

## Определение твердофазной растворимости компонентов в плёночной системе Ag-Ge

А.А. Миненков, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь\*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

(Получено 17.06.2014; опубликовано online 29.11.2014)

На примере системы Ag-Ge показана эффективность метода измерения электросопротивления образца в цикле нагрев-охлаждение для определения растворимости компонентов в твердом состоянии в системе с эвтектическим типом взаимодействия. Плёночная система формировалась путём последовательной конденсации компонентов в вакууме. Кривая растворимости германия в серебре, полученная в результате исследования образцов с толщиной плёнки серебра – 100 нм, хорошо согласуется с литературными данными. Энергия активации зернограничной диффузии в системе, согласно оценке, составила 0,8 эВ.

**Ключевые слова:** Тонкие плёнки, Система Ag-Ge, Взаимная растворимость.

PACS numbers: 64.70.kd, 64.75.Bc, 73.61.At

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Успешное применение в современных технологиях многокомпонентных пленочных систем невозможно без четкого понимания характера взаимодействия между компонентами системы. Такое взаимодействие, как правило, описывается с помощью фазовой диаграммы состояния. Для построения фазовых диаграмм, наиболее широко используются методы рентгеноструктурного анализа образцов, отожженных при различных температурах. Однако необходимость приготовления и изучения большого количества различных по составу образцов делает подобные исследования чрезвычайно трудоемкой задачей. Кроме того, в случае тонких пленок амплитуда рассеяния рентгеновских лучей зачастую оказывается недостаточной для надежной регистрации структуры объектов с пониженной размерностью. Существенно упростить построение фазовых диаграмм в пленках позволил метод, предложенный в работе [1] и развитый в работе [2]. Данный метод позволяет визуализировать основные контуры фазовой диаграммы за счет изменений в морфологии пленок, находящихся в различных фазовых состояниях. Однако, указанные методики, как и любые *ex situ* техники, имеют существенный недостаток - они позволяют исследовать только начальное и конечное состояние системы и не дают информации о кинетике происходящих при этом процессов. Кроме того, такие методики ограничено применимы для изучения свойств наноразмерных систем, в которых, в силу повышенной диффузионной подвижности, не всегда можно гарантировать, что состояние системы не изменится в процессе охлаждения образца после его отжига. Поэтому в настоящее время актуальна разработка новых *in situ* техник, т.е. методов, в которых препарирование и исследование нанообъектов происходит в едином экспериментальном цикле [3-6]. К сожалению, каждая *in situ* методика накладывает на объект исследования определенные ограничения. Например, *in situ* электронная дифрактометрия, являющаяся очень мощным инструментом исследования взаимодействия компонентов в твердом состо-

янии в плёночных системах [4, 5], обладает недостаточной разрешающей способностью и хорошо подходит в основном к системам, компоненты которой имеют схожую кристаллическую структуру.

В данной работе для исследования взаимной растворимости компонентов в бинарных пленочных системах, вне зависимости от типа их кристаллической структуры, предлагается использовать метод измерения электросопротивления образца в цикле нагрев – охлаждение. Данный *in situ* метод чрезвычайно чувствителен к изменениям состояния системы и хорошо зарекомендовал себя ранее при изучении взаимной диффузии в плёночных системах [6, 7]. Можно ожидать, что измерение электросопротивления слоистой пленочной системы в ходе ее нагрева позволит регистрировать температуры начала и окончания процесса образования твёрдого раствора в исследуемой системе. Также, принимая во внимание диффузионную природу данного процесса [6], оценить энергию его активации. Естественно, что данный метод является косвенным, но при этом он способен значительно дополнить существующие прямые методы исследования твердофазной растворимости компонентов в бинарных системах.

### 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для апробации новой методики удобно использовать модельные системы с простым типом взаимодействия, и система Ag-Ge является одной из них. Компоненты данной системы образуют фазовую диаграмму типа «простая эвтектика» с взаимной растворимостью компонентов, ограниченной в твёрдом и неограниченной в жидком состоянии. Эвтектический состав образуется при 24.5 ат. % Ge и температуре 651 °С. Предельная растворимость германия в серебре составляет 9.6 ат. % при эвтектической температуре, в то время как при комнатной температуре она не превышает 0.1 ат. %. Следует отметить, что растворимость серебра в твёрдом германии ничтожно мала [8].

Исследуемые пленочные системы получались путём последовательной конденсации компонентов при

\* [aleksandr.p.kryshstal@univer.kharkov.ua](mailto:aleksandr.p.kryshstal@univer.kharkov.ua)

электроннолучевом испарения их из независимых источников в вакууме  $1 \cdot 10^{-7}$  мм. рт. ст. В качестве подложки использовалась стеклянная пластина с предварительно нанесенным подслоем аморфного углерода (рис. 1). Плёнка углерода предотвращала взаимодействие подложки с исследуемой системой. Далее на углеродный подслоя через специальную маску нанесли серебряные контакты. Затем подложка помещалась в медный блок-нагреватель, где в ходе первого цикла нагрев-охлаждение контакты отжигались до температуры  $550^\circ\text{C}$ . После остывания подложки до комнатной температуры, без нарушения вакуума, на неё последовательно конденсировались компоненты исследуемой пленочной системы. Толщины слоёв серебра и германия контролировались по уходу частоты кварцевого резонатора. Массовая толщина пленки серебра для всех образцов составляла 100 нм, а германия варьировалась в диапазоне 1,5-7 нм, что соответствовало концентрации германия в системе 2-9 ат. %. Толщина пленки серебра в 100 нм была выбрана для того, чтобы обеспечить достаточную электропроводность слоя и исключить влияние размерных эффектов на исследуемые процессы.

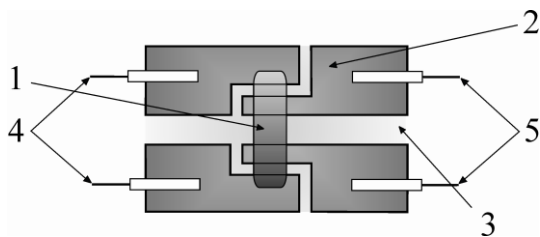


Рис. 1 – Подложка для пленочных систем: 1 – исследуемый образец, 2 – серебряные контакты, 3 – подслоя углерода, 4 – токовые контакты, 5 – измерительные контакты

Температурная зависимость электросопротивления образца регистрировалась при помощи четырехточечной измерительной схемы. Скорость изменения температуры в циклах нагрев-охлаждение не превышала  $1\text{ К мин}^{-1}$ . В качестве датчика температуры использовалась термопара К-типа, погрешность измерений составляла  $\pm 5\text{ К}$ . Погрешность определения сопротивления не превышала  $\pm 0.1\text{ Ом}$ . Измерения проводились в автоматическом режиме с использованием программно-аппаратного комплекса на базе прецизионного АЦП, источника тока и программного обеспечения для ПК. При этом максимальный ток через образец не превышал  $10\text{ мкА}$ , что позволяло не учитывать эффекты, связанные с электростимулированной диффузией [9].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена температурная зависимость электросопротивления пленки чистого серебра толщиной 100 нм. Видно, что с увеличением температуры сопротивление образца монотонно растёт в соответствии с температурным коэффициентом (ТКС) вплоть до температуры  $450^\circ\text{C}$ . Небольшой прогиб кривой при температуре  $250^\circ\text{C}$  вероятно обусловлен релаксацией изначально неравновесной пленки серебра. По достижении температуры  $500^\circ\text{C}$  сопротив-

ление начинает экспоненциально возрастать, и уже при  $550^\circ\text{C}$  плёнка теряет проводимость. Это связано с активацией процессов рекристаллизации, образования и роста пор, приводящих, в конечном итоге, к распаду сплошной поликристаллической пленки серебра на островковую [10].

Добавление Ge кардинально меняет характер изменения электросопротивления пленки Ag. Так, на рис. 2 приведена температурная зависимость электросопротивления пленки Ag той же толщины, покрытой слоем германия толщиной 3 нм (4 ат. % Ge). Видно, что до  $200^\circ\text{C}$  сопротивление пленочной системы Ag-Ge изменяется аналогично сопротивлению пленки чистого серебра. По достижении упомянутой выше температуры происходит незначительное уменьшение сопротивления, вследствие ухода дефектов и напряжений в изначально неравновесном образце. Затем характер зависимости электросопротивления меняется, и начиная с температуры  $275^\circ\text{C}$  наблюдается его рост. Это связано с активацией процессов диффузии в пленочной системе [6]. Атомы Ge, диффундируя преимущественно по границам зерен Ag, растворяются в серебре в соответствии с фазовой диаграммой. По мере повышения температуры концентрация Ge в зернах Ag увеличивается, приводя к росту электросопротивления, и при достижении температуры  $380^\circ\text{C}$  данный процесс заканчивается, т.е. в системе, в соответствии с фазовой диаграммой, завершилось формирование однородного твердого раствора на основе серебра. При дальнейшем повышении температуры электросопротивление твердого раствора Ag-Ge монотонно увеличивается, подобно сопротивлению пленки чистого серебра.

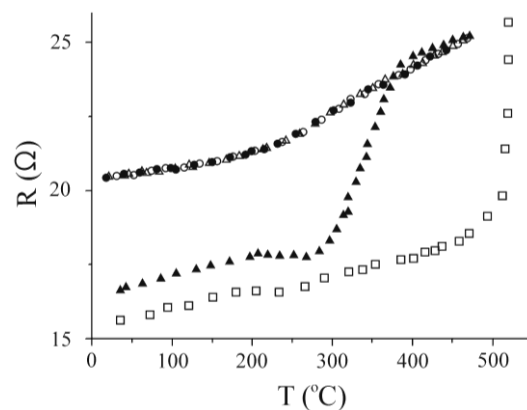


Рис. 2 – Температурная зависимость электросопротивления пленки Ag (□) и пленочной системы Ge(4 ат.%) / Ag (первый цикл: ▲ – нагрев, ● – охлаждение; второй цикл: Δ – нагрев, ○ – охлаждение). Толщина пленки серебра – 100 нм

При остывании до комнатной температуры сопротивление пленочной системы плавно уменьшается, претерпевая перегиб в области около  $200^\circ\text{C}$ , что вероятно связано с частичным распадом пересыщенного твердого раствора Ag-Ge. Важно отметить, что температурные зависимости электросопротивления образца, полученные в ходе повторных циклов нагрев-охлаждение, полностью совпадали с кривой остывания пленочной системы в первом цикле (рис. 2). Это свидетельствует о том, что все процессы

характерные для исследуемого интервала температур, завершили в ходе первого цикла нагрев-охлаждение.

Следовательно, метод измерения электросопротивления пленочной системы в цикле нагрев-охлаждение позволяет определить температуру начала и окончания процесса формирования твердого раствора в слоистой пленочной системе Ag-Ge. Сопоставляя исходную концентрацию компонентов с температурой гомогенизации в системе Ag-Ge можно определить предельную растворимость германия в серебре при данной температуре. Так, температура гомогенизации в системе Ag-(4 ат. % Ge) составила 380 °С.

Аналогичные исследования были проведены и для других пленочных систем с различной концентрацией атомов Ge. На рис. 3 приводятся результаты определения предельной растворимости германия в серебре при различных температурах. Видно, что значения растворимости, полученные с помощью метода измерения электрического сопротивления образца, хорошо согласуются с известными литературными данными.

При помощи методики, использованной в работе [6] для определения энергии активации диффузии, была оценена энергия активации процесса, происходящего в области резкого увеличения сопротивления пленочной системы Ag-Ge. По результатам оценки данная энергия составила 0,8 эВ. Полученное значение, вероятно, следует рассматривать как энергию активации зернограничной диффузии, поскольку основной вклад в электросопротивление поликристаллической пленочной системы вносит рассеяние электронов именно на границах зерен [11].

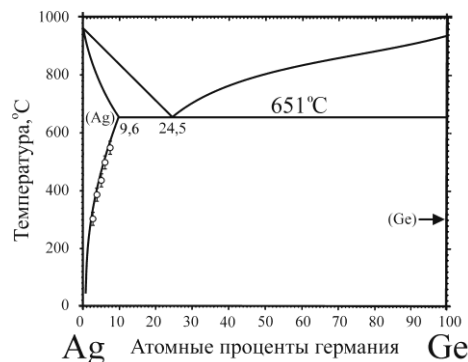


Рис. 3 – Фазовая диаграмма состояния системы Ag-Ge [8].  $\circ$  – соответствует предельной растворимости германия в серебре, полученной в рамках настоящего исследования

Таким образом, в результате проведенных исследований показана эффективность метода измерения температурной зависимости электросопротивления слоистой пленочной системы для определения твердофазной растворимости компонентов в системах с эвтектическим типом взаимодействия. Основным достоинством данной техники является возможность исследования наноразмерных пленочных систем, вне зависимости от их кристаллической структуры. Естественно, предложенная *in situ* методика не лишена недостатков и ограничений. Так, измерение электросопротивления применимо, в основном, для пленок материалов с хорошей электрической проводимостью и толщиной, достаточной для протекания электрического тока.

## Determination of Solid State Solubility of the Components in the Ag-Ge Film System

A.A. Minenkov, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshstal

*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody Sq., 61022 Kharkov, Ukraine*

The efficiency of determination of solid state solubility of the components in the system with an eutectic type of interaction (Ag-Ge) by means of measuring the sample electrical resistance during thermal cycling has been shown. Film systems were formed in a vacuum by sequential condensation of components. The solubility curve of germanium in silver, obtained from the study of the samples with silver film thickness of 100 nm, is in good agreement with available literature data. The activation energy of grain-boundary diffusion has been estimated as 0,8 eV.

**Keywords:** Thin films, Ag-Ge system, Mutual solubility.

## Визначення твердофазної розчинності компонентів в плівковій системі Ag-Ge

О.О. Міненков, С.І. Богатиренко, О.П. Кришталь

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

На прикладі системи Ag-Ge показана ефективність методу вимірювання електроопору зразка при нагріванні-охолодженні для визначення розчинності компонентів у твердому стані в системі з евтектичним типом взаємодії. Плівкова система формувалася у вакуумі шляхом послідовної конденсації компонентів. Крива розчинності германію в сріблі, отримана в результаті дослідження зразків з товщиною плівки срібла – 100 нм, добре узгоджується з літературними даними. Енергія активації зерномежевої дифузії, згідно оцінки, склала 0,8 еВ.

**Ключові слова:** Тонкі плівки, Система Ag-Ge, Взаємна розчинність.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.А. Векшинский, *Новый метод металлографического исследования сплавов* (М.: Гостехиздат: 1944).
2. Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин, Л.К. Григорьева, В.Н. Сухов, *ДАН СССР* **280** No 4, 858 (1985).
3. G. Dehm, J.M. Howe, J. Zweck. *In-situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science* (John Wiley & Sons: 2012).
4. С.И. Богатыренко, *ЖТФ* **84** № 9, 113 (2014) (S.I. Bogatyrenko, *Tech. Phys.* **59**, 1374 (2014)).
5. А.Р. Крышталъ, С.И. Богатыренко, R.V. Sukhov, А.А. Миненков. *Appl. Phys. A* **116**, 1891 (2014).
6. А.А. Minenkov, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, А.Р. Kryshstal, *Phys. Solid State* **56** No 4, 823 (2014).
7. S.I. Bogatyrenko, N.T. Gladkikh, А.Р. Kryshstal', А.Л. Samsonik, V.N. Sukhov, *Phys. Met. Metallogr.* **109** No 3, 255 (2010).
8. H. Okamoto, *Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys* (ASM International: 2000).
9. *Thin Films: Interdiffusion and Reactions* (Ed. by J. Poate, K. Tu, J. Mayer) (Wiley: New York: 1978).
10. J. Petersen, S.G. Mayr, *J. Appl. Phys.* **103**, 023520 (2008).
11. К.Л. Чопра, *Электрические явления в тонких плёнках* (М.: Мир: 1972).