

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры поликристаллических конденсатов на основе халькогенидов: влияние состава и толщины на внутреннее искривление кристаллической решетки

© В.Ю. Колосов[¶], Л.М. Веретенников, Ю.Б. Старцева, К.Л. Швамм

Уральский государственный экономический университет,
629219 Екатеринбург, Россия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии изучена микроструктура зерна поликристаллических образований, растущих в тонких аморфных конденсатах Ge–Te, Tl–Se, Cd–Te. Методом изгибных экстинкционных контуров в кристаллитах мелкозернистой структуры обнаружен сильный внутренний изгиб кристаллической решетки (до 200 град/мкм). Изучено влияние толщины и состава исходной пленки на величину внутреннего искривления решетки зерна.

1. Введение

Внутреннее искривление кристаллической решетки микрокристаллов, растущих в аморфной фазе, обнаружено и исследуется с 1980-х годов [1,2]. На данный момент известно немало веществ и соединений различной химической природы, в тонких пленках которых наблюдается этот эффект: выявлены кристаллы с сильным внутренним искривлением кристаллической структуры, образующиеся в тонких (до 100 нм) аморфных фольгах халькогенидов (Se, Te), металлов и сплавов (Re, Co–Pd, Cu–Te), оксидов металлов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3), полупроводниках (Ge–Te, Sb–S, Sb–Se, Ge–Sb₂Se₃). Судя по накопленному материалу (перечисленному более полно в [3]), внутреннее искривление решетки носит общий характер, не зависящий от природы вещества, но обусловленный его исходным состоянием в виде тонкой пленки аморфного материала.

Ранее была выдвинута соответствующая гипотеза возникновения сильного трансротационного (transrotational — термин, введенный в [3]) искривления кристаллической решетки как следствия компенсации напряжений, возникающих в процессе поверхностной нуклеации в тонкой аморфной пленке [4]. На рис. 1 схематически представлена модель роста такого кристалла.

Ранее [2,3,5] исследования кристаллов с сильно искривленной кристаллической решеткой в основном проводились на относительно крупных кристаллитах (~ 1 мкм и более), растущих в тонких аморфных пленках. В них было установлено влияние толщины [6] и состава пленки [7] на величину внутреннего искривления. В данной работе приводятся результаты исследования поликристаллических образований с величиной зерна до 0.8 мкм. Интерес к внутреннему искривлению зерен поликристаллов обусловлен широким практическим применением поликристаллических, в том числе и тонкопленочных, материалов, при этом сведения о внутреннем искривлении мелкозернистой структуры и

возможном его влиянии на характеристики поликристаллического материала отсутствуют. Ранее подобных исследований практически не проводилось, поскольку в зернах малых размеров картины изгибных экстинкционных контуров значительно беднее (нередко отсутствуют зонно-осевые картины) и существенно осложнено индентирование отдельных контуров.

2. Методика

Тонкие аморфные пленки были получены термическим распылением в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па на установке ВУП-4. Напыление производилось на свежий скол слюды, покрытый тонким слоем аморфного углерода (для предотвращения эпитаксиального нарастания). Для исследования влияния состава и толщины на внутреннее искривление решетки кристаллов, растущих в пленках, нами были получены конденсаты переменного (вдоль одного направления) состава и (или) с градиентом толщины (вдоль перпендикулярного направления) (рис. 2). Изменение концентрации компонент в пленке достигалось распылением веществ из двух тиглей, расположенных по противоположным краям подложки. Градиент толщины получался за счет специально подобранного экранирования подложки с

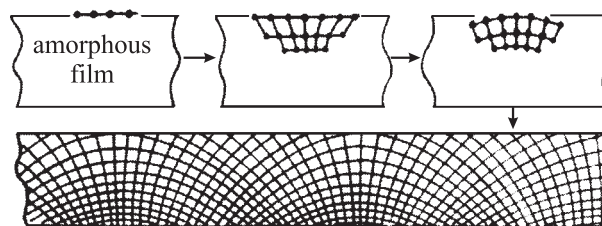


Рис. 1. Схема образования и роста кристалла с сильным внутренним искривлением кристаллической решетки в результате поверхностной нуклеации. Линиями показаны плоскости кристаллической решетки (приблизительно 1 линия на 10 плоскостей), искривление увеличено в ~ 10 раз.

[¶] E-mail: VladKol@usue.ru

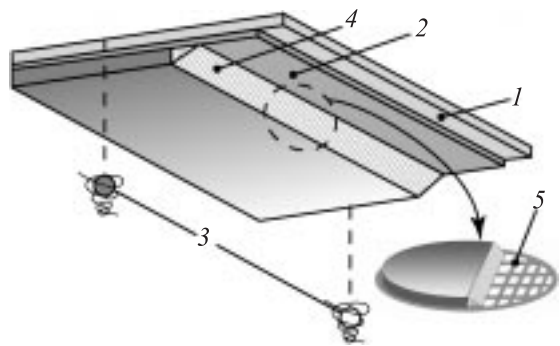


Рис. 2. Геометрия получения тонких аморфных пленок. 1 — подложка, 2 — слой аморфного углерода, 3 — тигли с веществом, 4 — тонкая аморфная пленка с градиентом толщины и состава (показано затенением), 5 — участок свободной пленки с градиентом толщины и состава, помещенный на сеточку для электронно-микроскопических исследований.

таким расчетом, чтобы всю область толщин (100–10 нм, в различных пленках диапазон варьировался) можно было исследовать в пределах одной ячейки сеточки для электронно-микроскопических исследований (mesh 200, размер ячейки ~ 100 мкм). Схема напыления приведена на рис. 2.

После напыления аморфная пленка отделялась от подложки под действием сил поверхностного натяжения в дистиллированной воде и помещалась на медную сеточку для электронно-микроскопических исследований (5 на рис. 2). Далее проводились наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе при ускоряющих напряжениях 80–200 кВ. Исследования велись с применением таких методик, как получение светлого и темнопольных изображений, микродифракция от выделенной области.

Исследование структурных особенностей растущих кристаллов проведено на основе анализа картин изгибных экстинкционных контуров [8]. В частности, величина внутреннего искривления решетки кристалла $\theta \approx 1/R$ [1] определялась по расстоянию N между парными контурами (hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) по известной формуле $R = Nd/\lambda$ (соответствующей формулам из [9]), где R — радиус внутреннего изгиба кристаллической решетки, d — межплоскостное расстояние семейства плоскостей, соответствующих контурам, λ — длина волны пучка электронов. Фактически определялась локальная характеристика внутреннего искривления (изгиба решетки вокруг оси, лежащей в плоскости пленки) на участках 0.1–0.01 мкм. Индицирование контуров в большинстве случаев проводилось сопоставлением светлого и темнопольных электронно-микроскопических изображений, полученных от одного и того же участка исследуемого образца [10].

Для нахождения распределения распыляемых веществ по поверхности пленки и соответственно ее состава был использован метод расчета С.А. Векшинского [11]. С использованием этого метода на базе системы авто-

матизации математических расчетов MatLab версии 5.3 были созданы программы, позволяющие оценить распределение веществ по поверхности пленки бинарного состава.

3. Основные экспериментальные результаты и их анализ

3.1. Пленки Cd–Te

Были получены пленки бинарной системы Cd–Te в диапазоне концентраций Te 35–75%; толщина пленок варьировалась от 15 до 60 нм. В результате самопроизвольной кристаллизации (при комнатной температуре, непосредственно после напыления) пленки получились полностью закристаллизованными и представляли собой поликристаллический теллур (гексагональной структуры), размер зерен варьировался от 0.1 до 0.5 мкм.

Картинки изгибных экстинкционных контуров на изображениях зерен кристаллов теллура указывают на преимущественное искривление плоскостей кристаллической решетки вокруг осей, лежащих в плоскости пленки. Зерна достаточно дефектны, особенно в толстой части пленки, их кристаллографические ориентировки имеют видимые различия (разный дифракционный контраст, см. рис. 3). Зерен с картинками контуров, наиболее пригодных и использованных для измерения искривления немного (до 10% от общего числа кристаллитов).

Численный анализ искривления решетки кристаллитов показал, что его величина изменяется от 20 до 200 град/мкм в зависимости от толщины пленки в месте образования кристаллита. Основываясь на подобных результатах наших предыдущих работ (где для кристаллов и зерен более крупного размера это установлено однозначно), мы можем говорить как о наиболее вероятной ситуации о наличии в зернах именно внутреннего искривления кристаллической решетки, а не искривления зерна как целого. Это же относится и к последующим разделам статьи. Уменьшение толщины пленки в 3 раза влечет увеличение внутреннего искривления решетки зерна практически на порядок. При этом зависимость не линейна, одна из возможных аппроксимаций представлена на графике (рис. 3). Там же приведены микроснимки участков закристаллизованной пленки, снятые в областях соответствующих толщин.

3.2. Пленки Ge–Te

Бинарные пленки переменного состава Ge–Te (50–80 ат% Ge) были получены в аморфном состоянии. Кристаллизация проводилась электронным пучком, в колонне просвечивающего электронного микроскопа. В области пленки с относительно небольшим содержанием германия (50–60 ат%) под пучком росли крупные (до 5 мкм) монокристаллы теллура ромбической формы. Кристаллы обладали сильной дефектностью и сложной системой изгибных контуров.

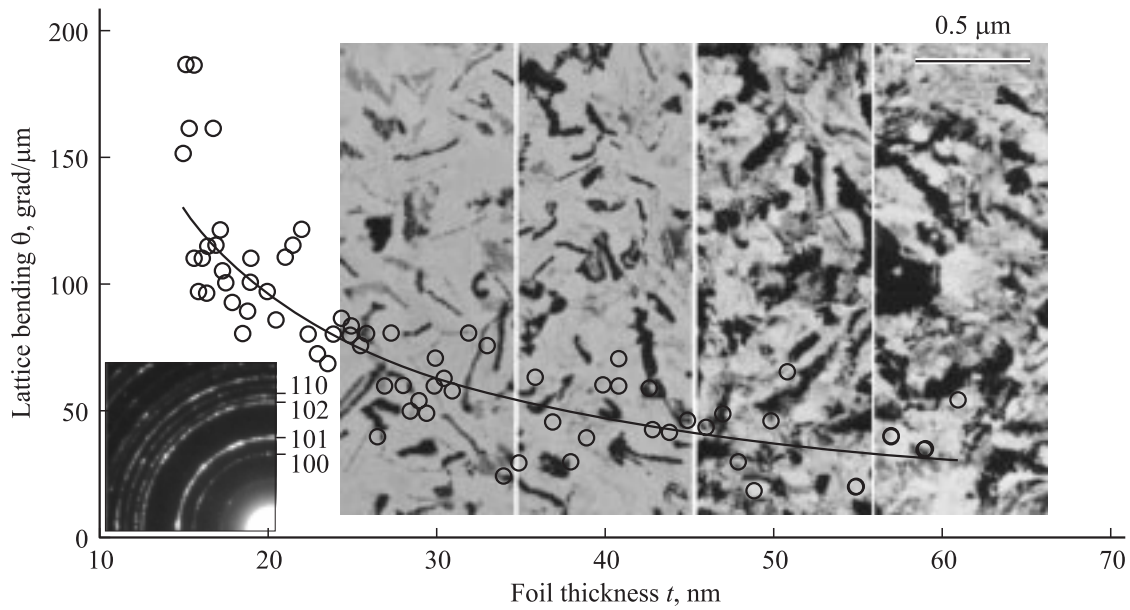


Рис. 3. Микрофотографии участков пленки Cd–Te различной толщины и график зависимости величины внутреннего искривления решетки кристаллов от толщины пленки. На вставке — типичная дифракция и индексы колец.

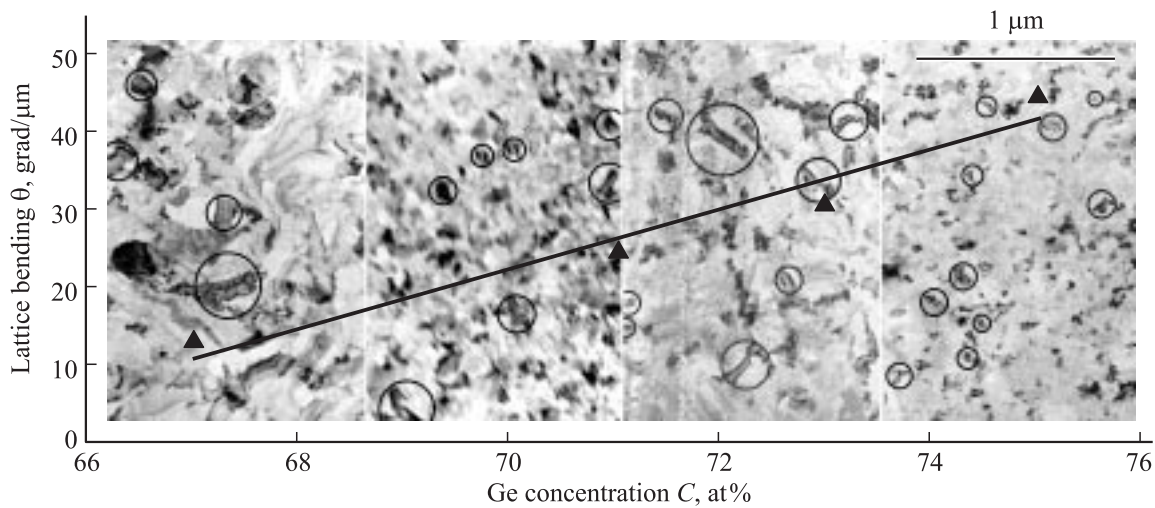


Рис. 4. Микроизображения поликристаллических образований Te в пленке Ge–Te с различной концентрацией германия и график зависимости величины внутреннего искривления решетки зерна от концентрации германия.

Области пленок с большим содержанием Ge кристаллизовались с выделением зерен гексагонального теллура величиной от 0.03 до 0.4 мкм. При анализе заснятых в электронном микроскопе негативов было выделено более 50 зерен, пригодных для измерения величины внутреннего искривления кристаллической решетки (отбирались кристаллы с четко просматриваемыми парами изгибных контуров — выделены кружками на рис. 4). При этом было отмечено, что относительная доля кристаллов, пригодных для изучения методом изгибных контуров, невелика. По-видимому, это связано с сильной общей дефектностью зерен, а также с разбросом ориентации решетки в них.

Для определения внутреннего искривления на негативах были измерены расстояния между наиболее интенсивными парными контурами (соответствующими плоскостями решетки {101}, {110}).

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что концентрация Ge существенно влияет на величину внутреннего искривления решетки зерен поликристаллов, использованных для измерений. В частности, увеличение концентрации германия на 8% (от 67 до 75%) привело к увеличению внутреннего искривления в 4 раза (от 12 до 45 град/мкм, рис. 4). При этом зависимость имеет характер, близкий к линейному.

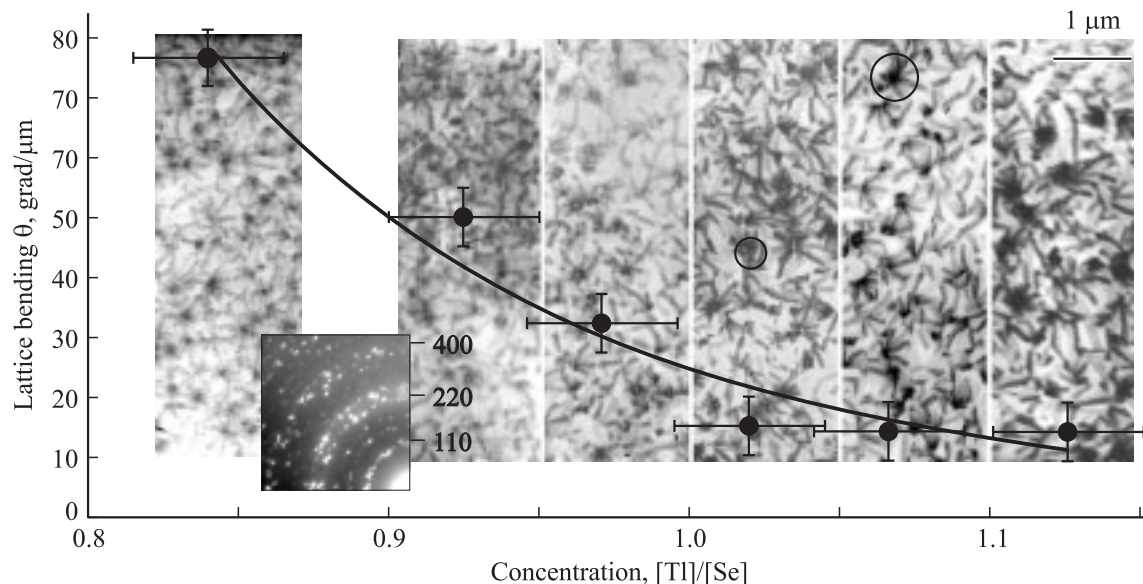


Рис. 5. Микроизображения поликристаллических участков пленки TiSe различного состава и график зависимости величины внутреннего искривления решетки зерна от состава пленки. Кружками отмечены примеры зерен с ориентировкой [001], нормальной к поверхности пленки. На вставке — типичная микродифракция и индексы колец.

3.3. Пленки Ti–Se

Нами были получены пленки переменного состава Ti–Se с содержанием Ti от 30 до 70 ат%. Области пленок с максимальным содержанием Ti оказались наиболее подвержены кристаллизации, кристаллизация начиналась непосредственно после напыления пленок с выделением фазы тетрагонального селенида таллия. В областях с меньшим содержанием Ti кристаллизация происходила медленнее, позволяя исследовать кристаллы *in situ*, выращивая их (со скоростью ~ 1 мкм/с) в аморфной пленке изменением фокусировки пучка электронов непосредственно в колонне электронного микроскопа.

Наблюдались кристаллы различных морфологий — фрактальные структуры, мелкозернистая поликристаллическая структура (размер зерна 0.3–0.8 мкм) и сферолитоподобные структуры. Преобладающими ориентировками явились [001] (см. рис. 5), [010], [111]. Поскольку данная работа посвящена изучению искривлений решетки в поликристаллических структурах, далее речь пойдет только о них. Поликристаллические образования в конденсатах Ti–Se гораздо менее дефектны по сравнению с пленками Ge–Te и Cd–Te. Картины изгибных экстинкционных контуров и сами контуры — более четкие, нередко наблюдаются зонно-осевые картины пересекающихся изгибных контуров. Количество зерен с картинками контуров, подходящими для исследований, велико — измерения проводились почти в каждом зерне, так как они представляли собой практически идеальные монокристаллы. Этому способствовали относительная близость ориентаций зерен, а также большие (чем в других описанных здесь пленках) размеры кристаллитов.

Методом изгибных экстинкционных контуров (по наиболее ярким контурам) в образовавшейся при старении пленки поликристаллической структуре выявлено внутреннее искривление, достигающее 80 град/мкм. Обнаружено сильное влияние состава исследуемой пленки на величину внутреннего искривления решетки зерна, представленное в виде кривой и микрофотографий на рис. 5. Хотелось бы также отметить, что приведенная аппроксимация не единственно возможная: например, в областях справа и слева от состава $[\text{Ti}]/[\text{Se}] = 1$ зависимость может быть аппроксимирована прямыми, причем темп роста искривления при изменении данного состава в этом случае изменяется в 4 раза. В любом случае результаты однозначно свидетельствуют: увеличение содержания селена в пленке в данном диапазоне составов ведет к увеличению внутреннего искривления решетки зерен TiSe.

4. Заключение

Проведенное электронно-микроскопическое исследование поликристаллических образований в тонких аморфных пленках на основе некоторых халькогенидов приводит к следующим выводам.

1) Методика изгибных контуров позволяет определять величину внутреннего искривления решетки в поликристаллической пленке, даже при размерах зерен в доли микрометров.

2) В зернах поликристаллов Te, TiSe, растущих в тонких аморфных пленках бинарных систем Cd–Te, Ge–Te, Ti–Se, методом изгибных экстинкционных контуров обнаружен внутренний изгиб кристаллической решетки, достигающий значений в 200 град/мкм (пленка Cd–Te).

3) Как и в крупных зернах и кристаллах, исследованных ранее, в мелкокристаллических конденсатах толщина и состав пленки существенно влияют на величину внутреннего изгиба плоскостей кристаллической решетки. При этом полученные экспериментальные зависимости качественно близки к аналогичным зависимостям, полученным при исследовании крупнозернистых пленок [12] и изолированных кристаллов в аморфном окружении.

4) Влияние состава выявлено нами в пленках Pb-Te и Ge-Te . В пленках Ge-Te увеличение процентного содержания Ge на $\sim 10\%$ влечет за собой увеличение внутреннего искривления решетки зерен теллура в 4 раза. В конденсатах Pb-Te увеличение содержания Se на несколько меньшую величину приводит к увеличению внутреннего искривления решетки кристаллов PbSe более чем в 7 раз. Похожая картина влияния состава исходной аморфной пленки на величину внутреннего изгиба решетки наблюдалась ранее для отдельно растущих кристаллитов, например, Se в тонких конденсатах бинарной системы Se-Te [7].

5) В конденсатах Cd-Te величина искривления решетки в зерне поликристаллов увеличивается практически на порядок при уменьшении толщины пленки в 3 раза, при этом полученная зависимость нелинейна — в областях пленки меньшей толщины изгиб решетки значительно возрастает. Последняя зависимость понятна из тех соображений, что в тонких пленках достижимы большие степени упругого изгиба, чем в толстых.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (Урал № 04-02-96072) и INTAS (№ 00-100).

Список литературы

- [1] В.Ю. Колосов. Автореф. канд. дис. (Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 1982).
- [2] I.E. Bolotov, V.Yu. Kolosov, A.V. Kozhin. *Phys. Status Solidi A*, **72**, 645 (1982).
- [3] V.Yu. Kolosov, A.R. Tholen. *Acta Mater.*, **48**, 1829 (2000).
- [4] В.Ю. Колосов. *Тез. докл. 7 Всес. конф. по росту кристаллов* (М., ИК АН СССР, 1988) т. 1, с. 13.
- [5] V.Yu. Kolosov, L.M. Veretennikov, A.A. Kuzmin, V.A. Mamaev. *ICEM-13* (Paris, 1994) v. 2A, p. 397.
- [6] V.Yu. Kolosov, L.M. Veretennikov, N.V. Volhina. *Proc. 14th Int. Congress on Electron Microscopy* (Cancun, Mexico, 1998) v. 2, p. 325.
- [7] V.Yu. Kolosov, A.R. Tholen, L.M. Veretennikov. *Final Programme and Proceedings, Scandem 2001. Scandinavian Society for Electron Microscopy* (Stockholm, 2001) p. 94.
- [8] И. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли. М. Уэлен. *Электронная микроскопия тонких кристаллов* (М., Мир, 1968).
- [9] Л.М. Утевский. *Дифракционная электронная микроскопия в металловедении* (М., Металлургия, 1973) с. 188.
- [10] D.B. Willams, C.B. Carter. *Transmission electron microscopy, III Imaging* (N. Y., Plenum Press, 1996).
- [11] С.А. Векшинский. *Новый метод металлографического исследования сплавов* (М., ОГИЗ, 1944).

- [12] В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников, К.Л. Швамм. *Поверхность*, № 1, 95 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Electron microscopy study of chalcogenide-based polycrystalline films: thickness and composition influence on the internal lattice bending

V.Yu. Kolosov, L.M. Veretennikov, Yu.B. Startseva, C.L. Schwamm

Urals State University of Economics,
620219 Ekaterinburg, Russia

Abstract Using transmission electron microscopy, the microstructure of grains in a polycrystalline structure that was formed in amorphous thin films of Ge-Te , Pb-Te , Cd-Te systems is studied. The strong internal lattice (up to $200^\circ/\mu\text{m}$) bending is observed in grains using the bend contour technique.