

УДК 621.315.592

# Фазообразование и фазовые превращения в нанотолщинных пленках системы $\text{Bi-Te}$

© Г.М. Ахмедов<sup>†</sup>Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
371143 Баку, Азербайджан

(Получена 6 ноября 2007 г. Принята к печати 12 декабря 2007 г.)

Кинематической электронографией исследованы процессы фазообразования в бинарной системе  $\text{Bi-Te}$ . Установлено, что при одновременном и послойном осаждении висмута и серы, независимо от порядка их напыления, на плоскости конденсации образуются фазы составов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{BiTe}$  в аморфном и кристаллическом состояниях соответственно. Аморфная фаза  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  устойчива при комнатной температуре и кристаллизуется при температуре 423 К. Показано, что упорядочение фазы  $\text{BiTe}$  не является следствием атомной упорядоченности структуры, а обусловлено реальной структурой объекта — блочностью.

PACS: 73.61.Jc, 71.23.Cq

## 1. Введение

В ряде работ [1–5], посвященных исследованиям фазовых равновесий в системе  $\text{Bi-Te}$ , полученные результаты не согласуются между собой, и имеющиеся расхождения связаны в основном относительно области существования той или иной фазы и типа диаграммы состояния. Микроскопическими и рентгеновскими исследованиями, а также в результате изучения электросопротивления, термоэдс, магнитной восприимчивости, эффекта Холла и твердости установлено существование фазы состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с широким интервалом гомогенности данной фазы. Границы гомогенности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , согласно авторам работы [3], находятся при 36–40 и 53–55 весовых (48–52 и 65–67 ат.%)  $\text{Te}$ . В сплавах  $\text{Bi-Te}$ , кроме твердых растворов, образованных одним из компонентов ( $\text{Bi}$ ) в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , обнаружена кубическая фаза  $\text{BiTe}$  типа  $\text{NaCl}$  с  $a = 0.647$  нм, ПГС  $\text{B1}$ . Все сплавы системы  $\text{Bi-Te}$ , согласно [1,4], являются сплавами переменного состава, в связи с чем вопросы получения и исследования тонкопленочных образцов, представляющих собой микроструктурные объекты с их недостижимыми в массивных образцах ценными физическими свойствами, характеризуются необходимостью изучения соединений этой системы в процессе их термообработки и обуславливаются научным интересом в аспекте расширения области применения соединений этой системы в качестве детекторов инфракрасного излучения, термогенераторов, источников питания автономных систем космической техники и имплантируемых кардиостимуляторов [5–8].

В работах [9–12], посвященных тонким слоям, в основном рассматривается формирование пленок отдельных соединений системы  $\text{Bi-Te}$  с различной ориентацией кристалликов. В [10,11] показано, что пленки толщиной 30 нм, образующиеся на предварительно подогретых до 473 К различных подложках, текстури-

рованы. С увеличением толщины пленок и температуры подложек текстурированность нарушалась. При конденсации  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на подложки  $\text{NaCl}$ , находящиеся при комнатной температуре, образовались мелкозернистые поликристаллические структуры [12]. Лазерное напыление  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на слюду при температуре 623 К приводило к строгой ориентации кристаллитов типа (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  || (0001) слюды. Условия получения монокристаллических пленок установлены в [12].

Однако вопросы фазообразования на основе соединений системы  $\text{Bi-Te}$  не рассмотрены, а данные по фазовым переходам в тонких слоях в работах, библиография которых содержит достаточно большое количество названий, полностью отсутствуют.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наиболее плодотворным в решении вопросов, связанных с растворимостью компонентов в соединениях системы  $\text{Bi-Te}$ , а также вопросов фазообразования и фазовых превращений в указанной системе может служить метод кинематической электронографии. В настоящей работе рассматривается образование фаз с различной субструктурой в результате реакций и процессов взаимодействия наноразмерных вакуумных конденсаторов системы  $\text{Bi-Te}$  и кинетика фазовых переходов в тонких слоях  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Для установления условий образования фаз в системе  $\text{Bi-Te}$  исследования проводились на пленках, полученных одновременным и последовательным испарением в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па отдельных компонентов висмута и теллура из двух источников. Источники испарения расположенные на расстоянии 120 мм друг от друга, состояли из вольфрамовых конически навитых спиралей. Подложками служили свежесколотые кристаллы  $\text{NaCl}$  и аморфный целлулоид, находящиеся при комнатной температуре. В этом случае на плоскости конденсации

<sup>†</sup> E-mail: axmedovqurban@rambler.ru

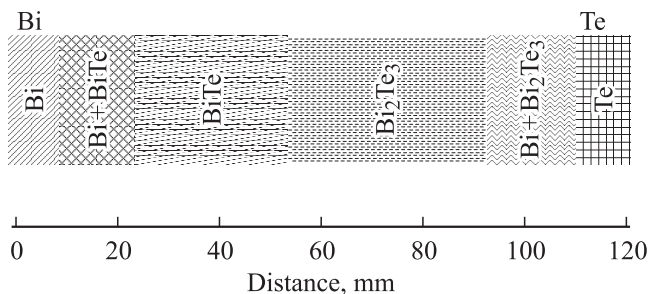


Рис. 1. Схема распределения бинарного поля Bi–Te.

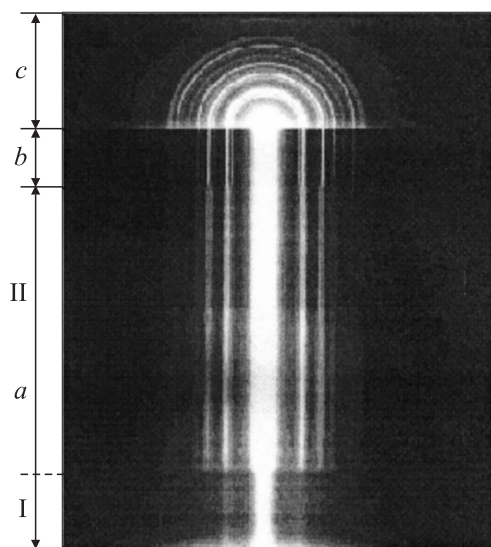


Рис. 2. Кинематическая электронограмма, показывающая превращение аморфной фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в кристаллическую.

образовывался слой пленок толщиной  $\sim 25$  нм. Для получения полного представления о фазовом составе в широком интервале температур и концентраций полученные образцы исследовались при различных температурах — от комнатной и выше. Это осуществлялось с помощью метода кинематической электронографии [13], путем съемки серии изотермических электронограмм. По таким электронограммам определялся фазовый состав образца при любой из температур, и получалось несколько изотермических сечений области „состав–температура“.

Анализ образцов, полученных методом бинарного поля, показал, что на плоскости конденсации (рис. 1) образовалось несколько областей: область соединения состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , область чистой гранецентрированной кубической фазы —  $\text{BiTe}$  с периодами, установленными в [3], и область их смеси в непосредственной близости от чистых соединений. Образующиеся пленки со стороны источника  $\text{Te}$  были аморфными, кристаллизация которых позволила идентифицировать их как тонкие слои состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Значительная протяженность об-

разующихся фаз на плоскости конденсации возможно связана с большой подвижностью атомов висмута в молекулярном пучке в ходе испарения, выравниванием концентраций в результате их миграции по плоскости конденсации. Электронограммы, полученные от пленок, находящихся непосредственно под источниками  $\text{Bi}$  и  $\text{Te}$ , содержат линии чистых химических элементов, не участвовавших в реакции.

Характерные участки кинематических электронограмм, полученных от пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , представлены на рис. 2. Участок *a* состоит из 2 частей. Первая часть электронограммы, соответствующая комнатной температуре, состоит из размытых дифракционных линий, свидетельствующих о дисперсности пленок. Аморфная фаза с значениями  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 19.03, 27.67, 37.16 \text{ нм}^{-1}$ , соответствующими диффузным линиям на электронограмме, при температуре 423 К переходит в поликристаллическое состояние. Закристаллизовавшаяся фаза  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  устойчива и дальнейший отжиг при 523 К и выше в течение 4–5 мин и более не приводит к какому-либо фиксируемому структурным изменениям или ее состава.

Однако, как видно из участка *b*, термообработка пленки в течение 30 мин при 573 К приводит к рекристаллизации объекта, и линии дифракционного поля на электронограмме становятся резче — происходит дальнейшее укрупнение кристалликов. Совокупность дифракционных линий на электронограмме от дискретной части (участок *c*) индуцируется на основе гексагональной сингонии с периодами элементарных ячеек кристаллической решетки  $a = 0.438$ ,  $c = 3.05$  нм, ПГС  $D_{3d}^5$  и согласуются с данными [14].

Отжиг тонких слоев  $\text{Bi-Te}$  при  $t \approx 423$  К, образующихся в отличие от пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в кристаллическом состоянии, приводил к появлению дополнительных, по интенсивностям очень слабых линий на электронограммах. Появление новых линий, возможно, связано с процессом упорядочения, поскольку в этом случае сохраняются и основные дифракционные линии исходной кубической гранецентрированной решетки. Упорядоченная фаза устойчива в интервале температур 503–523 К, интенсивность ее линий растет с ростом температуры термообработки. Поскольку дополнительные дифракционные линии, интенсивность которых усиливается с ростом температуры и которые становятся более резкими, также индуцируются с периодами ГЦК решетки, то следует предположить, что упорядочение обусловлено реальной структурой объекта (блочностью) — укрупнением кристалликов и не является следствием атомной упорядоченности структуры.

Я признателен зав. Лабораторией электронографии НАН Азербайджана, канд. физ.-мат. наук Дж.И. Исмаилову за создание благоприятных условий при проведении экспериментов и полезные консультации при обсуждении полученных результатов, за ценные замечания и советы.

## Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. ЖНХ, **3**, 659 (1958).
- [2] A. Broun, V. Lewis. J. Phys. Chem. Sol., **32**, 1597 (1962).
- [3] М. Хажен, К. Андерко. *Структура двойных сплавов* (М., Металлургиздат, 1962) т. 2.
- [4] В.Т. Кузнецов, К.К. Палкина. ЖНХ, **8**, 1204 (1963).
- [5] A. Glatz. J. Electrochem. Soc., **112**, 1201 (1965).
- [6] C. Champness, L. Klipling. Canad. J. Phys., **44**, 769 (1966).
- [7] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* (М., Наука, 1972).
- [8] Д.М. Гельфгат, З.М. Дашевский, Н.В. Коломиец. В сб.: *Термоэлектрические материалы и пленки* (Л., 1976) с. 240.
- [9] T. Harman. J. Phys. Chem. Sol., **2**, 181 (1957).
- [10] H. Tamura. Jpn. J. Appl. Phys., **5**, 593 (1966).
- [11] Ю.А. Боносвский, А.Г. Дудолодов, В.П. Козленков. Письма ЖЭТФ, **20** (5), 304 (1974).
- [12] Д.И. Исмаилов, Г.М. Ахмедов, Р.Б. Шафизаде. *Электронографическое исследование бинарных пленок Bi–Te*. Докл. АН АзССР, **45** (4), 6 (1989).
- [13] Г.А. Эфендиев, Р.Б. Шафизаде. ПТЭ, № 1, 142 (1963).
- [14] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*, Справочник под ред. А.В. Новоселевой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Беляков

## The phase formation and phase transformations in nanothickness films Bi–Te systems

Q.M. Akhmedov

Institute of Physics of National Academy  
of Sciences of Azerbaijan,  
371143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** By the kinematical electronography processes the phase formation in binary system Bi–Te are investigated. It is established, that at simultaneous and level-by-level sedimentation of bismuth and sulfur, irrespective of their order to raise dust, on the plane of condensation phases of structures Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and BiTe in amorphous and crystal conditions accordingly are formed. Amorphous phase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is steady at room temperature and crystallizes at temperature 423 K. It is shown, that ordering of phase BiTe is not a consequence of atomic orderliness of structure and is caused by real structure of object — by the blocks.