

**М. М. Колендовский, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь,  
Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. Л. Самсоник, Р. В. Сухов\***

## **ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК ВИСМУТА НА ГЕРМАНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ**

Исследованы механизм конденсации в пленочной системе Bi—Ge и изменение электрического сопротивления в слоистой пленочной системе Ge—Bi—Ge в ходе циклов нагрев—охлаждение. Определены величина переохлаждения при кристаллизации висмута в контакте с аморфным и поликристаллическим германием — 94 К и угол смачивания в островковых пленках висмута на аморфной германиевой подложке — 68°. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися данными по обобщенной зависимости величины переохлаждения от угла смачивания для других контактных систем.

### *Введение*

Знание степени переохлаждения при кристаллизации металлов и сплавов необходимо как для развития фундаментальных представлений о зародышеобразовании при фазовых переходах жидкость—кристалл, так и для решения прикладных задач по улучшению свойств дисперсных и аморфных материалов, характеристики которых зависят от процессов кристаллизации. Ранее для определения переохлаждения был разработан метод, основанный на исследовании зависимости микроструктуры островковых вакуумных конденсатов от температуры подложки при конденсации [1]. Эта методика весьма эффективна для изучения переохлаждения при кристаллизации металлов на нейтральных, как правило, аморфных подложках, то есть когда угол смачивания  $\theta$  больше 90°. Если в контактной системе имеет место сильное взаимодействие компонентов ( $\theta < 90^\circ$ ), то определение границы смены механизма конденсации затруднено из-за незначительных различий в морфологической структуре конденсата. Кроме того, данный метод весьма чувствителен к вакуумным условиям препарирования пленок [2].

В работе [3] для определения степени переохлаждения при кристаллизации в бинарной системе Al—Bi, компоненты которой образуют фазовую диаграмму эвтектического типа, предложен новый метод, основанный на использовании слоистых пленочных систем Al—Bi—Al, в которых тонкая пленка более легкоплавкого компонента (Bi) находится между двумя толстыми пленками более тугоплавкого (Al). Такие системы

---

\* М. М. Колендовский — младший научный сотрудник, Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина; С. И. Богатыренко — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же; А. П. Крышталь — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же; Н. Т. Гладких — доктор физико-математических наук, профессор, там же; С. В. Дукаров — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, там же; А. Л. Самсоник — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же; Р. В. Сухов — младший научный сотрудник, там же.

© М. М. Колендовский, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь, Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. Л. Самсоник, Р. В. Сухов, 2007

получают в процессе последовательной конденсации компонентов в вакууме, что позволяет избежать влияния различного рода газовых и твердых нерастворимых примесей на переохлаждение, а единственной твердой примесью, которая и определяет его величину при кристаллизации, является пленка более тугоплавкого компонента, выполняющая роль матрицы. Измерение электросопротивления в системе Al—Bi—Al в процессе нагрева и охлаждения позволило надежно и воспроизводимо регистрировать температуры плавления и кристаллизации эвтектики на основе более легкоплавкого компонента. Представлялось целесообразным исследование возможностей указанного метода применительно к другим системам.

### ***Объекты и методика эксперимента***

В качестве объектов исследования использовали конденсированные в вакууме пленки висмута на поверхности или между толстыми пленками германия. Такой выбор обусловлен тем, что указанные компоненты образуют фазовую диаграмму эвтектического типа, характеризующуюся практически полным отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии при неограниченной растворимости в жидком. Кроме того, такие системы широко применяются в микро- и нанoeлектронике.

Образцы для исследований препарировали термическим испарением компонентов в вакууме по методикам, подробно описанным в работах [1, 3]. Пленки висмута на аморфной германиевой подложке конденсировали в вакуумной установке с безмасляной системой откачки с рабочим давлением остаточных газов  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  Па. Метод определения с помощью измерения электросопротивления степени переохлаждения при кристаллизации в слоистых пленочных системах, как показали выполненные в работе [3] исследования, слабо чувствителен к вакуумным условиям, поэтому препарирование слоистых систем Ge—Bi—Ge и измерения их электрического сопротивления проводили в стандартной вакуумной установке ВУП-5М с рабочим давлением  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Па. Толщины пленок контролировали в процессе их конденсации кварцевым датчиком с резонансной частотой 4,7 МГц.

Структуру и морфологию пленок исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

### ***Результаты и их обсуждение***

#### ***1. Система Bi—Ge***

Электронно-микроскопическое изображение частиц Bi, сконденсированных при различных температурах на германиевой подложке, приведено на рис. 1. Из рис. 1, а видно, что при температуре подложки 434 К пленка висмута имеет поликристаллическую структуру, являющуюся результатом конденсации по механизму пар—кристалл. При температуре подложки 473 К происходит конденсация по механизму пар—жидкость (рис. 1, в). Граница смены механизма конденсации показана на рис. 1, б, где отчетливо видно наличие частиц сформировавшихся по механизмам пар—кристалл и пар—жидкость. Таким образом, положение этой границы соответствует температуре смены механизма конденсации или температу-

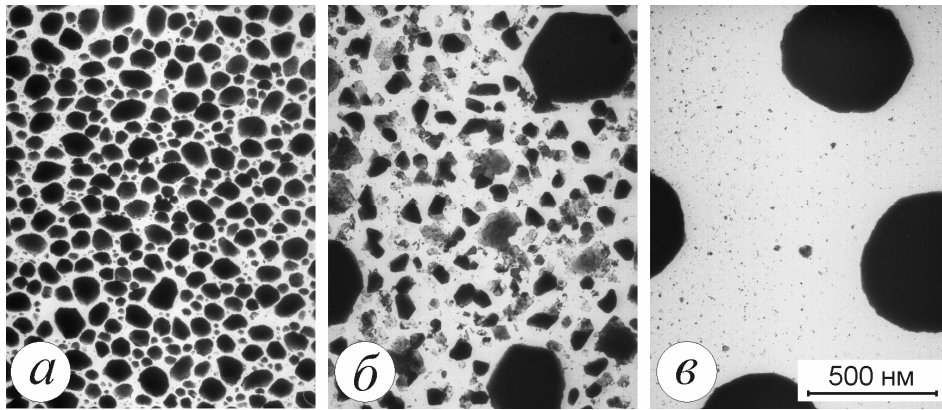


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пленок Bi, конденсированных на германиевой подложке при температуре 434 (а), 451 (б) и 473 К (в)

Fig. 1. Electron-microscopy images of Bi films on Ge substrate at different temperatures 434 (a), 451 (b) and 473 K (c)

ре кристаллизации  $T_g$  переохлажденной фазы на основе висмута в контакте с пленкой германия. Эта температура составляет 451 К. Для сопоставления с литературными данными более удобной является величина переохлаждения при кристаллизации  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_s - T_g$ ,  $T_s$  — температура плавления для макроскопических образцов), равная 92 К.

Электронно- и рентгенографические исследования пленок германия указывают на ее аморфную структуру (рис. 2, а), что согласуется с данными работы [4]. Таким образом, полученное значение степени переохлаждения частиц висмута соответствует случаю висмут—аморфный германий.

Известно, что температура кристаллизации островков зависит от характера взаимодействия их с подложкой, мерой которого в первом приближении является краевой угол смачивания. Поэтому одновременно с изучением микроструктуры пленок проводили измерения краевых углов смачивания с помощью ранее разработанных методов свертки и наклон-

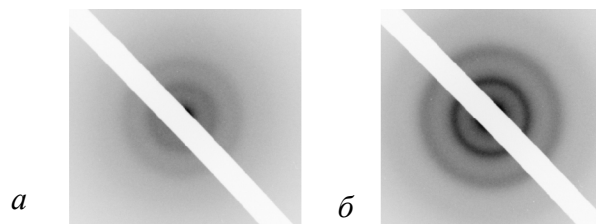


Рис. 2. Микродифракция пленок германия непосредственно после препарирования (а) и после отжига при температуре 610 К в течение 15 ч (б)

Fig. 2. Microdiffraction of Ge films directly after preparation (a) and after annealing at 610 K during 15 h (b)

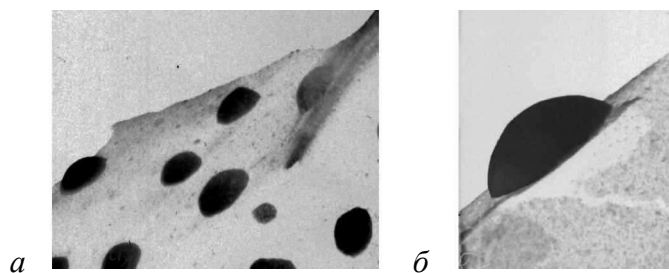


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение островкового конденсата (*a*,  $\times 20\,000$ ) и отдельного островка висмута (*б*,  $\times 40\,000$ ) на наклонных участках пленки германия

Fig. 3. Electron-microscopy images of island film (*a*,  $\times 20\,000$ ) and single Bi particle (*б*,  $\times 40\,000$ ) on tilted regions of Ge film

ного наблюдения [5]. По электронно-микроскопическим изображениям профилей капель Bi на Ge подложке при температуре 473 К определена величина угла смачивания  $\theta = 68^\circ$  (рис. 3).

## 2. Система Ge—Bi—Ge

Изучение электрического сопротивления слоистой пленочной системы Ge—Bi—Ge в последовательных циклах нагрев—охлаждение показало, что по сравнению с первыми циклами, проведенными непосредственно после препарирования образцов, изменение электросопротивления с температурой приобретает значительные количественные и качественные отличия (рис. 4 и 5). Видно (рис. 4), что изменение сопротивления при первом цикле нагрева несколько выше температуры плавления висмута что характерно для полупроводниковых материалов и никаких эффектов, вызванных фазовым переходом плавление—кристаллизация в данной системе, кроме гистерезиса, вероятно, обусловленного кристаллизацией, не выявляется. После второго и третьего циклов наблюдаются изломы на температурной зависимости сопротивления при нагреве и охлаждении, которые, вероятно, соответствуют температуре плавления и кристаллизации эвтектики на основе висмута. При этом сопротивление при комнатной температуре после трех циклов уменьшается почти на порядок.

При последующих циклах нагрев—охлаждение, как видно из рис. 5, характер изменения электросопротивления в зависимости от температуры качественно резко меняется. Так, при повышении температуры примерно до 520 К сопротивление плавно понижается. При дальнейшем увеличении температуры рост сопротивления ускоряется и при приближении к температуре плавления эвтектики на основе висмута оно резко падает подобно электросопротивлению чистого висмута. Это объясняется тем, что при приближении к температуре плавления эвтектики растворимость компонентов возрастает в соответствии с их фазовой диаграммой и при достижении эвтектической температуры происходит образование эвтектического сплава, что и приводит к заметному изменению общего электро-

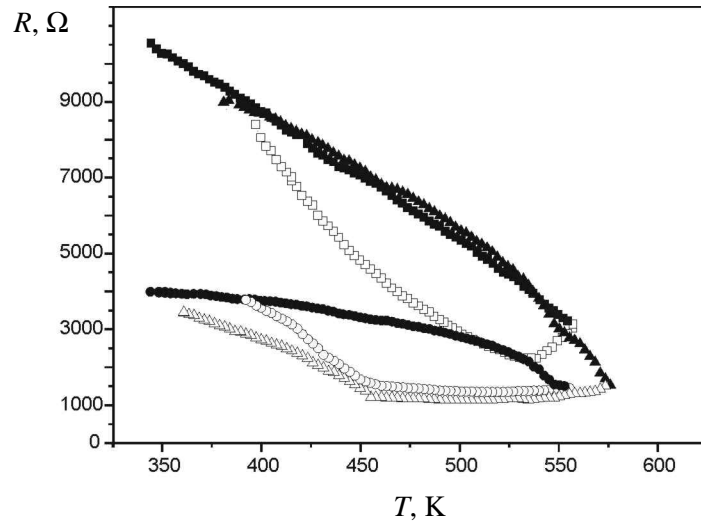


Рис. 4. Изменение электрического сопротивления слоистой пленочной системы Ge—Bi—Ge при первых трех циклах нагрев (■ — 1, ▲ — 2, ● — 3) — охлаждение (□ — 1, Δ — 2, ○ — 3)

Fig. 4. Variation of the electrical resistance of Ge—Bi—Ge layered film system during initial three heat cycles (■ — 1, ▲ — 2, ● — 3) and cooling (□ — 1, Δ — 2, ○ — 3)

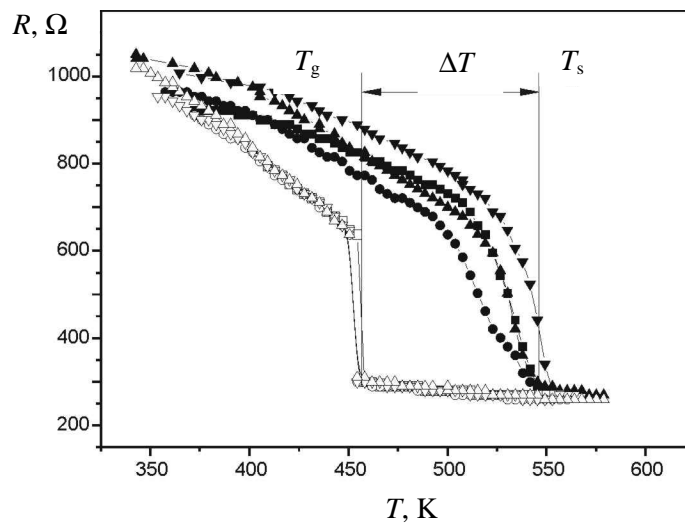


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления слоистой пленочной системы Ge—Bi—Ge от температуры в циклах нагрев (▲ — 5, ▼ — 6, ● — 7, ■ — 8) — охлаждение (Δ — 5, ∇ — 6, ○ — 7, □ — 8)

Fig. 5. Dependence of electrical resistance of Ge—Bi—Ge layered film system versus temperature at heating cycles (▲ — 5, ▼ — 6, ● — 7, ■ — 8) and cooling (Δ — 5, ∇ — 6, ○ — 7, □ — 8)

сопротивления слоистой пленочной системы. Дальнейшее изменение сопротивления подтверждает такую трактовку и указывает на то, что основные процессы формирования сплава уже после 5-го цикла практически завершились по всей толщине слоистой системы.

При охлаждении сопротивление возрастает и по достижении температуры около 465 К происходит обусловленное кристаллизацией переохлажденного эвтектического расплава скачкообразное увеличение электросопротивления почти в 3 раза. В дальнейшем при каждом последующем цикле нагрев—охлаждение качественный характер изменения сопротивления сохраняется и температура кристаллизации не меняется. Наблюдаемый температурный гистерезис плавление—кристаллизация дает величину переохлаждения при кристаллизации в исследуемой системе  $\Delta T = T_s - T_g = 94$  К.

Рентгенографические исследования исследуемой системы после циклов нагрев—охлаждение показывают (рис. 6), что пленки германия имеют поликристаллическую структуру. Оценки области когерентного рассеяния по уширению линии (111) Ge дают значения  $\sim 30$  нм. В то же время, как уже было показано, непосредственно после приготовления слоистой пленочной системы пленки германия являлись аморфными. Кристаллизация таких пленок происходит, как известно [4], при температурах выше 700 К. Следовательно, нагрев до температур  $\sim 600$  К, которые исследовались в данной работе, не должен приводить к кристаллизации пленок германия. Так, длительный отжиг чистых германиевых пленок на протяжении 15 ч при температуре  $\sim 610$  К инициирует лишь частичную их кристаллизацию (рис. 2, б). Видно, что размер зерна таких пленок существенно меньше, чем наблюдаемый рентгенографически для

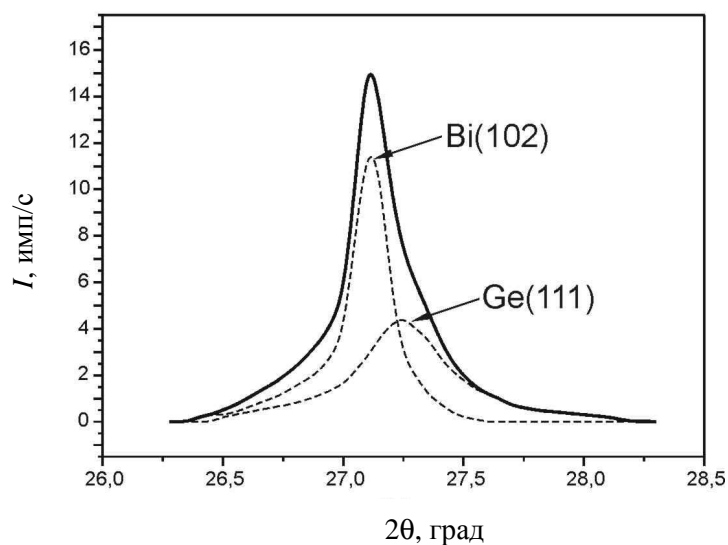


Рис. 6. Дифрактограмма слоистой пленочной системы Ge—Bi—Ge после термической обработки

Fig. 6. X-Ray diffraction of Ge—Bi—Ge layered film system after thermal processing

слоистых пленочных систем. Следовательно, кристаллизация германия в слоистой пленочной системе при температурах менее 600 К, вероятно, обусловлена процессами плавления и кристаллизации эвтектики на основе висмута в циклах нагрев—охлаждение. Поликристаллическая структура германия способствует диффузии висмута по границам зерен по всей толщине слоистой системы. Этим, очевидно, и объясняется характер температурной зависимости сопротивления, подобный таковому для системы Al—Bi—Al, после многих циклов нагрев—охлаждение. Детально процессы в системе пленка висмута между поликристаллическими пленками германия не обсуждаются, поскольку они рассмотрены в работе [3] для системы Al—Bi—Al, имеющей такую же фазовую диаграмму.

### **Выводы**

В результате проведенных исследований установлена степень переохлаждения при кристаллизации частиц висмута в контакте с аморфными и поликристаллическими пленками германия, которая составляет около 94 К. Определен угол смачивания жидкими частицами висмута аморфных пленок германия, равный 68°. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися данными по обобщенной зависимости величины переохлаждения от угла смачивания для других контактных систем [1]. Показана эффективность использования слоистых пленочных систем для определения предельных переохлаждений в системах эвтектического типа.

РЕЗЮМЕ. Досліджено механізм конденсації в плівковій системі Bi—Ge і зміна електричного опору в шаруватій плівковій системі Ge—Bi—Ge у ході циклів нагрівання—охладження. Визначено ступінь переохолодження при кристалізації вісмуту в контакті з аморфним і полікристалічним германієм — 94 К і кут змочування в острівцевих плівках вісмуту на аморфній германієвій підкладці — 68°. Отримані результати добре узгоджуються з наявними даними по узагальненій залежності величини переохолодження від кута змочування для інших контактних систем.

1. Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // Zeitschrift für Metallkunde. — 1996. — No. 3. — P. 233—239.
2. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И. и др. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — № 5. — С. 196—211.
3. Bogatyrenko S. I., Voznyi A. V., Gladkikh N. T., Kryshtal A. P. Supercooling upon crystallization in layered Al—Bi—Al film system // The Physics of Metals and Metallography. — 2004. — 97, No. 3. — P. 273—281.
4. Палатник Л. С., Папиров И. И. Ориентированная кристаллография. — М.: Металлургия, 1964. — 408 с.

5. Гладких Н. Т., Чижевский С. П., Ларин В. И. и др. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1985. — № 11. — С. 124—131.

Поступила 12.10.07

**Kolendovskiy M. M., Bogatyrenko S. I., Kryshtal O. P.,  
Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Samsonik O. L., Sukhov R. V.**

**Supercooling upon crystallization of Bi films on Ge  
substrate**

The condensation mechanism of Bi—Ge film system and variation of the electrical resistance in Ge—Bi—Ge layered film system during heating and cooling cycles has been investigated. The value of supercooling upon crystallization of Bi in contact with amorphous and polycrystalline Ge (~94 K) as well as the wetting angle in this system (68°) have been determined. The measured values are in a good agreement with literature data on summarized dependency of supercooling value versus the wetting angle.