизации приостанавливался после возврата к прежнему уровню, то при остывании и повторном нагреве этой особенности в изменении проводимости пленок уже не наблюдалось. Электронографическое исследование пленок, отожженных таким образом, показало, что они закристаллизовались с образованием структуры типа ZnS.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 130–160° приводит к резкому изменению проводимости пленок. Пленки, отожженные до этой стадии, имеют тетрагональную решетку типа TlSe. При охлаждении пленок, перешедших в эту стабильную кристаллическую модификацию, наблюдается обычное для полупроводников монотонное уменьшение проводимости. Исследованием изменения отражательной способности пленок InTe в и.-к. диапазоне спектра было установлено, что лишь при достижении температуры, соответствующей второй стадии кристаллизации, наблюдается возрастание коэффициента отражения в области от 25 до 100 м, от начального уровня в 12% до 19%. При кристаллизации аморфных пленок GeTe наблюдалось более значительное возрастание коэффициента отражения в этом же спектральном диапазоне — от того же начального уровня в 12% до 75–80%.

Следует отметить, что при разогреве аморфных пленок InTe излучением импульсной лампы не удается вызвать в них структурных изменений в отличие от того, как это имеет место в пленках GeTe ⁽⁴⁾.

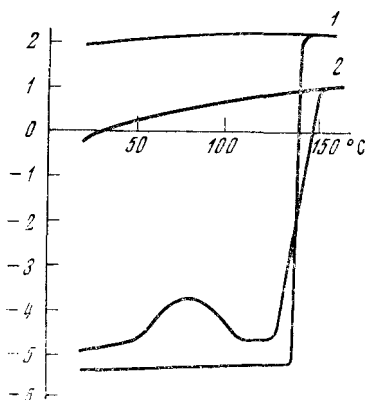


Рис. 2. Изменение проводимости пленок GeTe (I) и InTe (II) при их термически стимулированной кристаллизации

Полиморфные превращения в тонких пленках InTe можно, очевидно, объяснить особенностями их строения в аморфном состоянии. Наличие тетраэдрических связей является, по-видимому, той основой, на которой происходит первая стадия кристаллизации в решетку со структурой типа ZnS. Выделяющаяся при кристаллизации энергия приводит к аномальному изменению проводимости пленок InTe. Необходимо отметить, что для InTe характер упаковки ближайших соседей в аморфном состоянии и в решетке типа FmS существенно не отличается от реализуемого в стабильной кристаллической модификации. Поэтому переход от аморфного состояния к конечной кристаллической модификации не приводит к таким изменениям проводимости (рис. 2), и особенно отражательной способности в и.-к. диапазоне, которые имеют место при кристаллизации аморфных пленок GeTe, когда наблюдается изменение ближнего порядка при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию.

Наши исследования структуры пленок InTe, проведенные при различных температурах в процессе их отжига, однозначно свидетельствуют о полиморфизме в закристаллизовавшихся пленках этого соединения. В этом заключается существенное отличие наблюдаемого явления от двухстадийного процесса превращения при отжиге пленок сплава Cu + Ag, которые в аморфном состоянии тоже были получены закалкой из пара (⁵). Вторая стадия отжига этих пленок приводила к спинодальному распаду на двухфазную равновесную структуру из кристаллов почти чистых Cu и Ag метастабильной однофазной кристаллической структуры сплава, образующейся при более низких температурах отжига. Поэтому переход из некристаллического состояния в равновесное кристаллическое ступенями по правилу Оствальда, справедливый для таких сплавов, нельзя применять при описании процесса кристаллизации пленок InTe, так как в этом случае стадийность обусловлена другой причиной — полиморфизмом. Действительно, когда полиморфизм в полупроводниковом соединении не наблюдается (например, у GeTe или CdS), то и процесс кристаллизации аморфной пленки его протекает в одну стадию.

Киевский научно-исследовательский институт
микроприборов

Поступило
6 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. B. Person, Handb. Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, 1958. ² M. D. Vanus, P. M. Robinson, J. Appl. Phys., **37**, 3771 (1966). ³ В. И. Залива, В. П. Захаров, Приборы и техн. эксп., № 2, 212 (1972). ⁴ В. П. Захаров, В. И. Залива, Кристаллография, **17**, 198 (1972). ⁵ S. Mader, A. S. Nowick, Acta met., **15**, 215 (1967).