

УДК 539.213+539.25

Вплив відпалу на структуру і електропровідність плівок Me-Ge-PЗМ

О.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин*

*Львівський національний університет ім. Ів. Франка, 79005, Україна, Львів-центр, вул. Кирила і Мефодія 8,
кафедра фізики металів, тел. 794-763.*

**Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10, кафедра хімії та фізики,
тел 797-627, E-mail: academy @ LAC. LVIV. UA.*

Досліджено температурні залежності електропровідності і структуру плівок Me (Me: Fe,Co,Ni)-Ge- (0,1-2) ваг.%Hf, які отримані методом дискретного випаровування. Показана залежність структури і електрофізичних властивостей від вмісту PЗМ.

Ключові слова: тонкі плівки, структура, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 14.04.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

I. Вступ

Стабільність структури набуває важливого значення у практичному застосуванні сплавів. Структура, кінетика кристалізації і температурна стабільність тонких плівок подвійних сплавів Me-Ge (Me: Fe,Ni,Co) описана у літературі [1-5]. При створенні багатокомпонентних систем на основі перехідних металів тріади заліза Me-Ge-PЗМ особливого значення набуває часова і температурна стабілізація фізичних параметрів.

Тонкоплівкові матеріали Me-Ge-PЗМ у залежності від технологічних умов можна отримувати як у аморфному так і у кристалічному стані, а також при кристалізації аморфної фази.

У роботі вивчено вплив температури підкладки (300-650 K) та ізохорного відпалу на морфологію та електрофізичні властивості аморфних та кристалічних зразків Me-Ge-PЗМ, що дало змогу визначити температурні діапазони існування аморфної фази і вивчити можливості одержання досконалих кристалічних

структур, близьких до епітаксialьних.

II. Експериментальна частина

Плівки осаджували методом дискретного випаровування сплавів у вакуумі не нижче 2×10^{-3} Па. Швидкість конденсації складала від 4 до 20 нм/с. Чистота вихідних матеріалів, які використовувалися для сплавів перевищувала 0,999 мас. частки основного компоненту. Товщину плівок контролювали під час конденсації шляхом вимірювання питомого електроопору та після евакуації з вакуумної камери на МІІ-4. Температуру підкладки визначали з допомогою хромель-алюмелевої термопари під'єднаної до цифрового вольтметра Ш 1516. При вивченні температурної залежності електроопору (від 300 до 650 K) застосовували двозондовий резистометричний метод, а конденсати були нанесені на ситалові підкладки з попередньо сформованими контактними площадками. Для усунення впливу

перехідних явищ на контактах. вимірювання проводили у двох напрямках струму. Стабілізація структури кристалічних конденсатів проводилася у вакуумі 5×10^{-3} Па нагрівом до 650 К з наступним охолодженням до T_k (два цикли “нагрів – охолодження”).

Електронномікроскопічне дослідження проводили на електронних мікроскопах УЕМВ- 100К та ЕМ-125. Обробку експериментальних результатів і визначення фізичних параметрів виконували за створеними програмами на ПК.

III. Результати

Як було встановлено раніше [4], плівки подвійних сплавів Me-Ge конденсовані у вакуумі при кімнатній температурі були аморфними. Електроопір аморфних конденсатів залежить від складу і товщини плівок та технологічних умов осадження (швидкостей конденсації, пересичення тощо). Електрофізичними дослідженнями встановлено, що плівки сплавів Me-Ge-Hf, які конденсуються в діапазоні температур $300 \text{ K} \leq T_n \leq 520 \text{ K}$, є в аморфному стані. Термоцикування в інтервалі докристалізаційних температур (300-520 К) показало, що різниця значень електроопору між початковим і кінцевим не перевищувала 7-8 % у напрямку зменшення. В інтервалі докристалізаційних температур аморфні плівки мають напівпровідниковий характер провідності з невеликою термічною енергією активації (0,02-0,015 еВ). Ця величина визначалася за нахилом прямої $\ln \sigma = f(1/T)$, побудованої за експериментальними даними. Відпал характеризується послідовним спадом величини питомого електроопору аж до повної кристалізації матеріалу плівки. Кількість РЗМ впливає на стабільність і кінетику кристалізації аморфної фази. За графіками температурної залежності питомого електроопору подвійних сполук Me-Ge, отриманих при малих швидкостях конденсації (0,1-0,5 нм/с), можна зафіксувати початок кристалізації різних

фаз [5,6]. Додаток 1 ваг. % Hf спричинює зміну температурного ходу електроопору при кристалізації (1). Дослідження

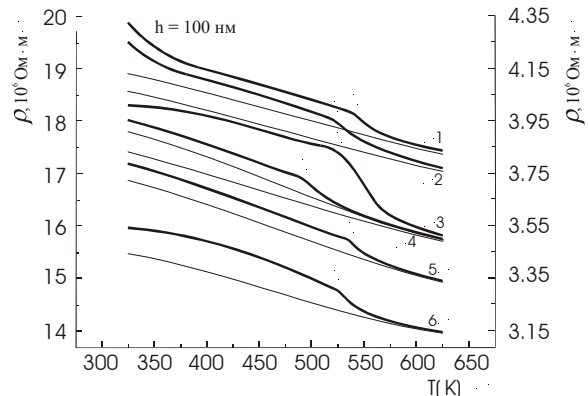


Рис.1. Температурна залежність електроопору плівок Me-Ge-РЗМ:

- 1-CoGe₂+2 ваг.%Hf; 2-CoGe₂+1 ваг.%Hf; 3-NiGe+2 ваг.%Hf; 4-NiGe+1 ваг.%Hf; 5-Fe₅Ge₃+2 ваг.%Hf; 6-Fe₅Ge₃+1 ваг.%Hf;

температурної залежності електроопору аморфних плівок CoGe₂+Hf (1-2 ваг.%) вказує на протікання кристалізації у діапазоні температур 520-600 К, плівок NiGe+Hf (1-2 ваг.%) - 480-600 К, плівок Fe₅Ge₃+Hf (1-2 ваг.%) - 570-600 К. Як видно, кристалізація конденсатів проявляється у широкому температурному діапазоні – від 480К до 650К. Збільшення вмісту РЗМ до 2 ваг. % змінює крутість цієї залежності. На

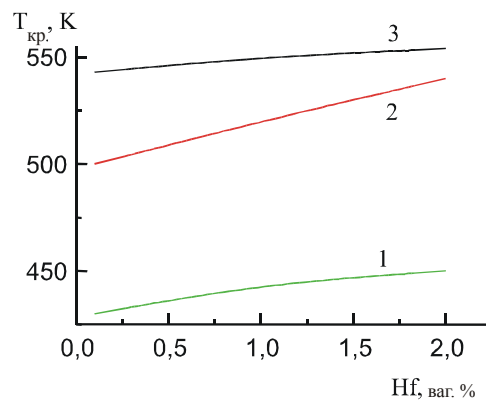


Рис.2. Зміна температур кристалізації плівок Me-Ge-РЗМ у залежності від вмісту рідкоземельного металу (Hf) для плівок : 1 - Fe₅Ge₃(Hf), 2 - NiGe(Hf), 3 - CoGe₂(Hf).

рис.2 показані типові залежності температури кристалізації від вмісту Hf, які для різних сплавів зсуваються до вищих

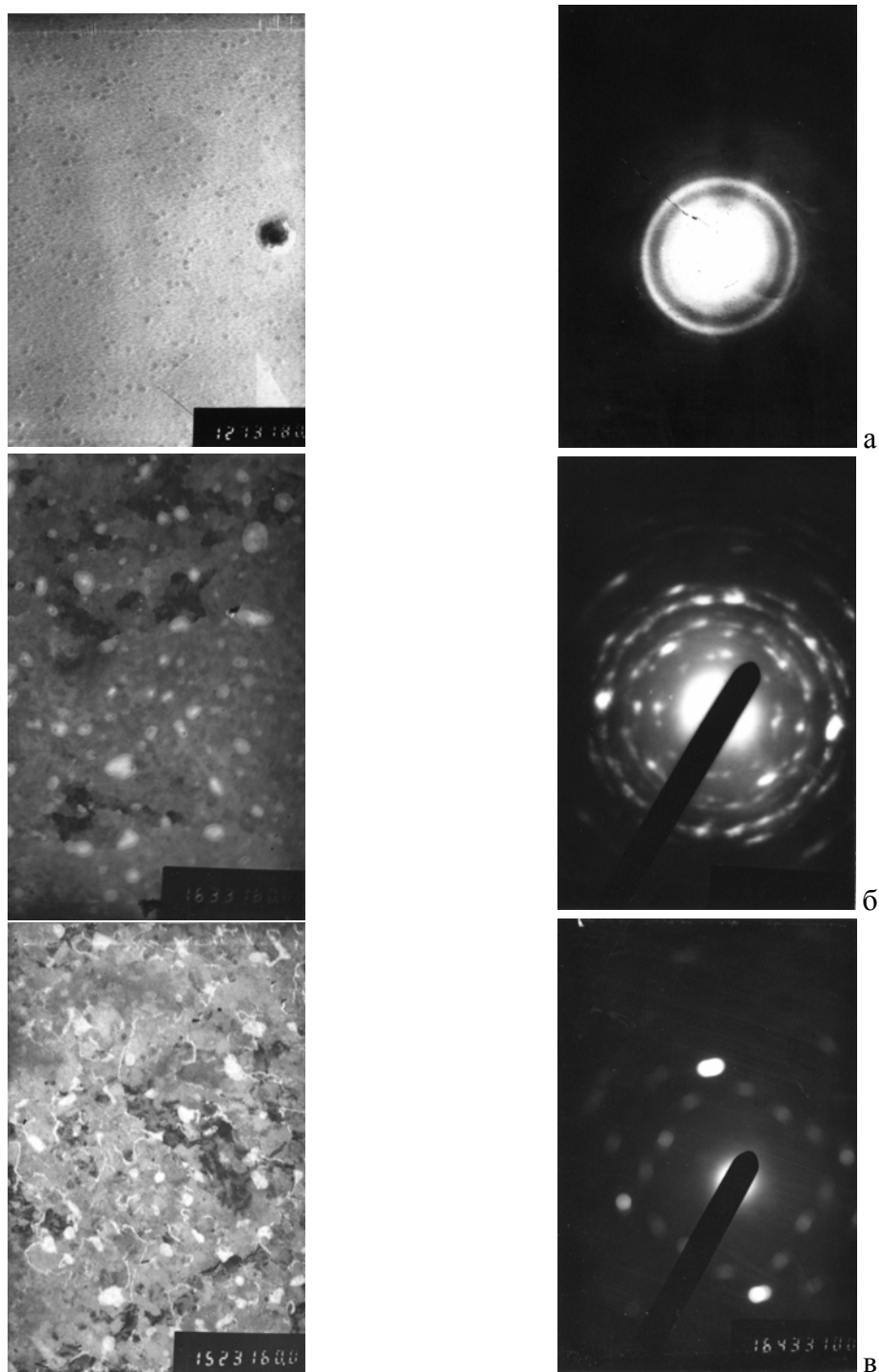


Рис.3. Мікроструктура і електроннограма конденсатів, отриманих на сколах NaCl при температурах підкладки (T_n):

а, б) $T_n \sim 300$ К - NiGe+0,1 ваг.%Hf (x60000); *в, г)* $T_n \sim T_{кр.} + 60$ К - CoGe₂+1 ваг.%Hf (x60000);

д, ж) $T_n \sim T_{кр.} + 100$ К - CoGe₂+0,1 ваг.%Hf (x40000);

значень. Отримані результати з дослідження електроопору аморфних конденсатів підтверджуються даними електронномікроскопічних досліджень - плівки, отримані при температурах менших 520 К, були в аморфному стані (рис.3, *а, б*). Збільшення температури підкладки до

$T_n = T_k + 60$ К (рис.3, *в, г*) показали, що конденсати CoGe₂+1ваг.% Hf мали структуру, яка складається з дрібнодисперсних неупорядкованих зерен. Збільшення температури підкладки до 650-700 К приводило до зміни дифракційної картини: змінювалося співвідношення

інтенсивності кілець, внаслідок утворення аксіальної текстури, виникали дужки, які стягувалися і зменшувалися по довжині

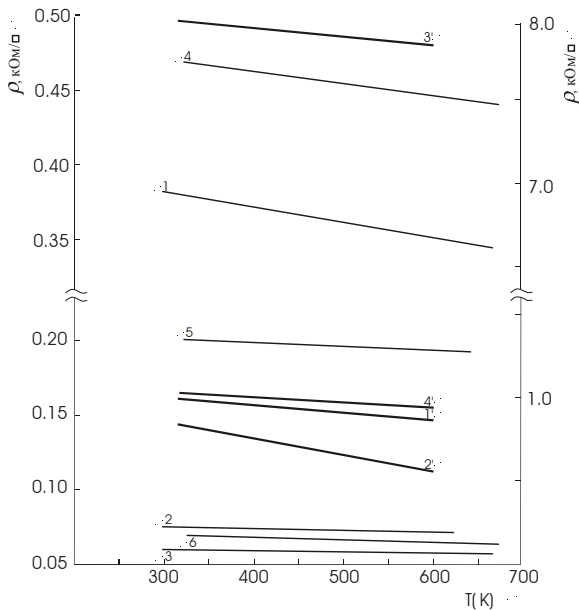


Рис.4. Зміна електроопору кристалічних плівок Me-Ge-P3M ($T_n=520-600$ K):
 $Fe_5Ge_3+0,1$ ваг.%Hf ($T_n=520$ K, 1- $h=50$ нм, 2- $h=100$ нм, 3- $h=150$ нм);
 Fe_5Ge_3+1 ваг.%Hf ($T_n=520$ K, 4- $h=50$ нм, 5- $h=100$ нм, 6- $h=150$ нм);
 $NiGe+0,1$ ваг.%Hf ($T_n=593$ K, 1'- $h=100$ нм, 2'- $h=150$ нм);
 $NiGe+0,1$ ваг.%Hf ($T_n=573$ K, 3'- $h=50$ нм, 4'- $h=150$ нм).

(рис.3,д,ж). У всіх кристалічних конденсатах Me-Ge-P3M для різних товщин зразків і вмісту P3M спостерігали напівпровідникову залежність електроопору від температури. (рис.4). Визначений від'ємний температурний коефіцієнт опору (ТКО) наведений у таблиці.

IV. Обговорення результатів

Дослідження структури плівок Me-Ge та Me-Ge-P3M показало відмінності у дифракційних картинах при зміні складу сплавів. При температурах підкладки, які не перевищували температуру кристалізації ($T_n \leq 300$ K), як було показано раніше [5,6], конденсати метал-германій складаються з дрібнодисперсних неорієнтованих зерен, яким відповідає розмита дифракційна картина. Додавання 0,1 ваг. % P3M приводило до збільшення дисперсності

основного сплаву (рис.3,а) навіть на монокристалі NaCl, що можна пояснити збільшенням поверхневої енергії розділу “підкладка-зародок”, збільшується енергія утворення критичних зародків.

При підвищенні температури підкладки ($T_n \sim T_{кр} + 60$ K) у конденсатах без вмісту P3M спостерігається утворення блоків, а на відповідних дифрактограмах - рефлекси, характерні для монокристалічних плівок [5,6]. У конденсатах, що містять P3M електроннограми відповідають дифракційній картині Дебая-Шеррера (рис.3,з), так як на підкладці формується дрібнокристалічна структура. Електронномікроскопічні знімки від плівок $CoGe_2+0,1(1)$ ваг.%Hf (рис.3,д,ж) вказують на те, що кристалізаційний процес відбувається у всьому об'ємі і має місце збільшення лінійних розмірів дендритних утворень ($L=5-7$ мкм) у порівнянні з плівками осадженими на ізотропних підкладках із ситалу ($L=2-4$ мкм). При зростанні товщини конденсату початковий електроопір спадає, а температура кристалізації зсувається у напрямку нижчих температур.

Термоциклювання плівок Me-Ge-P3M, як і підвищення температури підкладки до $T_n \sim T_{кр} + 100$ K не давало змогу отримувати великих за розмірами кристалітів, як це спостерігалось у подвійних сполуках [5]. Закристалізовані плівки проявляють напівпровідникові властивості - температурний коефіцієнт опору від'ємний (рис.4). Підвищення електроопору для плівок Fe_5Ge_3+1 ваг.%Hf у порівнянні з таким ж при додаванні 0,1 ваг.%Hf, очевидно, пов'язане з концентрацією домішок на міжзеренних границях у сформованій структурі Me-Ge, що спричинює появу додаткового p-n бар'єрного переходу і потребує додаткової енергії при переносі носіїв. Це також проявляється на конденсатах NiGe+P3M, структура яких, згідно з проведеними електронномікроскопічними дослідженнями, є дуже дрібнодисперсною. Введення P3M до основного складу Me-Ge плівки утворює міжкристалітні прошарки з окислів, які роздрібнюють основні кристаліти. Термоциклювання в інтервалі

Залежність температурного коефіцієнту опору (ТКО) від товщини і складу конденсатів у діапазоні температур 300 - 650 К

Склад плівки	Товщина плівки, h, нм	ТКО 1/град.
NiGe+0,1ваг.%Hf	20	$-1,67 \cdot 10^{-3}$
NiGe+0,1ваг.%Hf	200	$-0,97 \cdot 10^{-3}$
NiGe+0,5ваг.%Hf	200	$-0,60 \cdot 10^{-3}$
NiGe+2,0ваг.%Hf	120	$-2,50 \cdot 10^{-4}$
NiGe+2,0ваг.%Hf	200	$-1,56 \cdot 10^{-4}$
CoGe ₂ +0,1ваг.%Hf	120	$-1,25 \cdot 10^{-4}$
CoGe ₂ +0,1ваг.%Hf	200	$-1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe ₅ Ge ₃ +0,1ваг.%Hf	150	$-2,86 \cdot 10^{-4}$
Fe ₅ Ge ₃ +0,1ваг.%Hf	400	$-2,50 \cdot 10^{-4}$
Fe ₅ Ge ₃ +1,0ваг.%Hf	150	$-3,33 \cdot 10^{-4}$
Fe ₅ Ge ₃ +1,0ваг.%Hf	400	$-8,33 \cdot 10^{-5}$

300-600 К не вносило змін у характер провідності. Значення ТКО для плівок вказаних складів зменшується із зростанням товщини конденсатів. Результати цих досліджень дають змогу зробити висновок

про те, що в системах Me-Ge легуюча домішка рідкоземельного елемента відіграє роль аморфизатора і тим самим зростає температурна стабільність аморфної фази.

- [1] Палатник Л.С., Фуке М.Я., Косевич В.М. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*, М.: Наука, (1972).
- [2] Палатник Л.С., Папилов И.И. *Эпитаксиальные пленки*, М.: Наука, (1970).
- [3] В.С.Демиденко, И.И.Наумов, Э.В.Козлов и др. Структурная неустойчивость в металлах и сплавах // *Изв.вузов. Физика*, **8**, с.16-26 (1998).
- [4] Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин Особенности фазового расслоения при нагреве аморфного сплава Fe₉₀Ge₁₀// *ФТТ*, **40(10)**, с.1769-1772 (1998).
- [5] Миколайчук А.Г., Байцар А.С., Яцишин Б.П. Получение и исследование термоэлектрических свойств германидов никеля, железа и кобальта.// *Укр. Физ. журнал*, **29(1)**, с.115-118 (1984).
- [6] Миколайчук А.Г., Байцар А.С., Яцишин Б.П., Герман Н.В. Кинетика кристаллизации тонких пленок германидов никеля и железа // *Металлофизика*, **5(6)**, с. 85-89 (1983).

Heating effect on the structure and conductivity thin films Me-Ge-REM

O.G. Mykolajchuk, A.S. Bajtsar, B.P. Yatsyshyn*

Lviv National University named by I. Franko, department physics of the metals, Ukraine, 79005, Lviv City, Kyrylo and Mefodiy str., 8

*Lviv Comercial Academy, department of the chemistry and physics, 79008, Ukraine, Tugan-Baranovscy str., 10

Structure, temperature and kinetics of amorphous-crystalline transformation, temperature dependences of the conductivity have been studied in Me (Me: Fe,Co,Ni)-Ge- (0,1-2) w.%Hf thin films. Electron microscopy and electron diffraction studies show that the usage of additions lead to the changing of structure and electrical properties.