

УДК 539.216.2:521.793.7
PACS: 61.43.DQ, 68.35RH

ISSN 1729-4428

Г. Байцар¹, О. Миколайчук¹, Б. Яцишин²

Вплив термодинамічних умов напилення на властивості та кінетику кристалізації аморфних конденсатів Hf-(Fe, Co, Ni)-Ge

¹Львівський національний університет ім.Ів.Франка, 79005, Україна, Львів, вул.Кирила і Мефодія,8, тел. 29-64-306

²Львівська комерційна академія, 79008 Україна Львів, вул Туган-Барановського, 10, тел 797-627, E-mail: ecofizbo@iac.lviv.ua

Досліджено процеси росту та кристалізації аморфних конденсатів Hf-(Fe,Co,Ni)-Ge. Проведено порівняння експериментальних результатів та отриманих розрахункових величин температур кристалізації, вказано на відмінності цього параметру, отриманого при малих термодинамічних пересиченнях і у моделі, що базується на визначенні переходу як процесу зміни в'язкості матеріалу. Виявлено значні відхилення від закону залежності температури кристалізації від ентальпії утворення ($T_{кр} = 7,5 \cdot \Delta H$) за моделлю Міедема.

Ключові слова: тонкі плівки, аморфність, кристалізація.

Стаття поступила до редакції 19.05.2004; прийнята до друку 31.08.2004.

Вступ

Кінетика росту, процеси кристалізації та структурні перетворення в тонких плівках чутливі до термодинамічних параметрів процесу напилення та умов проведення відпалу. Структура та електрофізичні властивості матеріалу визначаються термодинамічними умовами напилення, а також товщиною плівки (h), швидкістю випаровування матеріалу з випарника (v_m) або швидкістю росту конденсату (v_p). Визначення метастабільності аморфних сплавів та їх переходу до стабільного кристалічного стану проводять, в основному, у функціональній залежності від температури та часу. Проте навіть вивчення цих параметрів калориметричними методами не визначає степінь перетворень, що проходять в аморфному матеріалі [1,2]. Відомі дослідження з узагальнення деяких основних закономірностей кристалізації аморфної фази при врахуванні термодинаміки даного переходу, але при цьому не розглядаються питання термодинаміки формування матриці під час конденсації [3-4].

Метою цієї роботи було визначення температурних границь стійкості аморфної фази в залежності від термодинамічних умов конденсації і встановлення закономірностей у змінах електрофізичних властивостей конденсатів Hf-перехідний метал (ПМ: Fe, Co, Ni)-напівпровідник (НП: Ge), у залежності від технологічних параметрів одержання (температури підкладки, швидкості росту, термодинамічного пересичення).

I. Експериментальна частина

Тонкоплівкові матеріали Hf-(Fe, Co, Ni)-Ge, отримані методами дискретного випаровування сплавів (тернарні сполуки) та методом узгодженого випаровування компонент (бінарні сполуки) у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па та швидкості конденсації від 4 до 30 нм/с на ситалових підкладках. Як об'єкти досліджень були взяті сплави з вмістом перехідного металу до 25...34 ат. %, які мали схильність до аморфізації. Вихідними матеріалами для отримання сплавів слугували германій напівпровідникової чистоти, карбонільне залізо, електролітично очищений нікель. Товщина отриманих плівок контролювалась під час конденсації за номіналом опору з допомогою приладу В7-20. Вимірювання температури підкладки здійснювалось за допомогою термопари хромель-алюмель.

II. Результати експерименту та методика проведення розрахунків

Експериментально встановлено залежності швидкостей росту конденсатів від температури підкладки при різних величинах густини потоку пари S_0 та термодинамічного пересичення над поверхнею, на яку проводилось напилення (рис. 1).

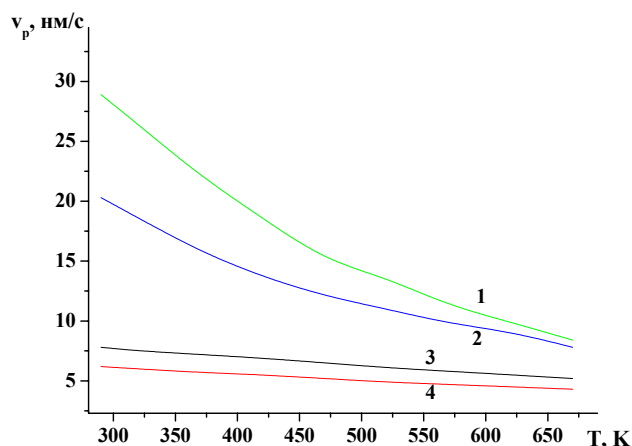


Рис. 1. Залежності швидкостей росту конденсатів $\text{Hf}_{36}\text{Ge}_{64}$ (1,4) та $\text{Hf}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Ge}_{50}$ (2,3) від температури підкладки: 1,2- $S_0=10^{16} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$; 3,4- $S_0=2,5\cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

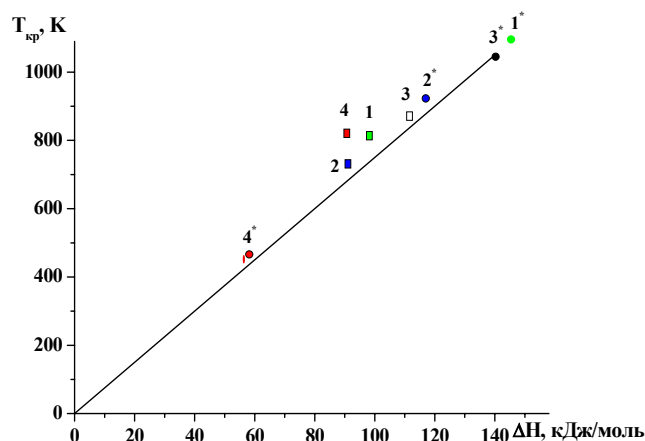


Рис. 2. Залежність вільної енергії активації процесу росту ΔF від температури підкладки, розрахованої за даними з рис. 1.

Згідно теорії абсолютних швидкостей реакцій [5], яка була розвинута та застосована для потреб фізики тонких плівок [6,7] будь-який процес, пов'язаний з перегрупуванням атомів в металах та сплавах (в тому числі формування, кристалізація та перекристалізація) можна описати рівнянням швидкості росту у вигляді:

$$v_p = n \cdot \gamma \cdot e^{-\frac{\Delta F}{kT}} = v_0 \cdot e^{-\frac{\Delta F}{kT}}, \quad (1)$$

де $n = n_0 \cdot e^{-\frac{E_Q}{RT}}$ – кількість активних атомів; n_0 – загальна кількість атомів; E_Q – енергія активації; $\gamma = kT/h$, де h – постійна Планка, k – постійна Больцмана; ΔF – вільна енергія активації процесу росту. Зважаючи, що двом різним температурам підкладок, які мають близькі значення при яких не змінюються умови росту, відповідають різні швидкості росту матеріалу однакового складу, будуть вірні відношення, виведені з попередньої формули:

$$\ln \frac{v_{p1}}{v_0} = -\frac{\Delta F}{kT_{п1}} \quad \text{та} \quad \ln \frac{v_{p2}}{v_0} = -\frac{\Delta F}{kT_{п2}}. \quad (2)$$

Це дає змогу визначити вільну енергію активації процесу росту [6,7] (рис. 2):

$$\Delta F = -\ln \frac{v_{p1}}{v_{p2}} \cdot \frac{k}{\frac{1}{T_{п1}} - \frac{1}{T_{п2}}}, \quad (3)$$

Оскільки зміна величини вільної енергії активації ΔF пропорційна термодинамічному співвідношенню

$$\Delta F = \Delta H - T_{п} \Delta S, \quad (4)$$

де ΔH та ΔS – відповідно, зміна ентальпії та ентропії, що супроводжує процеси росту та кристалізації плівок.

Із залежності $\Delta F = f(T_{п})$ за тангенсом нахилу визначається величина ентропії кристалізації ΔS , а за пересіченням графіку з віссю ординат – ентальпія процесу.

Використовуючи методику [8,9] визначено температури переходів, відповідно до моделі, яка передбачала взаємозалежність між температурою кристалізації $T_{кр}$, енергією активації ΔF та конфігураційною ентропією S_c (виходячи з припущення, що при критичних значеннях величина в'язкості $\eta = \eta_0 \exp(\Delta F/S_c \cdot T_{кр})$). У роботі [10] припускалось, що конфігураційна ентропія не залежить від температури в області фазового переходу, зв'язана з неупорядкуванням аморфної фази і для всіх аморфних сплавів має величину більшу за умовно встановлений рівень. Зважаючи, що енергія активації ΔF у певному обмеженому просторі аморфної матриці пропорційна до ентальпії утворення ΔH , було виведене, з моделі Мієдема, напівемпіричне співвідношення $T_{кр} = 7,5 \Delta H$, згідно з яким проводився розрахунок температур кристалізації (рис. 3):

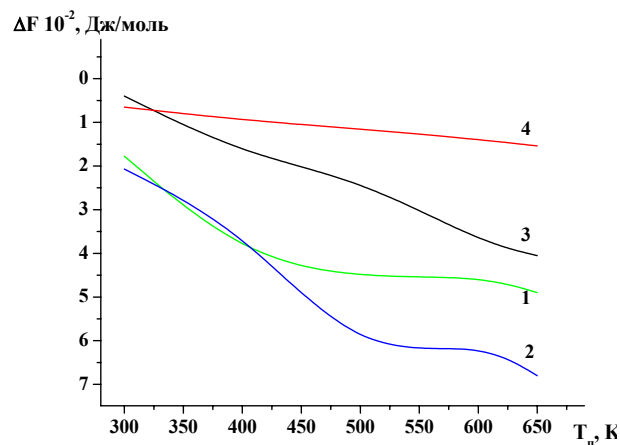


Рис. 3. Порівняння експериментальних (1–4) та розрахованих (1*–4*) даних по температурах кристалізації аморфних конденсатів $\text{Hf}_{36}\text{Ge}_{64}$ (1,4) та $\text{Hf}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Ge}_{50}$ (2,3), отриманих при різних швидкостях росту. Прямая лінія $T_{кр} = 7,5 \Delta H$.

Паралельно з цим було проведено термоцикловання та встановлені температурні залежності електропровідності аморфних та квазіаморфних матеріалів, які були отримані при різних термодинамічних умовах конденсації та з відмінними швидкостями росту, що дозволило перевірити правильність проведених розрахунків. Встановлено, що аморфним конденсатам, отриманим на ізотропних підкладках (ситал, скло, дрібнодисперсна кераміка) при великих термодинамічних пересиченнях та, відповідно, швидкостях росту, відповідало пониження електроопору при нагріванні. Процес кристалізації супроводжувався значним, різким зниженням електроопору. Натомість, аморфні конденсати, отримані при малих термодинамічних пересиченнях, могли характеризуватись аномальним "оберненим" ходом провідності, розширеним температурним діапазоном проходження процесу кристалізації, послідовними спадами електроопору, що пов'язувалось з роздільною кристалізацією компонент. Це дало змогу встановити температури кристалізації та діапазони температур, при яких конденсований рентгеноаморфний матеріал перебуває в метастабільному стані.

III. Обговорення результатів

Дослідженнями ДТА [11] було встановлено, що процес кристалізації аморфних матеріалів одного концентраційного складу, згідно даних по спостерегаємій екзотермічній реакції, розпочинався при однакових температурах. Однак, ширина піку суттєво змінювалась у залежності від термодинамічних умов формування аморфної матриці. За даними рентгеноструктурного та електронномікроскопічного аналізів матеріали перебували в аморфному чи квазіаморфному стані до кінця процесу кристалізації, який добре фіксувався за

змінами електрофізичних характеристик. З цієї причини температуру кристалізації аморфних тонкоплівкових матеріалів слід визначати за даними зміни електропровідності при нагріванні –нижнє значення температурного діапазону відповідає температурі переходу при максимально можливій швидкості росту.

Причиною появи широкого розкиду розрахункових та експериментально визначених величин температур кристалізації може бути зміна механізмів кристалізації, яка викликана різним ростом конденсату при зміні термодинамічних умов наповнення. Крім цього, слід враховувати, що дана модель розрахунку температур кристалізації була запропонована для аморфних бінарних сполук РЗМ-Fe, які отримували з розплаву. Завищені значення розрахункових $T_{кр}$ аморфних конденсатів, отриманих при великих швидкостях росту, збігаються з такими ж відхиленнями у температурах фазових переходів аморфних стрічок, отриманих при високих швидкостях охолодження.

Висновки

Встановленням контролю процесу наповнення та термодинамічних характеристик формування конденсату можна з великою вірогідністю визначити діапазон стабільності та термічної стійкості аморфних матеріалів.

Миколайчук О.Г. – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри "Фізика металів";
Байцар Г.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри "Фізика металів";
Яцишин Б.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії і фізики.

- [1] Altounian Z., Volkert C.A., Strom-Olsen J.O. Crystallization characteristics of Fe-Zr metallic glasses from $Co_{523}Zr_{48}$ to $Co_{20}Zr_{80}$ // *J. Appl. Phys.*, **57** (6), pp. 1777-1782 (1985).
- [2] Altounian Z., Volkert C.A., Strom-Olsen J.O. Crystallization characteristics of Co-Zr metallic glasses from $Fe_{43}Zr_{57}$ to $Fe_{20}Zr_{80}$ // *J. Appl. Phys.*, **58** (3), pp. 1192-1195 (1985).
- [3] Turnbull D. Survey of the thermodynamics and kinetics of crystallization of Si and Ge // *Laser-Solid Interact and Transient Therm. Proc. Mater. Symp.*, Boston, Mass., 1-4 Nov. pp.131-134 (1982).
- [4] Gutzow I., Avramov I. The mechanism of formation, the structure and the hroperties of amorphous films // *Thin Solid Films*, **85** (3-4), pp.203 –221 (1981).
- [5] Глесстон С, Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 352 с.(1940).
- [6] Сухвало С.В. *Структура и свойства магнитных пленок железо-никель-кобальтовых сплавов*. Минск: Наука и техника 336 с (1974).
- [7] Миколайчук А.Г., Байцар А.С, Яцишин Б.П. Влияние условий напыления на формирование и физические свойства пленок эвтектических сплавов Ge-Me (Ni, Fe, Co) // *Депон. в Укр.НИИИТИ*, 8.05.1984, **812**, Ук-84 Деп. 12 с.(1984).
- [8] Buschow R.H.J. Amorphous alloys // *J.Less-Common. Metals*, **110** (1-2), pp. 205-223 (1985).
- [9] Buschow R.H.J. Formation, thermal stability and physical properties of amorphous 3d-based alloys // *Philips. J.Res.*, **39**(6), pp. 255-274 (1984).
- [10] Проценко И.Е., Ньюкина Т.И., Лобода В.Б. Некоторые закономерности кристаллизации аморфной фазы в тонких пленках // *Получение и свойства тонких пленок*, **5**, сс. 20-22 (1978).

- [11] Аронин А.С., Абросимова Г.Е., Кирьянов Ю.В. Образование и структура нанокристаллов в сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ // *ФТТ*, **43**(11), сс.1925-1933 (2001).

A.S. Bajtsar¹, O.G. Mykolajchuk¹, B.P. Yatsyshyn²

Influence of Thermodynamic Conditions During Condensation on Properties and Crystalization Process of the Thin Amorphous Films Hf-(Fe, Co, Ni)-Ge

¹*Ivan Franko Lviv National University, Physic of metals Department, 8Cyryla & Mephodyja Str., Lviv, 79005, Ukraine, tel.29-64-306,*

²*Lviv Commercial Academy, department of the chemistry and physics, 79008, Ukraine,10, Tuhan-Baranovsky str., e-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua*

The purpose of this work was study the processes crystallization amorphous thin films Hf- (Fe, Co, Ni) –Ge by observing the changes of their physical properties and structure. The object of investigations were alloys with metal contents 25-34 at. %, which have propensity to amorphization. The thin films were obtained by a method of coordinated evaporation of alloys in vacuum $2 \cdot 10^{-3}$ with speed of condensation from 4 up to 30 nm/s on ceramic substrates. The comparison of the experimental results and the final values of temperatures of crystallization showed discrepancy for condensates obtained at small thermodynamic satiety, with respect to a model, based on a definition of transition as change in viscosity of a material. Significant deviations from the law that describe the relation between the temperature of crystallization and formation enthalpy ($T_{cr} = 7,5 \cdot \Delta H$) by Miedema model were found.