

# ТЕРМОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ $Ge_{0,4}S_{0,6}$ ТА ОДЕРЖАННЯ НА ЇХ ОСНОВІ ТОНКОПЛІВКОВИХ ГРАДІЄНТНИХ СТРУКТУР

<sup>1</sup>Лада А.В., <sup>1</sup>Крафчик С.С., <sup>1</sup>Лоя В.Ю., <sup>1</sup>Пуга П.П.,  
<sup>2</sup>Юркович Н.В., <sup>2</sup>Пуга Г.Д.

<sup>1</sup>-Інститут електронної фізики Національної академії наук України  
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88016

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46

Термографічним методом аналізу досліджені системи  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  - модифікатори (Pb, Al, Bi і Te). Показано, що при їх нагріванні із швидкістю  $5^\circ/\text{хв}$  проходить взаємодія модифікаторів із сплавом  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  з утворенням нових сполук або сплавів  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ -модифікатори. Розроблені технологічні умови одержання неоднорідних градієнтних тонкоплівкових структур, досліджено морфологію їх росту та деякі фізичні властивості.

На сучасному етапі розвитку тонкоплівкової технології особливо актуальним є одержання тонкоплівкових структур з наперед заданими властивостями. Одним із ефективних методів створення таких матеріалів є введення модифікаторів. Відомо [1], що кероване введення модифікаторів в кристалічні та склоподібні матеріали на протязі останнього часу активно використовується для вирішення багатьох актуальних завдань сучасної техніки. Саме ця обставина стимулює пошук модифікаторів, ефективно впливаючих на фізичні властивості халькогенідних матеріалів, вивчення взаємодії модифікаторів з матрицею і т.д. В зв'язку з цим, в даній роботі досліджена можливість взаємодії між сплавом  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  (матриця) та модифікаторами різної природи (свинець, алюміній, вісмут і телур) та їх вплив на технологічні умови одержання неоднорідних градієнтних структур.

Відомо [2,3], що область склування в бінарній системі Ge – S залежить від складу і при його наближенні до складів  $GeS_2$ ,  $GeS$  можливість склоутворення обмежується. Крім того, область склування в системі Ge – S суттєво залежить від режиму охолодження розплаву, причому різниця в жорсткості гартування визначає не тільки положення границі області склування, але і можливість одержання скла взагалі. Тому, для досліджень нами

був вибраний сплав складу  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ , який згідно діаграми стану [4] знаходиться на межі кристалічної і склоподібної фаз. Передбачалося, що використання сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  в залежності від умов синтезу, термічної обробки одержаного сплаву, введення модифікаторів різної природи дасть можливість одержання сплаву з різним фазовим складом.

Синтез сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  проводили в евакуйованих до залишкового тиску  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Па кварцових ампулах сплавленням розрахованих кількостей германію марки ГПЗ-1 та сірки марки ОСЧ 16-5, додатково очищеної від неорганічних та органічних домішок (бітумів) по розробленій нами методиці [5]. Спочатку, проводили попередній синтез в полум'ї киснево-газового пальника, а потім в горизонтальній електропечі при постійному пермішуванні шихти. Після закінчення синтезу розплави гомогенізували на протязі 48 годин при температурі 973 К, а потім охолоджували в режимі виключеної печі, на повітрі та в холодній воді.

Термографічні дослідження проводились на дериватографі системи Паулік-Ерделі-Паулік (МОН) в інтервалі температур від кімнатної до 1273 К в три етапи: первинне нагрівання суміші сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  з модифікатором із швидкістю  $5^\circ/\text{хв}$ ; охолодження одержаного сплаву із швидкістю  $\sim 4-6^\circ/\text{хв}$  і повторне нагрі

вання із швидкістю 5 °/хв. Досліджувались наступні суміші :  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  +9,6 мас.% Pb;  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  +3,8 мас.% Al;  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  +14 мас.% Bi;  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  +27 мас.% Te. Злиток сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  розтирався до порошку, потім до однакової для всіх сумішей на-

важки сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  (0,75г.) добавляли розраховані кількості модифікаторів (Pb, Al, Bi і Te ), після чого суміш ретельно перемішували і поміщали в кварцові судинки Степанова, які евакуйовувались до залишкового тиску  $1,5 \cdot 10^3$  Па.

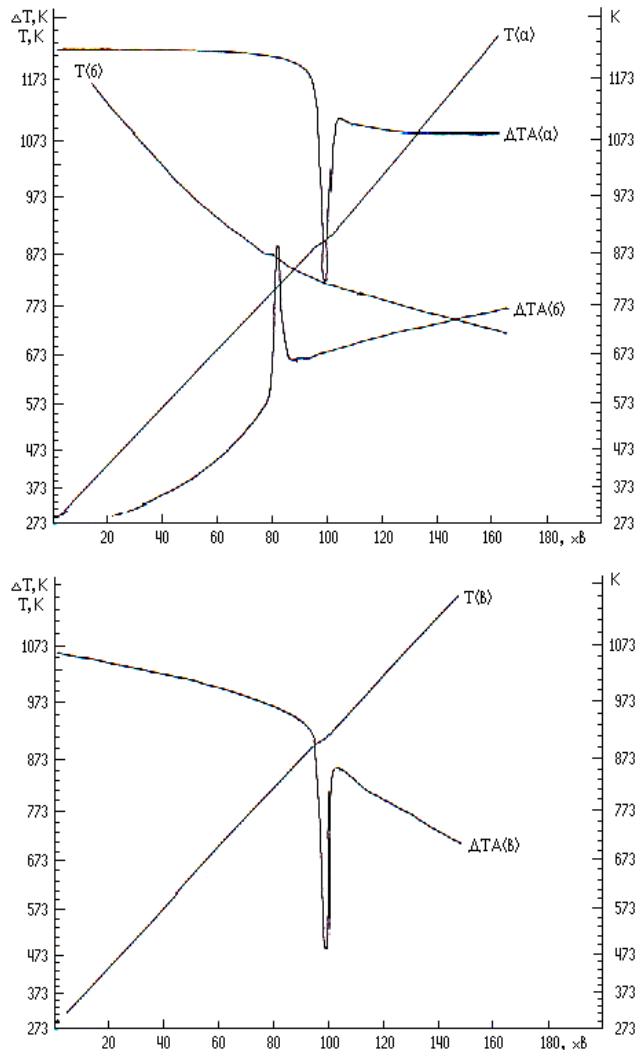


Рис.1. Термограми сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$

На рис.1 приведені криві нагрівання (Т) і диференціально-термічного аналізу (ДТА) сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  при первинному нагріванні (а), охолодженні (б) і повторному нагріванні (в). Як видно з рис.1 (а і в), при первинному і повторному нагріванні сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  спостерігаються ендотермічні ефекти (піки) плавлення сплаву в інтервалі 872-885 К, а при охолодженні (рис.1б) - екзотермічний ефект

кристалізації в інтервалі 855-853 К, що свідчить про те, що синтезований і термічно оброблений по приведеній вище методиці сплав  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  є кристалічним.

На рис.2 приведені криві нагрівання (Т) і диференціально термічного аналізу (ДТА) суміші сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  і свинцю при первинному нагріванні (а), охолодженні (б) і повторному нагріванні (в) одержаного сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ -Pb.

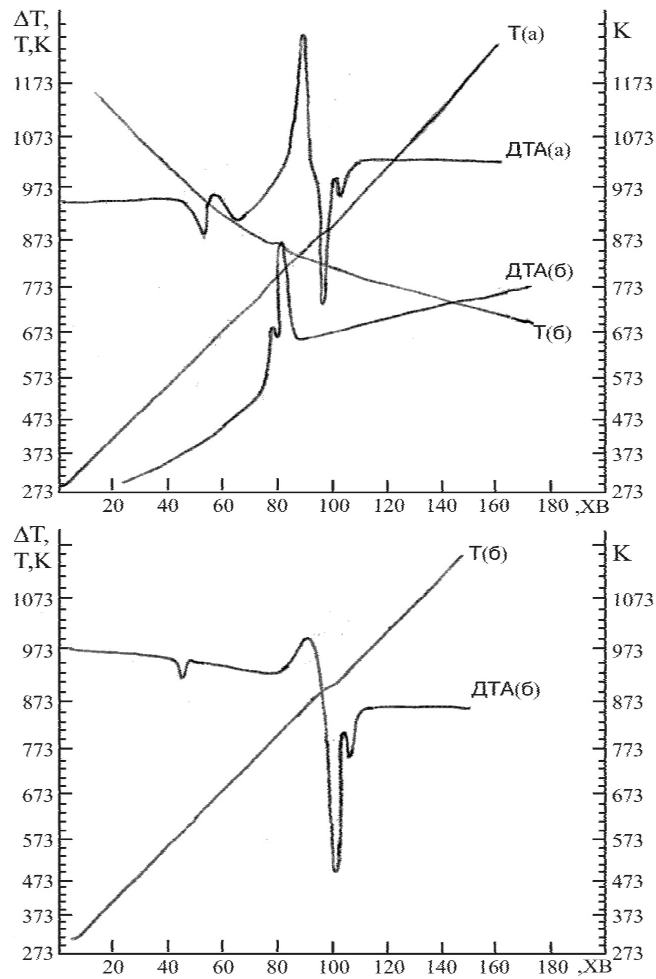


Рис.2 Термограми сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$

Як видно з рис. 2а, крива ДТА має досить складний характер. На термограмі нагрівання суміші  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$  спочатку в області 600,4-610К ( $T_{пл}$  свинцю = 600,4 К) спостерігається ендотермічний ефект плавлення свинцю, потім в області 760-855 К — екзотермічний ефект, пов'язаний з екзотермічною взаємодією сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  із свинцем і, накінець, в області 880-910 К спостерігаються два ендотермічні ефекти плавлення одержаної суміші сплавів  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$ . Слід відмітити, що інтервал плавлення суміші сплавів збільшився з 13 К для сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  до 30 К для утвореної суміші сплавів, що також свідчить про взаємодію сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  із свинцем.

На кривій ДТА (рис.2б) при охолодженні утвореної суміші сплавів  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$  в області 860-847 К спостерігаються два характерних для кристалізації

екзотермічні ефекти, причому інтервал кристалізації збільшився з 2 К для сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  до 13 К для суміші сплавів.

На кривій ДТА повторного нагрівання утвореної суміші сплавів (рис.2в) спостерігається ендотермічний ефект плавлення свинцю, менший по величині, ніж для вихідної суміші  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$  (рис. 2а), що свідчить про те, що при даних температурно-часових параметрах нагрівання ( $5^\circ/хв$ ) взаємодія свинцю із сплавом  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  проходить не повністю. В області 760-855 К спостерігається невеликий екзотермічний ефект повторної взаємодії сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  із свинцем, а в області 880-910 К — два ендотермічні ефекти плавлення, температура одного з яких (873 К) відповідає  $T_{пл}$  сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ , а температура другого - рівна 893 К.

Згідно діаграми стану [4] в системі  $PbS-GeS_2$  існують дві сполуки —  $Pb_2GeS_4$ ,

яка плавиться конгруентно при 893 К і  $PbGeS_3$ , яка плавиться інконгруентно. Одержані нами результати термографічного дослідження системи  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$  показують на те, що в ході нагрівання в цій системі проходить, очевидно, утворення сполуки  $Pb_2GeS_4$ .

Аналіз термограм систем  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ - (Al, Bi і Te) показує, що при проведенні в ході термографічних досліджень циклів нагрівання-охолодження-повторне нагрівання на термограмах спостерігаються теплові ефекти, аналогічні, як в системі  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$ , тобто: при первинному нагріванні суміші  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  — модифікатор спочатку проходить плавлення модифікатора (крім алюмінію), потім взаємодія модифікатора із сплавом  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і плавлення утвореної суміші сплавів  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ -модифікатор; при охолодженні утвореної суміші сплавів спостерігається кристалізація системи (один або два ефекти), а при повторному нагріванні - плавлення суміші сплавів. Значення температур і їх інтервалів для процесів взаємодії, плавлення і кристалізації досліджених систем приведені в таблиці 1.

Слід відмітити, що в системі  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Al$  при термографічному дослідженні, як і у випадку системи  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$ , внаслідок взаємодії між сплавом  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і алюмінієм проходить утворення сполуки  $Ge_{0,4}S_{0,6}-Al$ , про що свідчить наявність на термограмах первинного і вторинного нагрівання двох ендотермічних ефектів плавлення, а на термограмі охолодження — двох екзотермічних ефектів кристалізації. Ідентифікувати утворену сполуку поки не вдалося. В системах  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  - (Bi і Te) утворення нових сполук внаслідок взаємодії сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  із модифікатором термографічним методом не спостерігається.

На основі результатів взаємодії сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  та модифікаторів (Pb, Al, Bi і Te) розроблені технологічні умови їх одержання в виді неоднорідних градієнтних тонкоплівкових структур. Досліджено вплив модифікаторів різної природи (свинець, алюміній вісмут та телур) на технологічні умови одержання неоднорідних

тонкоплівкових структур на основі сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ . Для одержання градієнтних плівок на основі матриці  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і модифікаторів (Pb, Al, Bi, і Te) використовувався модернізований метод Векшинського (термічне випаровування в вакуумі  $3 \cdot 10^{-4}$  Па.) із двох незалежних ексцентрично розміщених випаровувачів. Матричний сплав  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  завантажували в дифузійну комірку Кнудсена, виготовлену в виді паралелепіпеда із фольги молібдена і ефузійними отворами для випаровування. Такий тип випаровувача забезпечує рівномірний об'ємний прогрів маси завантаженої речовини для випаровування, високу стабільність швидкості росту плівки, оптичну якість поверхні конденсату, виключає викид мікрочастинок на підкладку і виконує функцію нескінченної кількості центрів точкових випаровувачів Створення атомарних пучків легуючої компоненти проходить шляхом випаровування її з додаткових випаровувачів. Найбільш доцільно для випаровування Al використовувати вольфрамову спіраль, яка добре змочується розплавом Al і дозволяє розмістити такий випаровувач в молекулярному потоці матричного елемента. Для випаровування Bi слід використовувати клиновидні човники з танталу, для Pb і Te- конусоподібні тиглі з нікельової фольги і гафнію відповідно з тілесним кутом розпилення  $\pi/2$  радіан. Ексцентричне розміщення випаровувачів в камері установки напилення в поєднанні з планетарним обертанням підкладки дає можливість одержувати плівки з відхиленням від неоднорідності по поверхні та товщині не більше 0,1 % на віддалі 180 мм. Формування градієнтної структури проводили шляхом одночасного випаровування сплаву  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  в стаціонарному режимі при температурі випаровувача та легуючої компоненти (Pb, Al, Bi і Te) на 50-100 К вище температури їх плавлення по заданому закону їх розподілу і часу осадження плівки. При цьому утворюється градієнтний шар з заданим розподілом модифікатора по товщині осадженого конденсату, який складав 0,5-2,5 мкм. Осадження конденсатів проводили на скляні та монокристалічні

Таблиця.1. Температури і інтервали температур взаємодії, плавлення і кристалізації

Системи	Температура, К			
	Плавлення модифікаторів	Взаємодія	Плавлення	Кристалізація
$Ge_{0,4}S_{0,6}$			872-885	855-853
$Ge_{0,4}S_{0,6}-Pb$	600.5-610	760-855	880-885 890-910	860-857 855-847
$Ge_{0,4}S_{0,6}-Al$	933-941	718-793	871-888 920-933	843-838 825-805
$Ge_{0,4}S_{0,6}-Bi$	543-553	703-805	853-873	815-805
$Ge_{0,4}S_{0,6}-Te$	721-733	716-781	833-847	783-760

підкладки з кремнію при швидкості конденсації 0,05-0,25 мкм/хв. Скляні підкладки попередньо протравлювали в суміші Комаровського, просушували, а потім, так як і підкладки з монокристалічного кремнію, очищали в вакуумній камері прогрівом при температурі 373-423 К з послідовним іонним травленням в атмосфері аргону. По розробленій методиці одержані неоднорідні градієнтні тонкоплівкові структури, досліджено морфологію їх росту, оптичні, фотоелектричні та інші властивості.

Проведено серію експериментів по одержанню тонких плівок  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  з різним процентним вмістом Te (5,8 і 26,0)мас.% та Al (0,75, 1,55 і 2,4) мас.%. Аналізуючи результати термографічних досліджень по виявленню взаємодії між матрицею  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і модифікаторами (Pb, Al, Bi і Te), та морфології поверхні конденсатів, можливі слідуючі механізми утворення градієнтних структур. При легуванні матриці  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  атомами легкого елемента (Al) характерно утворення конденсату по механізму пар-кристалічна (П-К) фаза, а при введенні більш важких елементів (Bi, Pb і Te) в результаті виділення скритої теплоти кристалізації проходить зміна механізму конденсації по типу пар-рідка фаза-кристалічна фаза (П-Р-К) з коалісценцією. Заміна сірки на телур приводить до розупорядкування каркасу матриці  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  з утворенням при заданих

концентраціях легуючої компоненти твердих розчинів по механізму П-К. Досліджено їх інтерференційні спектри пропускання та відбивання в області прозорості та крайового поглинання з метою визначення дисперсії показника заломлення. Чітка інтерференція в області прозорості для складу  $Ge_{0,4}S_{0,6} + Te$  (26,1 мас.%) дає можливість із урахуванням порядку інтерференційної смуги побудувати дисперсію показника заломлення для цього складу. В області крайового поглинання при цій концентрації Te неспостерігається інтерференція уже при товщині плівки порядку 3 мкм, що дає можливість з достатньою ступенню точності провести аналіз типу оптичних переходів. Із аналізу інтерференційних спектрів  $Ge_{0,4}S_{0,6} + Te$  (5,8 і 26,0) мас.% розрахована дисперсія показника заломлення. Збільшення концентрації Te в матриці  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  приводить до зменшення показника заломлення, що зумовлено розупорядкуванням каркасу кристалічної ґратки матриці  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  і можливою заміною сірки на телур. По мірі збагачення шарів модифікаторами (Pb, Al, Bi і Te) край поглинання зміщується в довгохвильову область.

Таким чином, термографічні дослідження систем  $Ge_{0,4}S_{0,6}$  – модифікатори показали, що при їх нагріванні із швидкістю 5 °/хв. проходить взаємодія модифікаторів із сплавом  $Ge_{0,4}S_{0,6}$ , повнота якої залежить від температурно-часових параме-

трів нагрівання. Внаслідок взаємодії проходить утворення нових сполук або сплавів  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ -модифікатори. На основі цих результатів розроблені технологічні умо-

ви одержання неоднорідних градієнтних тонкоплівкових структур сплаву  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ -модифікатори, досліджено морфологію їх росту та деякі їх фізичні властивості.

### Література

1. Блецкан Д.,И.,Митровций И.М., Ермалович И.Б., Баран Н.П., Химинец В.В. Электрические и оптические свойства стекол  $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$ // Украинский физический журнал, 1985,т. 30, № 4-с.623-634.
2. Cervinka L., Hruby A., Structure and glassforming regions in amorphous  $\text{GeS}_x$ // Amorphous and liquid semiconductors. Proc. V Int. Conf.- Garmisch-Partenkirchen, London,-1974.-V.1-р.431-438.
3. Миголинец И.М., Сичка М.Ю. Стекло

- образование в системе Ge-S-Se // Физика и химия стекла.-1979.-т. 5, №3.-с. 287-290.
4. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Германий-сера. М. Издательство "Наука".-1984.-с. 18-21.
5. Крафчик С.С., Лада А.В., Крикливец Р.Б., Романова Л.Г. Особочистый легированный сульфид мышьяка для оптических покрытий // Наукові праці ІЕФ-96.- Ужгород.-1996. С.32-35.

## THERMOGRAPHIC STUDIES OF DOPED $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ ALLOYS AND PRODUCTION OF GRADIENT STRUCTURES ON THEIR BASIS

<sup>1</sup>A.V. Lada, <sup>1</sup>S. S. Krafchyk, <sup>1</sup>V. Yu. Loya, <sup>1</sup>P.P. Puga,  
<sup>2</sup>N.V. Yurkovych, <sup>2</sup>H.D. Puga

<sup>1</sup> Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Universytetska St. 21, Uzhhorod, 88017

<sup>2</sup> Uzhhorod National University, Pidhirna St. 46, Uzhhorod, 88000

$\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ +modifier (Pb, Al, Bi, Te) systems have been studied by thermographic analysis technique. It has been shown that at heating rate 5 K/min the interaction of the modifiers with the  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  alloy takes place with the production of new compounds or alloys of  $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ +modifier type. New technological conditions of production of heterogeneous gradient thin-film structures have been developed, the morphology of their growth and some physical properties have been studied.