

Б.П. Яцишин, Н.І. Доманцевич

Зміна структури та електропровідних характеристик тонких плівок під час довготривалого старіння

Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com; nina.domantzevich@gmail.com

Досліджено зміну структури поверхні та електропровідні характеристики кристалічних тонких плівок тернарних сполук (La, Y, Sc)-(Ni, Fe)-Ge з вмістом металу не більше 50 ат. %, які були отримані методами вакуумного напилення. Показано напрямки росту дефектності плівок при старінні більше 20 років, проаналізовано їх вплив на електропровідні характеристики конденсатів.

Ключові слова: тонкі плівки, старіння, електронна мікроскопія.

Стаття постуила до редакції 19.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

Вступ

Отримання кристалічних тонкоплівкових структур систем тернарних сполук є складним технологічним завданням, яке реалізується лише при дотриманні певних технологічних вимог з урахуванням термодинамічних умов напилення. В основному, такі кристалічні тонкоплівкові матеріали отримують при високих швидкостях осадження ($v_p > 10^3$ нм/с) новітніми методами вакуумної конденсації (плазмові технології, метод електричного вибуху), або за допомогою спеціальних технічних застосувань деякими методами термічного випаровування матеріалу (дискретне випаровування сполуки, узгоджене випаровування з двох незалежних джерел тощо) при $v_p < 30$ нм/с. Часова стабілізація структури та властивостей таких матеріалів залежить від їх складу, технологічних параметрів отримання та умов експлуатації [1, 2]. При цьому зазначають, що характеристики тонкоплівкових матеріалів, отриманих методами термічного випаровування, більш відповідають масивним зразкам, проте є менш стабільні по властивостях і структурі зразкам, отриманих при високих швидкостях осадження.

Метою даної роботи було вивчення часових змін структури та електропровідних характеристик кристалічних конденсатів тернарних систем складу 25 ат.% (La, Y, Sc)-25 ат.% (Ni, Fe) - 50 ат.% Ge, більшість яких були ідентифіковані як сполуки стехіометричної фази $RMeGe_2$, а також плівки бінарного германіда $P3M ScGe_2$ (67 ат.% Ge).

I. Експериментальна частина

Матеріалами для досліджень служили кристалічні тонкоплівкові конденсати, піддані довготривалому старінню (до 20 років) у складських умовах, а також які періодично експлуатувались як елементи термоелектричних перетворювачів (зразки зі скандієм). Всі зразки були отримані у відповідності до технологічних умов у вакуумі 10^{-3} Па зі швидкістю конденсації від 4 до 30 нм/с: із лантаном та скандієм – методом дискретного випаровування сплаву, із ітрієм – методом узгодженого випаровування компонент. Зразки характеризувались високою адгезією. Матеріал підкладки – ситал. Товщина конденсатів становила 60 – 120 нм.

Дослідження поверхні зразків проводилось на скануючому мікроскопі EVO 40XVP з високою роздільною здатністю.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Довготривале старіння привело до підвищення електроопору кристалічних конденсатів, відхилення від початкового номіналу у яких залежало від умов конденсації (в основному по показниках: температура підкладки під час напилення T_n , термодинамічне пересичення під час конденсації Z_p , швидкість росту конденсату v_p тощо), матеріалу

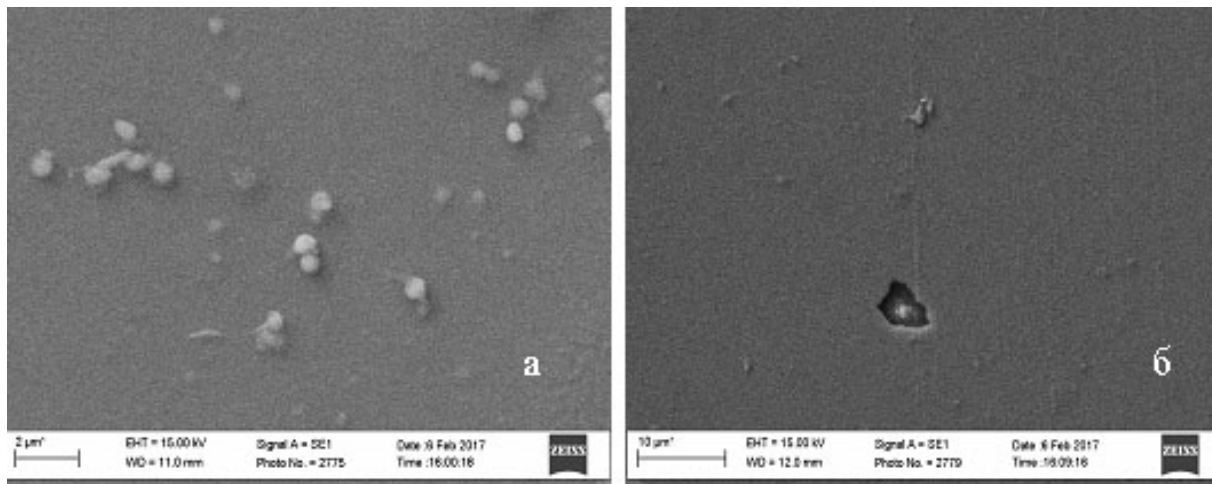


Рис. 1. Морфологія поверхні плівок $Y_{25}Fe_{25}Ge_{50}$, отриманих при $v_p = 6$ нм/с та $T_n = 710$ К методом узгодженого випаровування компонент, після довготривалого старіння в ексикаторі (а – X 6000, б – X 2000; у лівому кутку мікрофотографії показано масштаб).

(сполуки), умов складування та експлуатації. Найменшими відхиленнями від початкового електроопору при довготривалому старінні характеризувались кристалічні конденсати $Y_{25}Fe_{25}Ge_{50}$, напилених методом узгодженого випаровування компонент на підкладку при $T_n = 710$ К зі швидкістю $v_p = 6$ нм/с, а також $LaNiGe_2$, які були отримані в таких же умовах. У перших відхилення становило 15 - 25 %, у других – 26 - 40 %. Тонкоплівкові кристалічні зразки тернарних сполук із Sc та La, які були отримані $T_n = 650$ К, характеризувались значними відхиленнями електроопору до 80 %. Проте найбільш нестабільними виявились тонкоплівкові кристалічні зразки $ScGe_2$, які першопочатково тривалий час (4 роки) експлуатувались як термопарні елементи, що мали відхилення від номіналу електроопору в 3 рази (відходом від допустимих значень термо-е.р.с. вже на 3 році експлуатації).

Кристалічні плівки германідів рідкісноземельних та перехідних металів кристалізуються при температурах підкладки вище 580 - 600 К. Мінімальна температура підкладки, при якій конденсат має повністю кристалічну структуру залежить від умов напилання – швидкості випаровування матеріалу і росту конденсату, ступені вакуума, типу підкладки, товщини плівки. Проте найкращу часову стабільність по характеристиках електроопору показали плівки, конденсовані при максимально високій допустимій для даної ситалової підкладки температурі. Структура поверхні таких плівок після довготривалої двадцятирічної витримки рівномірно щільна, без видимих дефектів типу пор та каверн (рис. 1, а). Утім, спостерігався ріст кристалічних конгломератів переважно округлої форми з розмірами $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Виявлені пошкодження плівки у вигляді пор були віднесені до дефектів першопочаткового отримання конденсату, які, однак, не розрослись при часовій довготривалій витримці (рис. 1, б).

Аналогічні стабільні характеристики показали кристалічні конденсати $LaNiGe_2$, які, у свій час, були отримані в таких же умовах, що і попередні плівки.

Структура поверхні таких плівок чиста, без особливо великих дефектів, хоча в окремих місцях видно сліди рекристалізації та утворення структур, розмір яких міг досягати $1,6 \cdot 10^{-5}$ м (рис. 2).

Зниження температури підкладки, підвищення швидкості росту, пересичення під час конденсації, переміна типу підкладки та інші зміни, що міняють термодинамічні режими напилання, неодмінно приводять до трансформацій у довготривалій стабільності властивостей та структури осадкового матеріалу [3-5]. Такі матеріали підпадають під рекристалізацію, у них виникають області збільшеної дефектності, знижується адгезія з підкладкою. В основному такі ділянки виникають у місцях мікроскопічних дефектів та нерівностей підкладки. Для плівок, отриманих при $T_n = 670$ К на ситалі, це характерні мікроскопічні тріщини та борозни, шириною $d = 3 \cdot 10^{-6}$ м, утворені рекристалізацією та розтріскуванням матеріалу. Кристалічні новоутворення, які зростають з конденсату, можуть мати голчасті закінчення, що характерно для процесів

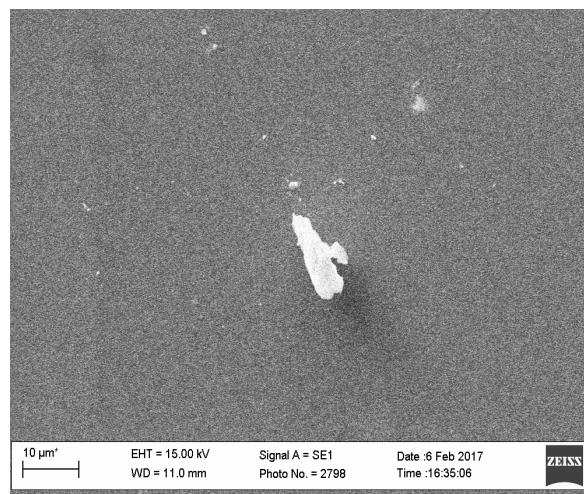


Рис. 2. Зображення поверхні кристалічних плівок $LaNiGe_2$, отриманих методом дискретного випаровування при $v_p = 5$ нм/с та $T_n = 700$ К, після 20 років старіння (X1000).

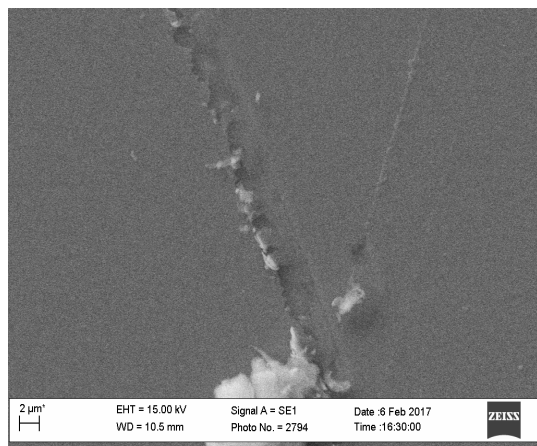


Рис. 3. Наслідки рекристалізаційних процесів під час довготривалого старіння у кристалічному конденсаті LaFeGe_2 (X2000).

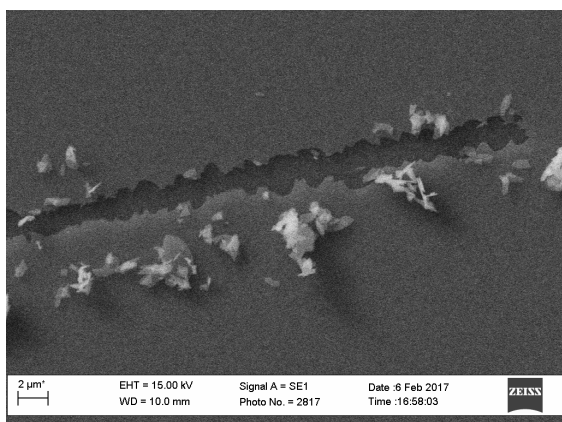


Рис. 4. Характерні особливості структури кристалічної плівки ScGe_2 після довготривалого старіння (X3000).

довготривалого старіння. Звичайно, що збільшення кількості таких дефектів, приводить до значного зростання електроопору (рис. 3).

Проте, найбільшу нестабільність структури та,

- [1] Д.М. Фреїк, Б. П. Яцишин, Фізика і хімія твердого тіла 8(1), 7 (2007).
- [2] Б.П. Яцишин, Матеріали та технології формування аморфних та наноструктурних плівок на основі германідів РЗМ (Видавництво Львівської комерційної академії, Львів, 2008).
- [3] Л.С. Палатник, И.И. Папилов, Эпитаксиальные пленки (Металлургия, Москва, 1970).
- [4] Л.С. Палатник, И.И. Папилов, Ориентированная кристаллизация (Металлургия, Москва, 1967).
- [5] Э.И. Точицкий, Кристаллизация и термообработка тонких пленок (Минск, 1976).

B.P. Yatsyshyn, N.I. Domantsevych

The Changes of Structure and Electrical Properties of Thin Films During Long-Term Aging

Lviv University of Trade and Economics, 79008, Ukraine, Lviv, st. Tugan-Baranowski, 10,
e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com; nina.domantzevich@gmail.com

The changes of surface structure and electrical properties of crystalline thin films of ternary compounds (La, Y, Sc)-(Ni, Fe)-Ge with metal content of not more than 50 at. percent, which were obtained by vacuum deposition, were investigate. The directions of growth defects of films in aging over 20 years shown also as the influence of aging on the electrical properties of the condensates analyzed.

Key words: thin films, aging, electron microscopy.

відповідно, властивостей виявили у кристалічних плівках ScGe_2 , у яких процеси рекристалізаційного старіння вкрай активні вже на 4-5 році (рис. 4). Цей матеріал експлуатувався як термопарний плівковий елемент у вузькому температурному діапазоні 273 - 393 К. Однак, навіть таке незначне термоциклювання проявило всі негативні моменти, які виникли при отриманні конденсату. Адже для незначних термодинамічних пересичень при отриманні конденсату ймовірність утворення зародків, які розорієнтовані на десятки кутових секунд, висока. Такої розорієнтації достатньо для утворення дислокацій, дефектів упаковки чи областей з напруженнями великої величини. Саме це проявляється при довготривалому старінні, підсилюючись дестабілізаційними процесами з-за виникнення напружень підкладкою та плівкою.

Висновок

Дослідженнями встановлено, що температура підкладки є одним з основних параметрів, які не лише першопочатково встановлюють проходження процесу кристалізації і вплив на структуру конденсатів, але й визначають хід процесів старіння конденсату, які мають релаксаційний та поступовий характер. Це свідчить про домінуючий вклад деградаційних процесів у структурі, дифузії матеріалу, стоку дефектів, а значна різниця у змінах структури тонкоплівкових матеріалів, які в експлуатації вказує ще можливі впливи оточуючого середовища (парів води) на конденсат та збереження міцності адгезійних зв'язків в процесі термоциклювання.

Яцишин Б.П. – професор, доктор технічних наук;
Доманцевич Н.І. - професор, доктор технічних наук,
професор кафедри товарознавства та технології непродовольчих товарів.