

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА НА ТВЕРДОФАЗНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ В ПЛЁНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Ag-Ge

А. А. Миненков, А. П. Крышталь

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,  
Украина, Харьков,*

Поступила в редакцию 29.06.2015

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования твердофазной растворимости Ge в тонких плёнках Ag. Для определения растворимости использовался метод измерения электросопротивления слоистых плёночных систем Ag-Ge в ходе цикла нагрев-охлаждение. Плёночная система формировалась путём последовательной конденсации компонентов в высоком вакууме. В результате исследования построены кривые растворимости германия в серебре для образцов с характерным размером 50, 25 и 13 нм. Показано значительное увеличение растворимости германия в серебре при уменьшении толщины образцов, а также смещение кривой растворимости в область более низких температур.

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, система Ag-Ge, взаимная растворимость.

## ВПЛИВ ХАРАКТЕРНОГО РОЗМІРУ НА ТВЕРДОФАЗНУ РОЗЧИННІСТЬ У ПЛІВКОВІЙ СИСТЕМІ Ag-Ge

О. О. Мінєнков, О. П. Кришталь

У даній роботі наводяться результати експериментальних досліджень твердофазної розчинності Ge в тонких плівках Ag. Для визначення розчинності використовувався метод вимірювання електроопору шаруватих плівкових систем Ag-Ge в ході циклу нагрів-охолодження. Плівкова система формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у високому вакуумі. В результаті дослідження побудовані криві розчинності германію в сріблі для зразків з характерним розміром 50, 25 і 13 нм. Показано значне збільшення граничної розчинності германію в сріблі при зменшенні товщини зразків, а також зсув кривої розчинності в область більш низьких температур.

**Ключові слова:** тонкі плівки, система Ag-Ge, взаємна розчинність.

## EFFECT OF SIZE ON THE SOLID STATE SOLUBILITY IN AG-GE FILM SYSTEM

A. A. Minenkov, A. P. Kryshstal

The results of the experimental investigation of the solid-state solubility of Ge in thin Ag films have been reported. The method of samples' electro resistance measurement during a heating-cooling cycle was used to determine the solubility. The film systems were formed by successive condensation of the components in a high vacuum. The solubility curves of germanium in silver for samples with a characteristic size of 50, 25 and 13 nm were sketched. The significant increase of germanium terminal solubility in silver with characteristic size reduction, as well as the shifting of solubility curves to the region of lower temperatures was shown.

**Keywords:** thin films, the system Ag-Ge, the mutual solubility.

### ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование бинарных плёночных систем требует четкого понимания характера взаимодействия компонентов, которое, для равновесных систем, описывается фазовой диаграммой состояния. К настоящему времени установлено, что с уменьшением характерного размера основные контуры

фазовой диаграммы сдвигаются в область более низких температур. Так, известно понижение температуры плавления эвтектики, смещение линий ликвидуса и солидуса при уменьшении характерного размера системы [1, 2, 3]. В то же время экспериментальные данные о закономерностях формирования твердых растворов в бинарных наносистемах

достаточно ограничены. Впервые на увеличение твердофазной растворимости указывалось еще в работе [1], в которой в результате электронографических исследований изотермических сечений фазовой диаграммы Al-Cu было обнаружено, что для плёночных систем толщиной 25 нм предельная растворимость меди в алюминии увеличилась до 18 масс. % по сравнению с 5,7 масс. % для массивных образцов.

В работе [4] для определения взаимной растворимости компонентов бинарных систем нами было предложено использовать метод измерения электросопротивления образцов в цикле нагрев-охлаждение, который хорошо зарекомендовал себя ранее при исследовании диффузии в наноразмерных плёночных системах [5]. В результате исследования было показано, что данный метод позволяет определить температуру начала и окончания процесса формирования твердого раствора в исследуемой слоистой пленочной системе и, сопоставляя исходную концентрацию компонентов с температурой гомогенизации в системе, можно определить растворимость при данной температуре. Значения растворимости для массивных образцов, полученные в результате, хорошо коррелировали с известными литературными данными. Настоящая работа является логическим продолжением этих исследований, но основное внимание в ней будет уделено влиянию характерного размера системы на растворимость компонентов в твердом состоянии.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Так как исследование взаимной растворимости компонентов в наноразмерных системах является достаточно трудной задачей, целесообразно использовать модельные системы с простым типом взаимодействия; и система Ag-Ge является одной из таких. Компоненты данной бинарной системы образуют фазовую диаграмму эвтектического типа. Жидкая фаза эвтектического состава формируется в системе при 24,5 ат. % германия и температуре 651 °С. Предельная твердофазная

растворимость германия в серебре ( $X_a$ ) достигает 9,6 ат. %, а растворимость серебра в германии незначительна [7].

Исследуемые пленочные системы формировались путем последовательной конденсации компонентов при электроннолучевом испарении из независимых источников в вакууме  $1 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. Использование слоистых плёночных систем позволяет добиться атомарного контакта между последовательно осаждёнными компонентами, что необходимо для исследования их взаимодействия. Кроме того, можно в широких пределах варьировать массовое соотношение компонентов в системе, изменяя толщины слоёв серебра и германия.

Слоистые плёночные системы Ag-Ge формировались на стеклянной подложке с предварительно осаждёнными серебряными контактами и аморфным углеродным подслоем. Последний — служил для предотвращения взаимодействия подложки с исследуемой системой. Были сформированы три серии образцов. В первой — толщина слоя серебра была постоянной и составляла 50 нм, в то время как толщина слоя германия варьировалась в диапазоне 3–9,5 нм (~3–9 ат. %). Вторая серия состояла из образцов с постоянной толщиной слоя серебра 25 нм и слоя германия переменной толщины 2–5,5 нм (~4–11 ат. %). В третьей — толщина плёнки серебра составляла 13 нм, а германия — 1–3,5 нм (~4–14 ат. %) Толщина слоя серебра обеспечивала сплошность образцов во всём диапазоне исследуемых температур, что важно для хорошей электропроводности. Также выбранная концентрация германия позволяла избежать контактного плавления в бинарной системе и, как следствие, распада плёнки при нагреве.

В качестве экспериментального базиса исследования использовался метод измерения электросопротивления образцов в ходе термоциклирования. Температурная зависимость электросопротивления образца регистрировалась при помощи четырёхточечной измерительной схемы. Скорость изменения температуры в циклах нагрев-охлаждение не превышала 1 К·мин<sup>-1</sup>. В качестве датчика температуры использовалась термопара К-типа, погрешность

измерений составляла  $\pm 5$  К. Погрешность определения сопротивления не превышала  $\pm 0,1$  Ом. Измерения проводились в автоматическом режиме с использованием программно-аппаратного комплекса на базе 16 разрядного АЦП Advantech USB-4718, источника тока и программного обеспечения для ПК. При этом максимальный ток через образец не превышал 10 мкА, что позволяло не учитывать эффекты, связанные с электростимулированной диффузией [8]. Более детальное описание экспериментальной методики доступно в [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена температурная зависимость электросопротивления двухслойной плёночной системы с толщиной слоя серебра 25 нм и германия 3,6 нм, что соответствует Ge (7 ат. %)/Ag. Характер данной зависимости типичен для всех исследованных образцов. Видно, что на начальной стадии нагрева, приблизительно до 150 °С, наблюдается незначительный рост сопротивления, соответствующий температурному коэффициенту сопротивления (ТКС) чистого серебра. По достижении указанной выше температуры активируются два конкурирующих диффузионных процесса. Первый — наблюдался нами ранее для плёнки чистого серебра [4] и, вероятно, вызван релаксацией изначально неравновесной структуры конденсированной плёнки Ag. Данный процесс приводит к уменьшению сопротивления образца, в то время как второй, связанный с растворением германия в серебре, приводит к увеличению сопротивления исследуемой системы. При дальнейшем увеличении температуры ( $>250$  °С) второй процесс начинает доминировать, концентрация германия по границам зёрен серебра возрастает согласно фазовой диаграмме, что, в итоге, приводит к увеличению сопротивления образца. Подобное поведение, как отмечалось ранее в [4], не характерно для плёнок чистого серебра той же толщины. По мере повышения температуры, вплоть до 420 °С, сопротивление монотонно увеличивается, однако затем зависимость претерпевает изгиб и далее рост происходит в соответствии

с ТКС раствора Ag-Ge. При охлаждении до комнатной температуры сопротивление плёночной системы плавно уменьшается без каких-либо особенностей. Их отсутствие свидетельствует о том, что твёрдый раствор Ag-Ge не распадался при использованной скорости нагрева —  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Следует отметить, что температурные зависимости электросопротивления образца, полученные в ходе повторных циклов нагрев-охлаждение, полностью совпадали с кривой остывания плёночной системы в первом цикле (рис. 1). Это факт позволяет утверждать, что все процессы характерные для исследуемого интервала температур, завершились в ходе первого цикла нагрев-охлаждение.

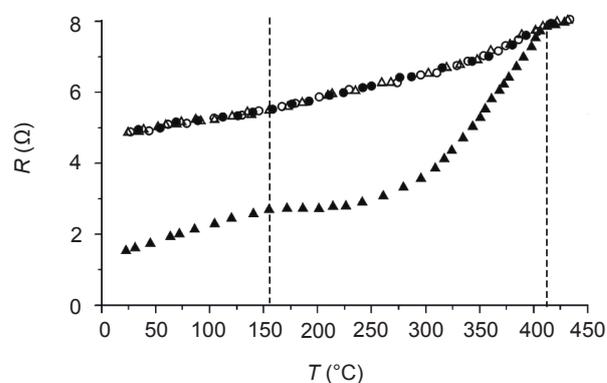


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления плёночной системы Ge (7 ат. %)/Ag (первый цикл:  $\blacktriangle$  — нагрев,  $\bullet$  — охлаждение; второй цикл:  $\Delta$  — нагрев,  $\circ$  — охлаждение). Толщина плёнки Ag — 25 нм

Таким образом, использование метода измерения электросопротивления позволило зарегистрировать температуру начала (150 °С) и окончания (420 °С) процесса формирования твёрдого раствора в слоистой плёночной системе Ag-Ge. Сопоставляя известную концентрацию компонентов в образцах и температуру, при которой заканчивается формирование твёрдого раствора, можно определить растворимость германия в серебре.

Используя данную методику, твердофазная растворимость германия в серебре была систематически измерена для плёночных систем с характерным размером (толщиной слоя Ag) 50 и 25 нм и концентрацией германия, варьируемой в широких пределах (рис. 2). Также,

на рис. 2 приведены данные, полученные нами ранее [4] для системы Ag-Ge с характерным размером 100 нм. Видно, что значения растворимости, полученные для этих образцов, хорошо согласуются с известными литературными данными [7] и лежат точно на кривой растворимости германия в серебре, известной для массивных образцов. В то же время, кривые растворимости, относящиеся к более тонким образцам, смещены в область более низких температур, т. е. растворимость германия в серебре значительно увеличивается при уменьшении размера системы.

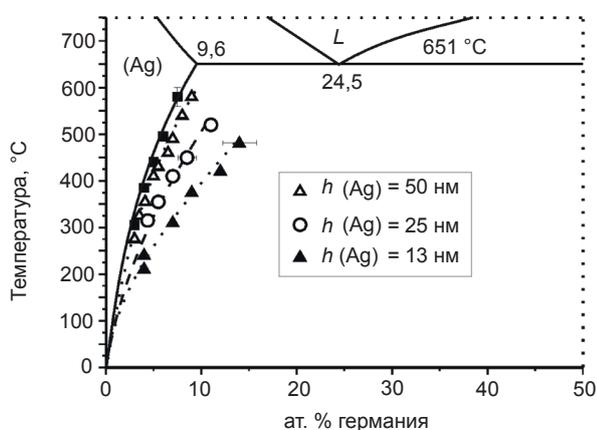


Рис. 2. Эволюция фазовой диаграммы состояния системы Ag-Ge при уменьшении характерного размера системы. ■ — данные работы [4], Ag (100 нм)

Заметим, что столь значительный рост растворимости может быть объяснен возрастанием вклада поверхностной энергии в общую энергию нанодисперсной системы [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования слоистых плёночных систем Ag-Ge различной толщины, при помощи метода измерения электросопротивления, определена твердофазная растворимость германия в серебре. Экспериментально показано, что кривая растворимости смещается в область меньших температур при уменьшении характерного размера системы, а предельная растворимость германия возрастает.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Палатник Л. С., Бойко Б. Т. // ФММ. — 1961. — Т. 11. — № 123.
2. Сухов Р. В., Миненков А. А., Крышталь А. П. // Вестник ХНУ им. В. Н. Каразина. Серия «Физика». — 2010. — Вып. 14, 88, № 915.
3. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н. Т. Гладких. — Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.
4. Minenkov A. A., Bogatyrenko S. I., Kryshstal A. P. Determination of Solid State Solubility of the Components in the Ag-Ge Film System // Journal of nano- and electronic physics. — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 04026–(4).
5. Minenkov A. A., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., and Kryshstal A. P. // Phys. Solid State+. — 2014. Vol. 56, No. 4. — 823 p.
6. Bogatyrenko S. I., Gladkikh N. T., Kryshstal A. P., Samsonik A. L., Sukhov V. N., Phys. Met. Metallogr. — 2010. — Vol. 109, No. 3. — 255 p.
7. Okamoto H., Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International, 2000.
8. Ed. J. Poate, K. Tu, and J. Mayer Thin Films: Interdiffusion and Reactions, Wiley. — New York, 1978.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Palatnik L. S., Bojko B. T. // FMM. — 1961. — Vol. 11. — No. 123.
2. Suhov R. V., Minenkov A. A., Kryshstal' A. P. // Vestnik HNU im. V. N. Karazina. Seriya «Fizika». — 2010. — Vyp. 14, 88, No. 915.
3. Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Kryshstal' A. P. i dr. Poverhnostnye yavleniya i fazovye prevrascheniya v kondensirovannyh plenkah / Pod red. N. T. Gladkikh. — H.: HNU im. V. N. Karazina, 2004. — 276 p.
4. Minenkov A. A., Bogatyrenko S. I., Kryshstal A. P. Determination of Solid State Solubility of the Components in the Ag-Ge Film System // Journal of nano- and electronic physics. — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 04026–(4).
5. Minenkov A. A., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., and Kryshstal A. P. // Phys. Solid State+. — 2014. Vol. 56, No. 4. — 823 p.
6. Bogatyrenko S. I., Gladkikh N. T., Kryshstal A. P., Samsonik A. L., Sukhov V. N., Phys.

- Met. Metallogr. — 2010. — Vol. 109, No. 3. — 255 p.
7. Okamoto H., Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International, 2000.
8. Ed. J. Poate, K. Tu, and J. Mayer Thin Films: Interdiffusion and Reactions, Wiley. — New York, 1978.