ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 249-252

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 249-252

УДК 539.213+539.25

ISSN 1729-4428

О.Г. Миколайчук[1], Г.С. Байцар[1], Б.П. Яцишин[2]

Зміна електропровідних характеристик тонких плівок під час довготривалого старіння

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005, Україна, Львів-5, вул. Кирила і Мефодія 8, кафедра фізики металів
[2]Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10, кафедра хімії та фізики, E-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua.

Досліджено зміну структури та температурної залежності електропровідності тонких плівок тернарних сполук (Y, Sc) – (Ni, Fe, Co, Hf) – Ge з вмістом металу не більше 50 ваг. %, які були отримані відпалом з аморфного стану. Показано, що термодинамічні умови отримання плівок є основним фактором, який визначає стабільність структури і властивостей конденсатів..

Ключові слова: аморфні конденсати, тернарні сполуки, рідкісноземельні метали (РЗМ), .

Стаття поступила до редакції 18.12.2005; прийнята до друку 15.03.2006

Вступ

Отримання тонко плівкових структур з дискретним розміщенням високопровідних частинок в ізолюючій матриці технологічно здійсниме у випадку конденсації на холодну підкладку матеріалів, що не утворюють сполук (узгоджене випаровування з двох незалежних джерел) або при докристалізаційному відпалі аморфних структур. Стабілізація розвитку кристалічної структури на певному рівні при її формуванні з аморфної матриці, а в подальшому і часова стабілізація властивостей таких матеріалів залежить від складу, технологічних параметрів їх отримання та умов препарування [1, 2].

Метою даної роботи було вивчення впливу часу і температури відпалу на структуру і властивості мікрокристалітних тонких плівок тернарних сполук (Y, Sc) – (Ni, Fe, Co, Hf) – Ge із вмістом металу не більше 50 ваг.%, а також встановлення умов формування стабільних у часі структур.

I. Експериментальна частина

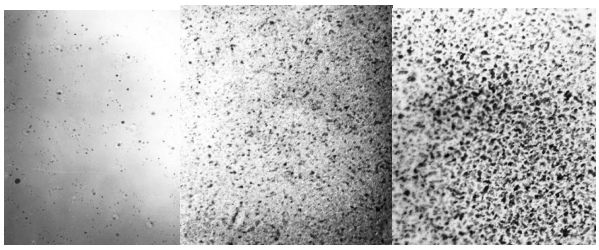
Вихідними матеріалами для приготування зразків служили матеріали, чистота яких складала 0,999 ваг. % основного компонента. Наважки вихідних компонентів сплавляли методом електродугового плавлення в атмосфері аргону при тиску 10^{-1} Па. Втрати компонентів під час плавлення не перевищували 1-2 % маси вихідної шихти. Фазовий склад отриманих сплавів контролювався методом порошку за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (Cu_{α} – випромінювання).

Аморфні конденсати одержували методом дискретного напилення сплавів (сплави з додатками ітрію – методом узгодженого випаровування) у вакуумі 10^{-3} Па, швидкість конденсації складала від 4 до 30 нм/с. Товщину отриманих плівок контролювали під час конденсації за номіналом опору за допомогою приладу В7-20. Контрольні виміри товщини проводили на мікроскопі МИИ-4 після вилучення зразків з вакуумної камери. Контроль температури підкладки проводили за допомогою хромель-алюмелевої термопари, приєднаної до приладу ВК 2-20. Питомий електроопір (ρ) визначали у вакуумі 10^{-1} Па в інтервалі температур 290-750 К на декількох плівках одного складу, отриманих в одному циклі. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на мікроскопі УЭМВ-100К.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Тонкоплівкові матеріали РЗМ-ME-Ge можна препарувати в аморфному і кристалічному стані, у залежності від вибору умов одержання і хімічного складу. Це дозволяє досліджувати особливості електронної структури у широкому діапазоні їхнього однофазного стану. Додавання рідкісноземельного матеріалу дозволяє значно розширити діапазон термічної стабільності квазіаморфного конденсату і змінювати особливості формування валентної зони невпорядкованих структур. Перехід плівки з

аморфного в кристалічний стан можна здійснити ізохронним чи ізотермічної відпалом [3]. Кристалізація вільних плівок у колоні мікроскопа дозволила простежити ріст кристалів з часом при постійних температурах відпалу. Спочатку плівки перебували в аморфному стані, а збільшення температури приводило до появи в аморфній матриці кристалів сполук, які відповідали діаграмі стану даного складу [4 - 6]. При цьому спостерігалися зміни електрофізичних властивостей речовин, які найкраще фіксувалися по зміні електропроідності. Температурна залежність електроопору більшості аморфних конденсатів РЗМ-Me-Ge, отриманих при великих термодинамічних пересиченнях і швидкостях росту ($V_p \geq 10$ нм/с), характеризувалися різким зменшенням питомого опору у вузькому температурному діапазоні проходження процесу кристалізації. Стабілізувати фазовий стан у температурному проміжку проходження фазового переходу було важко, а при позитивному вирішенні даного технологічного прийому – тимчасова стабільність такого квазіаморфного стану була незначна (не більш 400 годин), після чого проходила спонтанна загальна кристалізація плівки з утворенням дрібнокристалічної структури (рис. 1).



а) б) в)

Рис. 1. Мікроструктура плівок $Y_{25}Fe_{25}Ge_{50}$, конденсованих на ситалі при температурі 293 К і відпалених до 520 К:
а) V_p = 12 нм/с; б) V_p = 12 нм/с витримка в ексикаторі 300 годин; в) V_p = 3,5 нм/с (Х 15000).

Перехід конденсатів, отриманих при малих термодинамічних пересиченнях і швидкостях росту (V_p < 5 нм/с), супроводжувався послідовним зниженням електроопору (рис. 2, рис. 3).

Ділянки різкого пониження електроопору можна пов'язати з поетапним переходом матеріалу метастабільні стани (початок відпалу), а також з процесами формування, перебудови і релаксації структури (закінчення відпалу). Часова стабільність структури і властивостей квазіаморфних конденсатів, отриманих при малих термодинамічних пересиченнях, досить висока, що дозволяло вільно проводити дослідження.

На рис. 4 представлена часова залежність зміни відносної величини об'єму утворених кристалітів до загального об'єму матеріалу плівки $Sc_{25}Fe_{25}Ge_{50}$ (V_p = 4 нм/с), при трьох температурах відпалу. При 390 К повна кристалізація плівок $Sc_{25}Fe_{25}Ge_{50}$ відбувається через 100 хв., а при 540 К – через 20 хв. Згідно

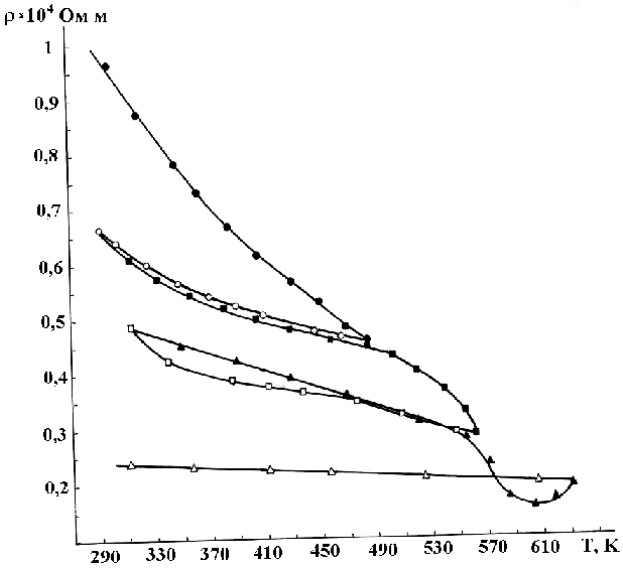


Рис. 2. Температурна залежність питомого електроопору при циклічному термовідпалі плівок $Y_{25}Co_{25}Ge_{50}$, отриманих при малих швидкостях росту.

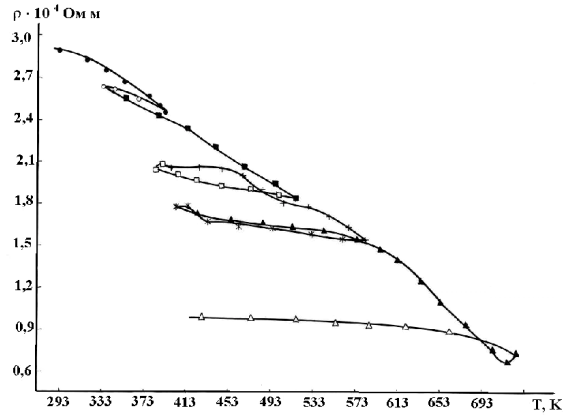


Рис. 3. Температурна залежність питомого електроопору при циклічному термовідпалі плівок $Sc_{25}Fe_{25}Ge_{50}$, отриманих при малих швидкостях росту.

результатів електронно-мікроскопічних досліджень, подальший ріст кристалічної фази здійснюється не за рахунок утворення нових зародків, а за рахунок росту вже існуючих. Злиття зародкових кристалітів відбувається шляхом коалесценції окремих фаз $ScFeGe_2$, $Sc_4Fe_4Ge_{7-x}$ і Ge.

Для аморфних сплавів температура початку кристалізації прямо пропорційна логарифму швидкості нагрівання. Такий характер зміни температури початку кристалізації пов'язаний з уповільненням релаксаційних процесів, які передували початку фазового переходу. Внаслідок цього, температура переходу "аморфний - кристалічний стан" плівок, отриманих при малих термодинамічних пересиченнях, визначається обернено пропорційно до часу відпалу і практично фіксується в широкому температурному діапазоні.

Перехід з аморфного в кристалічний стан при ізотермічному відпалі може бути описаний кінетичним рівнянням Аврамі-Колмогорова:

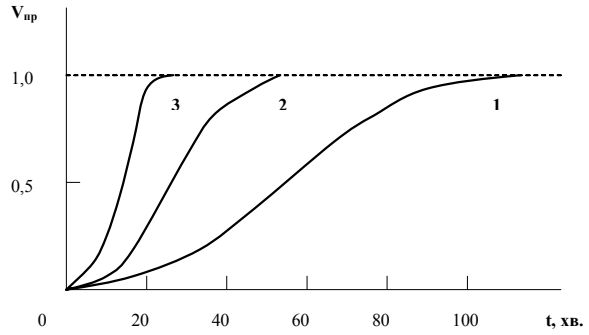


Рис. 4. Часова залежність утворення кристалітів ScFeGe2 і Sc4Fe4Ge7-x в аморфній матриці Ge при різних температурах відпалу (1 – 400 К; 2 – 530 К; 3 – 610 К. Плівка отримана при швидкості росту V_p = 4 нм/с.

$$V_{пр.} = 1 - \exp(-kt^n),$$

де $V_{пр.}$ – відносний перетворений об'єм; k – константа швидкості фазового перетворення; t – час витримки; n – показник степеня, по величині якого можна встановити механізм перетворення [7].

Показник степеня визначений із графіка $\ln(\frac{1}{\ln(1 - V_{пр.})}) = f(\ln t)$ вказує на те, що на початковій стадії кристалізації з аморфного стану превалює три- і двомірний (3 > n > 2) ріст зародків (рис. 5). Ці експериментальні дані добре узгоджуються з гіпотезою Фріделя [8], про найбільш розповсюджений на початковій стадії кристалізації процес 3D (three dimentional) утворення зародків.

На завершальній стадії (2 > n > 1) ріст стає двомірним за рахунок коалесценції при контактуванні кристалітів. Цікавою відмінністю в утворенні кристалітів з аморфної матриці, отриманої при великих швидкостях росту, є відмінність механізмів формування – в основному має місце двомірне зародження. Таке розходження характеру

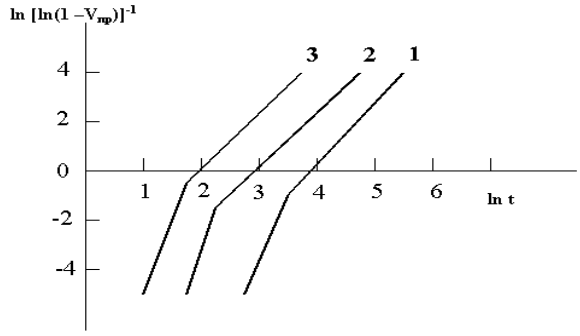


Рис. 5. Кінетична залежність кристалізації плівок $Sc_{25}Fe_{25}Ge_{50}$ (V_p = 4 нм/с) при ізотермічному відпалі.

утворення кристалітів з аморфної матриці складно пояснюється розходженнями початкових механізмів росту конденсату. Відомо, що для систем "металева плівка на ізолюючій підкладці" та "металева плівка на ковалентному напівпровіднику", які отримували при $V_{p.}$ = 2-10 нм/с реалізується проміжковий (2D→3D) ріст, тобто острівковий ріст на попередньо сформованому моношарі адсорбованих атомів [9]. Так як такий механізм росту у плівках, отриманих при $V_p \geq 10$ нм/с, виявляється на самих ранніх стадіях формування структури, то і їх термодинамічна стійкість буде меншою.

Висновки

Бажаний структурний стан (включаючи і повну кристалізацію) можна досягнути двома адекватними способами – або при безупинному нагріванні, або шляхом витримки при деякій температурі, що тим нижче, чим більший час витримки. При цьому, термодинамічні умови формування конденсату в більшій мірі визначають структуру, властивості і тимчасову стабільність матеріалу, у порівнянні з кінетичними умовами відпалу.

[1] В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский и др. *Аморфные металлические сплавы.* Киев: Наук. Думка, 248 с. (1987).

[2] H. Daver, O. Massenet, B.K. Chakraverty. Properties of amorphous magnetic thin film alloys of Fe-Ge // *Proc. 5 th Int.Conf. Amorphous and Liq. Semicomd.* London. pp. 1053-1059 (1974).

[3] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар. Влияние отжига на электропроводность пленок Ni + 61,9 ат. % Ge // *Изв. вузов. Физика*. **2**, сс. 116-119 (1986).

[4] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин, Н.В. Герман. Кинетика кристаллизации тонких пленок эвтектик германидов никеля и железа // *Металлофизика.* .**5**(6), сс. 85-89 (1983).

[5] О.Г. Миколайчук, Г.С. Байцар, Б.П. Яцишин. Вплив відпалу на структуру і електропровідність плівок Me-Ge-РЗМ // *Фізика і хімія твердого тіла.* **1**(2), сс. 229-233 (2000).

[6] Г.С. Байцар, О.Г. Миколайчук, Б.П. Яцишин. Вплив технологічних факторів на електрофізичні властивості тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник // *Фізика і хімія твердого тіла*. **2**(4). сс. 559-599 (2001).

[7] Дж. Кристиан. *Теория превращения в металлах и сплавах*. М.: Мир, **1**. 803 с. (1978).

[8] Л.С. Палатник, И.И. Папиров. *Ориентированная кристаллизация*. М.: Металлургия, 408 с. (1967).

[9] П.Г. Борзяк, Ю.А. Кулюпин. *Электронные процессы в островковых металлических пленках.* Киев: Наук. думка, 240 с. (1980).

O.G. Mikolajchuk[1], G.S. Bajtzar[1], B.P. Yatsyshyn[2]

The Electroconductivity Changes of Thin Films During Age Hardening

[1] 'Ivan Franko' L'viv National Unaversity
[2] L'viv Commercial Academy, E-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua.

The changes of structure and temperature dependence of electroconductivity thin films of threefold connections (Y, Sc) - (Ni, Fe, Co, Hf) - Ge c by the contents of metal no more than 50 vol.%, which were received by annealing from amorphous faze, are investigated. It is shown, that thermodynamic conditions during reception of thin films are a major factor determining stability of structure and properties of condensates.