

doc. dr hab. inż. Jan Przyłuski
mgr inż. Zbigniew Szczęsny

Instytut Chemii Ogólnej i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej

dr inż. Tomasz Wartanowicz

Instytut Techniki Ciepłej
Politechniki Warszawskiej

WARSTWY KRYSTALICZNE I AMORFICZNE TELLURKU GERMANU GeTe

W artykule opisano badania eksperymentalne nad otrzymywaniem metodą naporowywania próżniowego warstw amorficznych tellurku germanu GeTe przy dążeniu do uzyskania stechiometrii składu. Otrzymane warstwy GeTe, o grubościach średnio 5000 Å, badano promieniami X metodą dyfraktometru Bragga-Brentano dla stwierdzenia obecności mikrokryształów. Badania jednorodności rozmieszczenia GeTe w otrzymanych warstwach wykonano metodą spektrometrii promieniowania X, wzbudzającego bezpośrednio wiązkę pierwotnych elektronów. Inicjowana cieplnie przemiana fazowa warstw GeTe z postaci przyjętej jako amorficzna, według podanych badań strukturalnych, do postaci krystalicznej wniosła wyniki potwierdzające otrzymanie warstw bezpostaciowych GeTe w opisanych warunkach badań.

1. WPROWADZENIE

Warstwy tellurku germanu, związku stechiometrycznego, którego składniki są o czystościach wyższych niż 5N, wykazują znaczne siły termoelektryczne, w przypadku postaci amorficznej tych warstw wielkości 0,88 mV/K [1], [2].

Własność ta wyróżniająca ten związek spośród grupy półprzewodników amorficznych oraz własności strukturalne, optyczne i elektryczne były przedmiotem badań [3] ÷ [11] zapoczątkowanych w latach sześćdziesiątych i trwających do chwili obecnej. Przewodnictwo GeTe, w zależności od stanu krystalizacji, obejmuje zarówno zakres rezystorów o rezystancji $10^3 \Omega \text{ cm}$, jak i półprzewodników o rezystancji $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [1],[2],[7].

Warstwy tellurku germanu mogą być otrzymywane o grubościach do $10 \mu\text{m}$ metodami naporowania próżniowego lub rozpylania katodowego w postaci amorficznej, polikrystalicznej lub epitaksjalnej. Wybór warunków osadzania pozwala na otrzymanie tych warstw o strukturze amorficznej lub romboedrycznej (trygonalnej) i NaCl w zależności od temperatury podłoża. Z występowania wielopostaciowości tych warstw wynikła potrzeba dokładniejszego zbadania ich własności strukturalnych. Spodziewano się, że badania te ujawnią istnienie powiązań pomiędzy przewodzeniem elektrycznym, pasmami wartościowości i występowania odkształceń w fazie krystalicznej i amorficznej. Szersze badania w tym zakresie przeprowadzili S.K. Bahl i K.L. Chopra [7],[10],[11].

Dla zrozumienia genezy i trwałości odkształceń siatki krystalicznej początkowo zajęli się identyfikacją struktur oraz badaniami wzrostu i stabilności struktury romboedrycznej i NaCl dla warstw krystalicznych GeTe naporowywanych próżniowo na podłoża w postaci pojedynczych kryształów soli lub miki.

1.1. WARSTWY KRYSTALICZNE GeTe

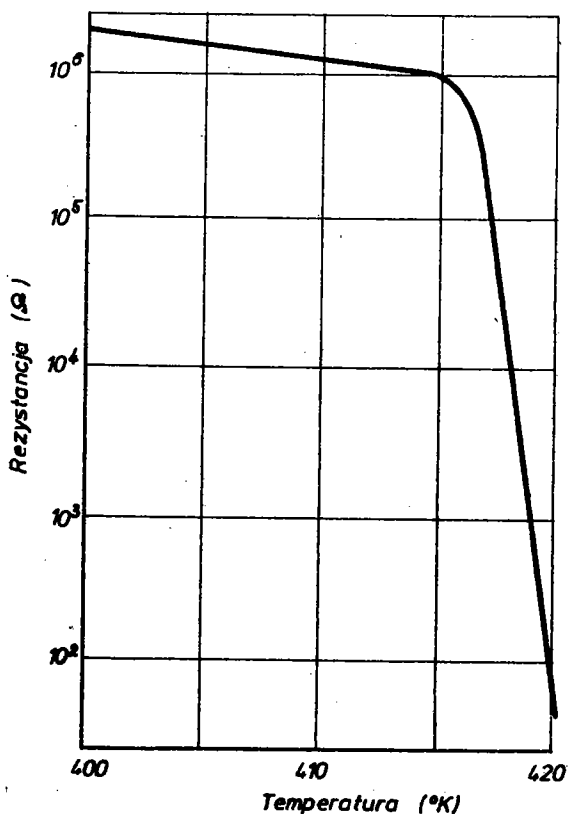
Z wcześniejszych badań [8] ÷ [11] odkształceń sieci strukturalnych zachodzących w warstwach krystalicznych GeTe wynika, że wzrost kryształów o sieci NaCl wywołuje odkształcenie sieci romboedrycznej. Na przykład P. Duwez [8] przypisuje występowanie tych odkształceń krystalizacji tellurku germanu w niewielkich ilościach ok. 2% at., w postaci związku $\text{Ge}_{0,98}\text{Te}$ z wakansami germanowymi. Również na odkształcenia może wpływać

duża gęstość nośnika typu dziurowego ($10^{20}/\text{cm}^3$) [9], duża siła potencjału antysymetrycznego, który zależy od różnicy potencjałów jonizacyjnych Ge i Te. Późniejsze badania K.L. Chopry i S.K. Bahla [7] przyniosły wyniki, które nieco zmieniają poglądy na przyczyny powstawania odkształceń strukturalnych GeTe. Z badań tych wynika, że kiedy warstwy tellurku germanu są naporowywane próżniowo lub rozpylaniem katodowym na podłoża utrzymywane w temperaturze poniżej 130°C , wykonane dla tych warstw obrazy dyfrakcji elektronowej są typu szerokich kręgów. Taki obraz wskazuje na wysoce nieuporządkowaną strukturę nie przejawiającą cech dalekiego uporządkowania pozycyjnego, którą przyjęto określać jako amorficzną. Istotne także było stwierdzenie, że temperatura podłoża, przy której otrzymuje się fazę amorficzną nie zależy od rodzaju materiału substratu (szkła, kryształów soli, miki). Przy wyższych temperaturach podłoża warstwy GeTe przyjmują strukturę polikrystaliczną, zgodnie z obserwowanymi obrazami dyfrakcji elektronowej typu pierścieniowego. Bardziej szczegółowe badania wykazały, że gdy warstwy GeTe są odkładane na podłoża z kryształów soli lub miki, utrzymywane w temperaturze około 250°C , wówczas przyjmują strukturę trygonalną. Powyżej tych temperatur obserwuje się strukturę NaCl, która rośnie epitaksjalnie. Fakt, że struktury trygonalna i NaCl tworzą się i współistnieją w warstwach GeTe osadzanych w wyższych temperaturach, utwierdza w przekonaniu, że ich stabilność nie wiąże się z niestechiometrią występującą w masie GeTe lub inaczej z gęstością Ge z wakansami. Wiadomo [1] także, że przewodność elektryczna i gęstość nośników są ilościowo porównywalne dla struktury trygonalnej i NaCl, dlatego stabilność odkształceń w budowie trygonalnej nie ma związku z dużą gęstością nośnika. Również badania elektryczne i optyczne [10], [11] nie wykazały zachodzenia związku między przewodzeniem a pasmami wartościowości dla obydwu struktur. Wynika stąd, że dokonane przez Choprę i Bahla obserwacje nie potwierdzają poprzednio wymienionych przyczyn odkształceń sieci trygonalnej i stabilności struktury NaCl dla warstw GeTe. Zagadnienia te pozostają nadal nie rozwiązane.

1.2. WARSTWY AMORFICZNE GeTe I PRZEMIANA FAZOWA

Szerokie kręgi, obserwowane [7] na obrazach dyfrakcji elektronowej dla warstw GeTe, odkładanych w temperaturach poniżej 130°C , są przypisywane zarówno obecności małej wielkości krystalitów lub strukturze nieprzerwanie przypadkowej zwanej amorficzną. W przypadku warstwy mikropolikrystalicznej obserwuje się ciągły rozrost ziarna przy podgrzewaniu do wyższych temperatur. Według P. Duweza [13] budowa amorficzna powinna wykazywać:

- obszary krystalitów o wielkościach $> 10\text{\AA}$ [13], (20\AA [14]),



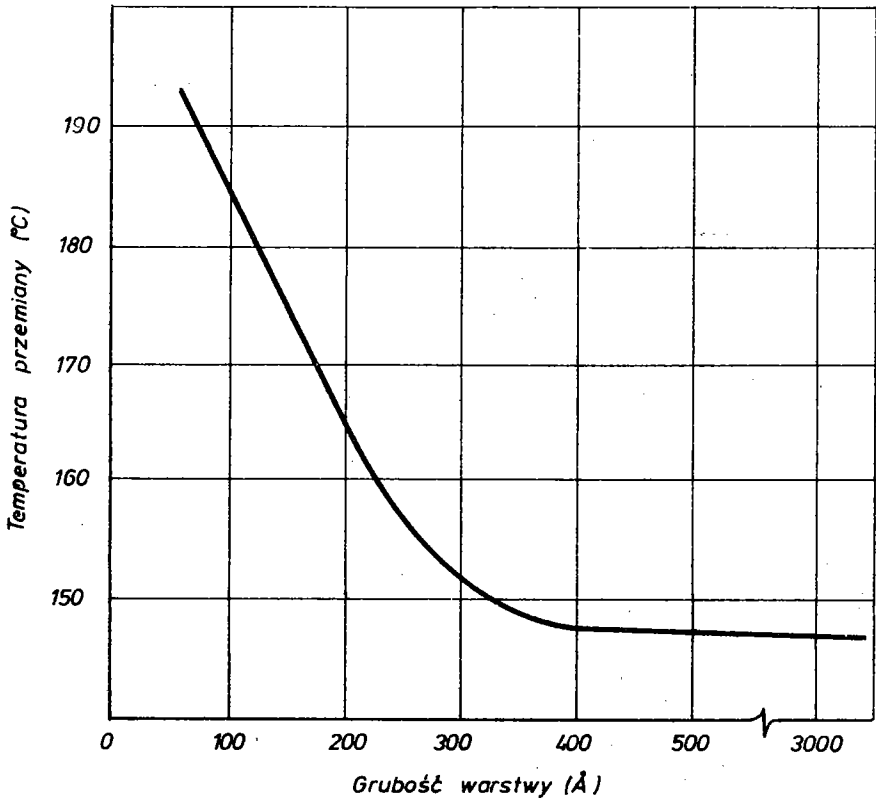
Rys.1. Zmiany rezystancji podczas przemiany z fazy amorficznej do krystalicznej, dla warstw GeTe o grubości 2250\AA , odkładanych na podłożu szklanym [7]

- nagłe krystalizowanie się przy ściśle zidentyfikowanej temperaturze - nazywanej temperaturą przemiany - charakteryzującej się przypadkowym rozmieszczeniem ośrodków krystalizacji,
- wyzwoleniem ciepła podczas przemiany,
- krystalizowanie z niewielką przewodnością cieplną materiału poprzez rozrost typu sferulitycznego i dendrytycznego.

Przy przemianie faz amorficzna - krystaliczna rezystywność elektryczna warstw GeTe w temperaturze normalnej zmienia się od około $10^3\ \Omega\ \text{cm}$ do $10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$. Tak znaczną zmianę rezystywności wy-

korzystuje się do kontrolowania temperatury przemiany. Charakterystyczny przebieg zmian rezystancji warstw amorficznych w zakresie temperatur 400 ÷ 420 K przedstawiono na rys.1.

Przemiana dokonuje się nagle i zachodzi w zakresie około 3 K. Temperatura przemiany jest stała i ściśle zdefiniowana dla warstw o grubościach większych niż 350 Å i wyraźnie nie zależy od temperatury osadzania (poniżej 130°C), rodzaju substratu i innych warunków osadzania. Natomiast temperatura



Rys.2. Przebieg zmian temperatury przemiany w funkcji grubości warstw amorficznych GeTe osadzanych metodą parowania próżniowego na podłożu szklane w temperaturze normalnej [7]

przemiany wzrasta prawie liniowo z obniżeniem grubości warstwy poniżej 350 Å, zgodnie z krzywą przedstawioną na rys.2.

Ten wzrost występuje tak wyraźnie, że staje się efektem wymiernym, wynikającym z wzrastającej roli powierzchni swobod-

nej dla redukcji rozproszenia w masie warstwy, zjawiska występującego podczas przemiany. Dla warstw o grubości poniżej 300 Å temperatura przemiany jest wyższa niż temperatura osadzenia warstw krystalicznych. Ta różnica wynika z faktu, że energia aktywacji wywołująca migrację powierzchniową jest mniejsza podczas procesu zagęszczania atomów, w porównaniu z energią wymaganą dla wywołania dyfuzji w zagęszczanym materiale warstwy.

Z dokładniejszych badań [7] przemiany fazowej inicjowanej cieplnie wynika, że w pobliżu temperatury przemiany obserwuje się przypadkowe rozmieszczenie zarodków krystalicznych typu sferulitycznego w masie warstwy amorficznej. Przy wzroście temperatury z zarodków tych rozrastają się dendryty. W miarę jak dendryty rosną i wypełniają coraz więcej obszaru warstwy, tworzą się inne zarodki sferulityczne. Wówczas w warstwie obserwujemy obecność sferulitów i dendrytów, które współistnieją z fazą amorficzną.

Nagły impuls ciepła powoduje przypadkową dystrybucję w zagęszczaniu dendrytów. W wyniku badań mikrostrukturalnych ustalono, że sferulity występują polikrystalicznie i są o strukturze trygonalnej. Natomiast dendryty charakteryzują się metastabilną strukturą NaCl i wykazują silne ukierunkowanie, w pewnych przypadkach z płaszczyzną (111), równoległą do płaszczyzny warstwy.

Taki proces przemian postaci krystalicznych ustalono [7] na podstawie:

- obserwacji przy pomocy mikroskopu elektronowego,
- niewystępowania zależności rezystywności i własności dielektrycznych warstw amorficznych od grubości warstwy, warunków i temperatury osadzenia warstw,
- obserwacji zaniku naprężeń w warstwie po przemianie.

Dlatego warstwy GeTe krystalizują poprzez całą grubość warstwy. To zachowanie jest przeciwstawne do obserwowanego [15], [16] w warstwach amorficznych Ge i SiC. Dla tych materiałów krystalizowanie przebiegało raptownie, w temperaturach ściśle zdefiniowanych, ale faza krystaliczna nie rozprzestrzeniła się homogenicznie.

Z powyższych zachowań warstwy GeTe pod wpływem zmian temperaturowych wynika, że warstwy GeTe są bądź całkowicie amorficzne, gdy ich temperatura podczas parowania próżniowego utrzymuje się poniżej temperatury przemiany lub całkowicie krystaliczne powyżej tej temperatury.

Dla wyjaśnienia własności fizycznych uporządkowania bliskiego zasięgu w warstwach amorficznych GeTe, przeprowadzono analizę promieni rozproszenia dla otrzymanych obrazów dyfrakcji elektronowej. Znaleziono, że gęstość "pozorna" dla warstwy amorficznej GeTe wynosi $5,6 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$, a dla warstwy krystalicznej $6,17 \text{ g/cm}^3$.

Mniejsza gęstość warstw amorficznych jest spowodowana istnieniem próżni fizycznych, które tworzą się w procesie zagęszczania atomów, w warunkach małej lub nieobecności migracji powierzchniowej atomów adsorbowanych. Po dokonaniu przemiany do postaci krystalicznej gęstość warstwy GeTe rośnie w kierunku gęstości masy litej tego materiału, wykazując bądź zanik próżni fizycznych lub zwiększanie się liczby koordynacyjnej dla struktury krystalicznej. Obydwa mechanizmy są pozornie uzasadnione.

Z przedstawionych rozważań wynika, że warstwy tellurku germanu mogą być otrzymywane w określonych warunkach naparowywania próżniowego w fazach amorficznej i krystalicznej. Dla fazy krystalicznej, zależnie od temperatury podłoża, otrzymuje się strukturę trygonalną (romboedryczną) i wysokotemperaturową NaCl. Odształcenie trygonalne siatki GeTe nie jest spowodowane przez niestechiometrię w masie GeTe ani przez duże zagęszczenie nośników zależne od wakansów w Ge. Nie doszukano się także wyraźnej zależności między przewodzeniem i pasmami warstościowości. Nieuporządkowana struktura GeTe odpowiada fazie amorficznej z wyzwoleniem ciepła. Po przemianie fazowej otrzymywana jest normalna struktura krystaliczna i w pewnym przypadku wysokotemperaturowa struktura NaCl.

2. BADANIA EKSPERYMENTALNE

Przeprowadzono próby otrzymywania warstw amorficznych telurku germanu metodą parowania próżniowego. Materiałem wyjściowym był polikrystaliczny stop GeTe o stechiometrycznych zawartościach składników Ge i Te. Czystość chemiczna tych pierwiastków była wyższa niż 5 N. Stop GeTe otrzymano metodą próżniowego topienia w czasie wielogodzinnego cyklu zakończonego szybkim studzeniem wsadu do temperatury otoczenia. Po stopieniu skład stopu GeTe analizowano metodą oznaczeń kalorymetrycznych z dokładnością 2,5% at. Otrzymany stop wykazywał stechiometrię składu w granicach błędów zastosowanej metody analitycznej. Podłożem dla naporowywanych warstw były płytki ze szkła o własnościach zbliżonych do szkła typu corning. Przed procesem parowania płytki czyszczono w kąpielach odtłuszczających.

Stop GeTe parowano ze źródła wolframowego w próżni 10^{-6} Tr. Podczas parowania podłoża utrzymywano w temperaturze otoczenia. Grubość otrzymywanych warstw mierzona metodą interferometryczną, wynosiła 5000 Å.

2.1. BADANIA OTRZYMYWANYCH WARSTW GeTe

Dla stwierdzenia budowy amorficznej otrzymanych warstw GeTe, poddano je badaniom rentgenostrukturalnym metodą dyfraktometru Bragga-Brentano^{*)}. W urządzeniu tym promienie rentgenowskie uzyskiwano z anody niklowej (NiK α) przy napięciu 40 kV i prądzie anodowym 8 mA. Metoda ta, w przypadku obecności fazy krystalicznej, polega na ogniskowaniu promieni odbitych od płaszczyzn sieciowych równoległych do płaszczyzny powierzchni badanej warstwy. W celu uzyskania ogniskowania promieni odbitych pod kątami 5° do 90° od różnych płaszczyzn sieciowych zmieniano położenie próbki z badaną warstwą. W przypadku nie-

*) Badania wykonano w Instytucie Chemii Fizycznej PW.

obecności kryształów w badanym materiale, nie występuje ogniskowanie promieni odbitych, refleksy nie pojawią się, na krzywej dyfraktometrycznej rejestrowanej przez urządzenie piszące nie będą wykazane maksima dyfrakcyjne, które charakteryzują postać krystaliczną badanego materiału. Gdy natężenie wiązki promieni padających będzie miało wielkość, przy której wiązka zostanie wytłumiona przez badaną warstwę, wówczas zmiany w dyfraktogramach będą spowodowane przez samą warstwę. Natomiast, gdy wiązka promieni przeniknie do podłoża, badanie dyfraktometryczne obejmie również materiał podłoża i przebieg krzywych dyfraktometrycznych będzie także determinowany przez własności podłoża.

Grubości ^{*)} naporowywanych warstw mierzono metodą interferometryczną przy świetle o długości fali określonej filtrem zielonym.

Równomierność rozkładu pierwiastków Ge i Te w otrzymanych warstwach GeTe badano ^{*)} mikroanalizatorem rentgenowskim [17]. Analizowano skład warstwy w dwóch prostopadłych kierunkach na długości kilku milimetrów, dokonując przypadkowych przerywań w wybranym kierunku badań.

Przemianę fazową dla warstw GeTe z postaci amorficznej do postaci krystalicznej dokonywano przez zlokalizowane podudzenie cieplne w atmosferze powietrza na przygotowanym stanowisku badawczym.

2.2. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wynikiem prac eksperymentalnych było otrzymanie warstw amorficznych GeTe osadzanych na podłoża szklane metodą parowania próżniowego.

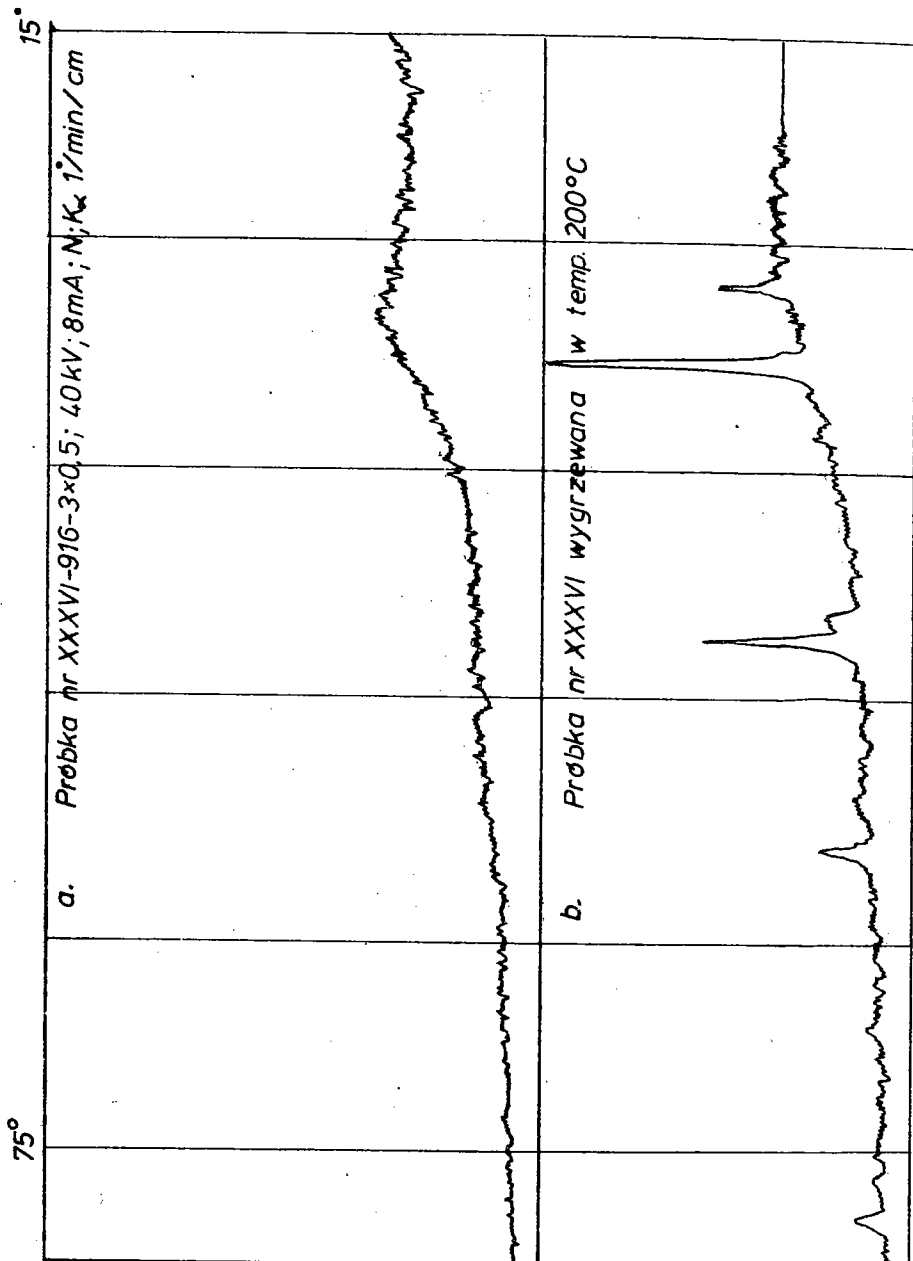
Z prac [7], [14] wiadomo, że amorficzność ciała stałego nie może być określona tylko na podstawie jednej istotnej własności strukturalnej, to znaczy występowania krystalitów o wiel-

^{*)} Instytut Inżynierii Materiałowej PW.

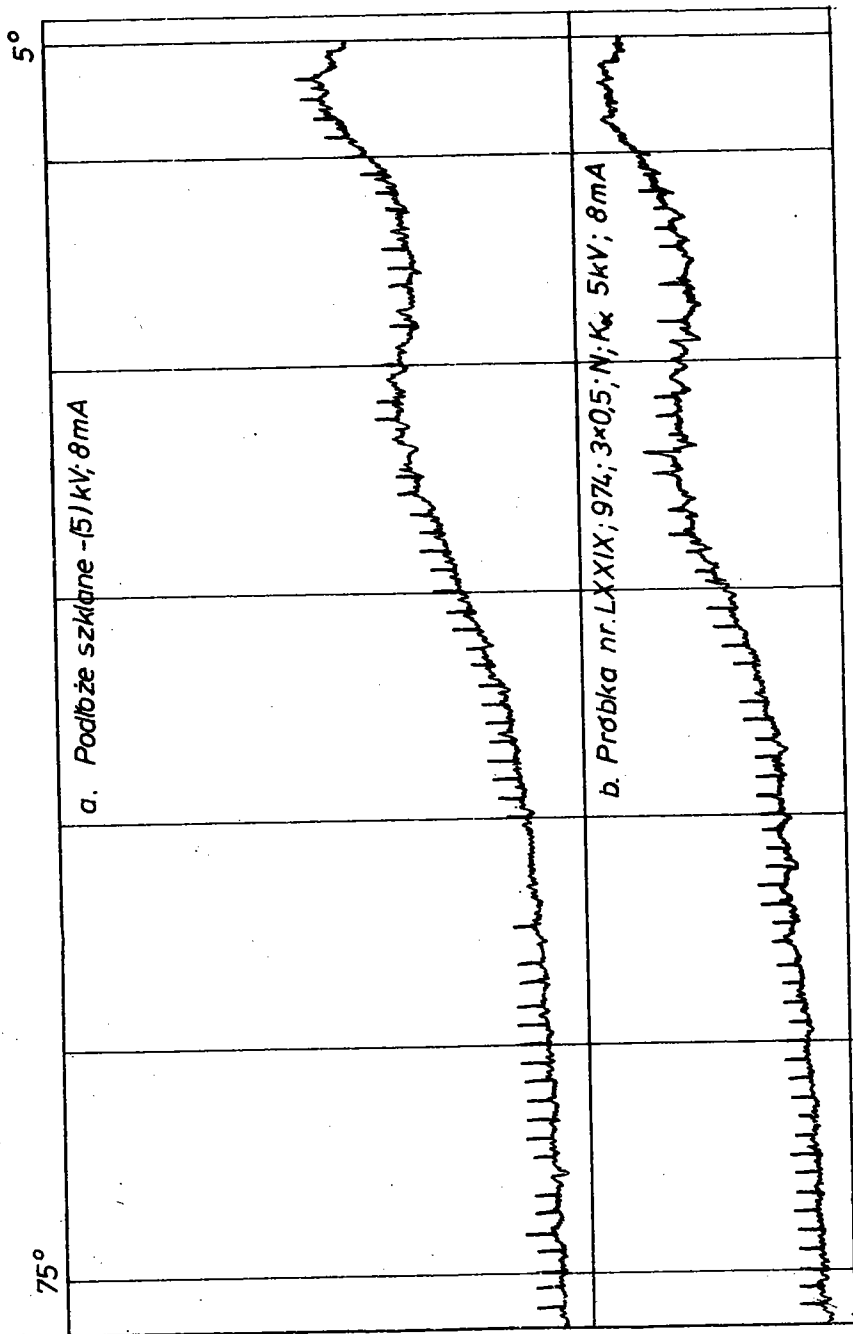
kości rzędu $10 \div 20 \text{ \AA}$. Definicję struktury amorficznej rozszerzono o takie własności jak nagłe krystalizowanie się przy ściśle określonej temperaturze przemiany, wyzwolenie ciepła podczas przemiany, krystalizowanie z dużą opornością i niewielką przewodnością cieplną materiału na skutek wzrostu sferulitycznego i dendrytycznego. Dla warstw amorficznych GeTe można dodać, że nie występują odprężenia warstwy ("łuszczenia" się warstwy krystalicznej) po dokonaniu przemiany fazowej.

W pracy badania rentgenostrukturalne metodą Bragga-Brentano miały na celu wykrycie obecności mikrostruktur, wykazywanych na krzywych dyfraktometrycznych jako maksima dyfrakcyjne, w przypadku obecności rozrośniętych kryształów w masie amorficznej GeTe, lub w postaci załamań-uskoków w przypadku obecności niedużych kryształów. Przypuszcza się, że ten przypadek miał miejsce w warstwach otrzymywanych na początku prowadzonych prób przy niezbyt dokładnie określonych warunkach parowania próżniowego. Przebieg krzywych dyfraktometrycznych dla tych warstw (próbka nr XXXVI) przedstawiono na rys. 3a.

Dla stwierdzenia, czy w miejscach załamań-uskoków pojawiają się maksima dyfrakcyjne gdy nastąpi wzrost krystalitów pod wpływem podgrzewania warstwy powyżej temperatury przemiany do temperatury 200°C , próbkę ponownie zbadano rentgenostrukturalnie. W wyniku tych badań na otrzymanej krzywej dyfrakcyjnej (rys. 3b) obserwowano maksima dyfrakcyjne, które wskazują na obecność w większości kryształów GeTe i tylko nielicznych kryształów Te. Najsilniejsze maksima wystąpiły na krzywej dyfraktometrycznej w pobliżu załamań-uskoków obserwowanych dla warstw przyjmowanych jako amorficzne. Może to wskazywać na obecność w fazie amorficznej większych krystalitów. Wielkości ich nie określono, gdyż na krzywej przedstawionej na rys. 3a obserwowano zbyt małe amplitudy pików i rozmycie spowodowane występowaniem załamań-uskoków, które powtarzały się w późniejszych badaniach przeprowadzanych w ściśle ustalonych warunkach. Dla wyjaśnienia obecności załamań-uskoków wykonano dyfraktogram dla podłoża szklanego, który przedstawiono na rys. 4a.



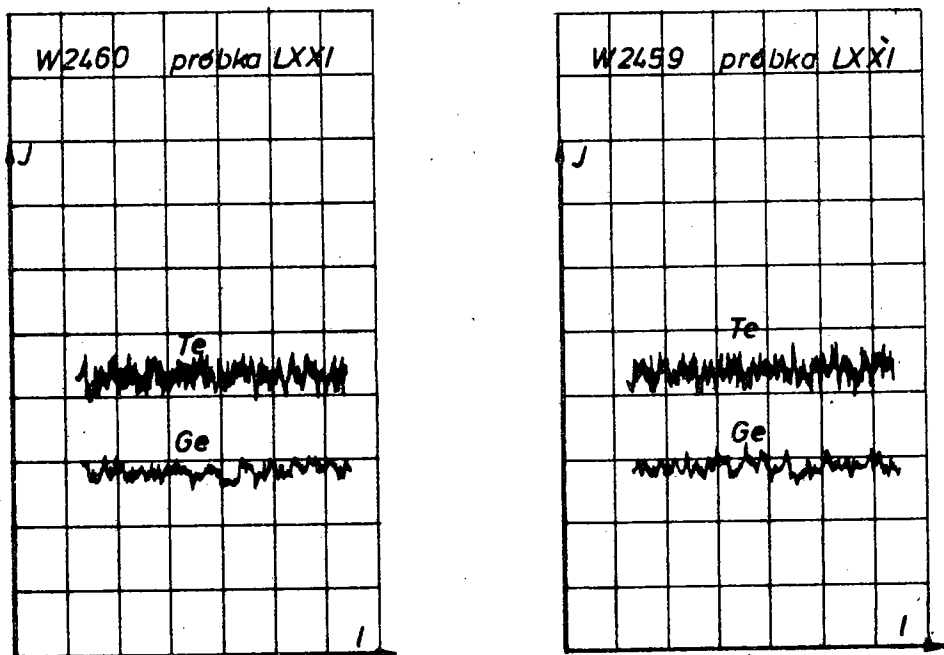
Rys. 3. Przebiegi krzywych dyfraktometrycznych: a) warstwy GeTe o grubości 5000 Å otrzymane na początku badań metodą parowania próżniowego na podłożu szklane o temperaturze normalnej; b) warstwy określone powyżej podgrzewane do temperatury 200°C



Rys. 4. Przebiegi krzywych dyfrakcyjnych: a) podłoże szklane bez warstwy, b) warstwy GeTe o grubości 500 Å odkładane w ustalonych warunkach parowania próżniowego, na podłożu szklane o temperaturze normalnej

Na krzywej dyfraktometrycznej dla podłoża szklanego wystąpiło prawie identyczne załamanie-uskok jak dla próbek z warstwami GeTe. Zachowanie takie, wydaje się jest spowodowane tym, że badane warstwy o grubości 5000 Å nie wytlumiają całkowicie promieni rentgenowskich. Występuje "przebiecie" promieni do podłoża, którego zachowanie pod wpływem naświetlania w przeważającym stopniu determinuje przebieg tła na krzywych dyfraktometrycznych.

Po dokładnym ustaleniu warunków osadzania próżniowego warstw wykonano następne próbki, które zbadano rentgenostrukturalnie. Przebieg krzywej dyfraktometrycznej dla warstw otrzymanych w ustalonych warunkach (próbka nr LXXIX), przedstawiony



Rys.5. Przebieg rozkładu pierwiastków Ge i Te w otrzymanych warstwach GeTe (amorficznych) - badania wykonano mikroanalizatorem rentgenowskim typu JXA-3A [19]

na rys.4b jest prawie odwzorowaniem krzywej dla czystego podłoża szklanego (rys.4a). Wynik ten przyjęto jako niestwierdzenie obecności mikrostruktury w masie warstwy amorficznej GeTe, przy badaniu dyfraktometrem Bragga-Brentano.

Przyjmując rozszerzoną definicję warstw amorficznych, potwierdzeniem otrzymania tych warstw było także obserwowane nagle dokonującej się przemiany w temperaturze 145°C oraz niewystępowanie naprężeń w warstwie krystalicznej po przemianie.

Badania równomierności rozkładu pierwiastków Ge i Te w otrzymywanych warstwach amorficznych GeTe, wykonane mikrosondą rentgenowską, wykazały zgodnie z przebiegami na rys. 5 równomierny rozkład telluru i germanu w dwóch prostopadłych kierunkach. Wskazuje to na dobrą jednorodność otrzymywanych warstw amorficznych i niewystępowanie fazy obcej.

3. PODSUMOWANIE

Dla przeprowadzenia badań nad otrzymaniem warstw amorficznych tellurku germanu o grubościach od $0,5\ \mu\text{m}$ do $1\ \mu\text{m}$ było wymagane opracowanie trzech podstawowych procesów:

- otrzymywanie polikrystalicznych stopów GeTe o dużej czystości składników,
- próżniowego naporowywania warstw amorficznych GeTe w składzie stechiometrycznym,
- dokonywanie przemiany fazowej w tych warstwach.

Badania rentgenostrukturalne wykazały amorficzność otrzymywanych warstw GeTe przy badaniu ich metodą dyfraktometru Bragga-Brentano. Wykonane tą metodą badania warstw krystalicznych potwierdziły obecność tylko kryształów GeTe i niewielkich ilości wolnego telluru, co nieuchronnie ma miejsce przy naporowywaniu stopów o znacznych prężnościach par składników.

Z badań mikrosondą rentgenowską wynika, że otrzymane warstwy amorficzne wykazują równomierny rozkład pierwiastków Ge i Te bez obecności fazy obcej. Oznacza to, że są spełnione warunki czystości składników i jednorodności fazy amorficznej dla warstwy.

Inicjowana cieplnie przemiana fazowa warstw GeTe z postaci amorficznej do postaci krystalicznej przebiegała nagle dla

ściśle ustalonej temperatury i w powtarzających się równych okresach czasu przemiany. Brak naprężeń w warstwie po przeprowadzeniu przemiany był potwierdzeniem amorficzności oraz dobrej przyczepności warstwy do podłoża.

Osiągnięte wyniki wskazują, że obecnie możliwe jest otrzymywanie warstw amorficznych i krystalicznych tellurku germanu metodą naporowywania próżniowego. Sprzyja to rozszerzeniu badań, szczególnie własności termoelektrycznych wyróżniających te warstwy spośród licznej grupy półprzewodników amorficznych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chopra K.L., Bahl S.K.: Thermopower behaviour of amorphous versus crystalline Ge and GeTe films, *Thin Solid Films*, 12, 1972, 211.
- [2] Takahashi T., Mumi T.: Thermoelectromotive force of a crystalline - amorphous-crystalline thin film structure of GeTe, *Japan. J. Appl. Phys.* 14, nr 4, 1975, 1573.
- [3] Yagi K., Takayanagi K., Matsushita Y., Honjo G.: Monolayer overgrowth in heteroepitaxy of chalcogenide compounds with NaCl and distorted NaCl structures, *J. Cryst. Growth*, 24/25, 1974, 307.
- [4] Brebrick R.F.: Partial pressures of $Te_2(g)$ in equilibrium with $Ge_{1/2} - \delta^{Te}_{1/2} + \delta^{(c)}$ from optical density data, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, 1495.
- [5] Weller P.F.: Single Crystal Growth of SnTe and GeTe, *J. Electrochem. Soc.* 113, nr 1, 1966, 90.
- [6] Pappadimitis C., Suryanarayana R.: Preparation of rare earth chalcogenide thin films by the co-evaporation technique, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 1972, 393.
- [7] Chopra K.L., Bahl S.K.: Amorphous versus crystalline GeTe films. I. Growth and Structural Behavior, *J. Appl. Phys.* 40, nr 10, 1969, 4171.
- [8] Duwez P.: Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 60, 1967, 607.
- [9] Willens R.H.: Dendrite crystallization of an amorphous alloy, *J. Appl. Phys.* 33, 1962, 3269.

- [10] B a h l S.K., C h o p r a K.L.: Amorphous versus crystalline GeTe films. II. Optical properties, J. Appl. Phys. 40, nr 12, 1969, 4940.
- [11] B a h l S.K., C h o p r a K.L.: Amorphous versus crystalline GeTe films. III. Electrical and band structure, J. Appl. Phys. 41, nr 5, 1970, 2196.
- [12] H o w a r d W.E., T s u R.: Some properties of amorphous GeTe films, Bull. Amer. Phys. Soc., 14, 1969, 428.
- [13] D u w e z P.: Phase stability in metals and alloys, Mc Graw-Hill Book Co. N. York, 1967, 523.
- [14] L a s o c k a M., M a t y j a H.: Półprzewodniki amorficzne, Postępy Fizyki, t.25, zeszyt 4, 1974, 373.
- [15] A n a n t h a r a m a n T.R., S u r y a n a r a y a n a C.: A decade of quenching from the melt, J. Mater. Sci. 6, 1971, 1111.
- [16] A l t m a n n J., L o h b e r g K.: Solidification of intermetallic compound at high - rate cooling of melts, Fizika 2, Suppl 2, 1970, 5.1.
- [17] J ó ź w i ń s k i S.T., S z u m m e r A.: Badania powierzchniową metodą spektroskopii promieniowania X powstającego pod wpływem wiązki pierwotnych elektronów. Prace ITE, 1, 1973.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ПЛЕНКИ ТЕЛЛУРИДА ГЕРМАНИЯ GeTe

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

В работе описываются экспериментальные исследования процесса получения по методу вакуумного испарения аморфных пленок теллурида германия GeTe, обеспечивающего стехиометрию состава пленки. Полученные пленки теллурида германия GeTe толщиной в среднем 5000 Å исследовались по методу дифрактометра Брэгга-Брентано при использовании рентгеновских лучей. Целью этого исследования было обнаружение присутствия микрокристаллов. Исследования гомогенности распределения теллурида германия GeTe в полученных пленках проводились по методу спектрометрии при использовании рентгеновских лучей, непосредственно возбуждающих поток первичных электронов. Вызванное тепловыми процессами фазовое преобразование пленок теллурида германия GeTe, предположительно рассматриваемых в качестве аморфных, в кристаллическую форму, о чем свидетельствуют результаты структурных исследований, проведенных описанными выше методами, доказало факт получения аморфных пленок теллурида германия GeTe в описываемых условиях эксперимента.

CRYSTALLINE AND AMORPHOUS THIN FILMS
OF GERMANIUM TELLURIDE GeTe

S u m m a r y

The paper deals with experimental investigations on obtaining amorphous films of germanium telluride GeTe by means of vacuum vaporization, in order to obtain stoichiometry of their composition. The existence of microcrystals in the obtained GeTe films of an average thickness 5000 Å was controlled with X rays by means of Bragg-Brentano diffractometer method. The homogeneity of GeTe distribution in the films was examined by X radiation exciting directly the beam of primary electrons.

The thermally initiated phase transformation of GeTe films from the shape accepted as amorphous according to the given structural investigations, to the crystalline shape proved possible the obtaining of amorphous films of GeTe under the described conditions of the investigation.

Rękopis dostarczono w 1977 r.