

S. Kończak
Instytut Fizyki

ANALIZA STRUKTURY CIENKICH WARSTW STOPÓW Fe-Cr
METODĄ POMIARU WIELKOŚCI ELEKTRYCZNYCH

Streszczenie. Pomierzono w cienkich warstwach stopów Fe-Cr o różnych składach procentowych takie wielkości elektryczne jak; rezystancję warstwy kwadratowej R_{\square} , siłę termoelektryczną STE, normalny i spontaniczny współczynnik Halla R_{\square} i R_{\square} . Porównano pomierzone wielkości elektryczne z wynikami badań rentgenograficznych. Określono przydatność pomiarów niektórych wielkości elektrycznych do oceny badanego stopu.

Wstęp

Cienkie warstwy metali i ich stopów, tak jak wszystkie cienkie warstwy charakteryzują odmiennie od materiału litego własności fizyczne. Wynika to zarówno z wpływu grubości na te własności, jak i z tego, że struktura cienkiej warstwy jest odmienna od struktury wyjściowego materiału litego. Można na tym samym przypuszczać, że drogą pomiaru pewnych wielkości elektrycznych i porównania tych pomiarów z badaniami rentgenograficznymi i rentgenospektrometrycznymi, otrzymamy prostą i szybką metodę oceny struktury, a często i fazy oraz składu procentowego stopu.

Dla uzasadnienia tej sugestii wybrano do badań stop Fe-Cr, który charakteryzuje się tym, że jest to trwały i prosty roztwór substytucyjny, który przy zawartości chromu w żelazie od 43% - 50% występuje w postaci fazy σ . Jest to faza niemagnetyczna o strukturze tetragonalnej komórek elementarnych, podczas gdy dla pozostałych zawartości chromu w żelazie, Fe-Cr występuje w postaci α Fe o regularnej przestrzennie centrowanej strukturze komórek elementarnych [9].

Opis teoretyczny

Powierzchnie ograniczające warstwę od strony grubości powodują powstanie dodatkowych rozprożeń nośników. Efekty związane z dodatkowymi rozprożeniami na powierzchniach ograniczających warstwę noszą nazwę klasycznych efektów wymiarowych lub efektów skróconej średniej drogi swobodnej. Ten efekt można wykazać rozwiązując równanie transportu Boltzmana dla cienkiej warstwy o strukturze jednorodnej. Wraz ze zmianą grubości war-

stwy zmienia się również struktura pasmowa warstw, co wpływa na zmianę gęstości obsadzenia stanów izoenergetycznych nośników, przy czym ten efekt uwidacznia się szczególnie dla małych grubości [1]. Efekty związane ze zmianą struktury pasmowej zależą od tego jak długość fal de Broglie'a nośników jest porównywalna z grubością warstwy i noszą one nazwę kwantowych efektów wymiarowych.

Rozpatrzmy najpierw efekt skrócenia średniej drogi swobodnej. Po rozwiązaniu równania transportu Boltzmann'a dla warstwy o dużych wymiarach w kierunku prostopadłym do grubości, otrzymamy następujące wyrażenie na czynnik stanowiący o zaburzeniu funkcji rozkładu

$$f' = \frac{(1-p)L'}{L} \left\{ A\left(\frac{L}{L'}\right) \left[C\left(p, \frac{L}{L'}\right) + D\left(p, \frac{L}{L'}\right) \right] - B\left(\frac{L}{L'}\right) \left[C\left(p, \frac{L}{L'}\right) - D\left(p, \frac{L}{L'}\right) \right] \right\}, \quad (1)$$

gdzie

- p - parametr zwierciadlanego odbicia nośników od powierzchni warstwy,
 L - grubość warstwy,
 $L' = \tau v_z$ - skrócona średnia droga swobodna nośników w danej warstwie.

$$A\left(\frac{L}{L'}\right) = e^{-\frac{L}{L'}} \left(\cos b, \frac{L}{L'} + b \sin b, \frac{L}{L'} \right) - 1$$

$$B\left(\frac{L}{L'}\right) = e^{-\frac{L}{L'}} \left(b \cos b, \frac{L}{L'} - \sin b, \frac{L}{L'} \right) - b$$

$$C\left(p, \frac{L}{L'}\right) = \frac{1 - 3p \operatorname{ch} \frac{L}{L'} \cos b, \frac{L}{L'} + \frac{p^2}{2} e^{2\frac{L}{L'}}}{1 - 4p \operatorname{ch} \frac{L}{L'} \cos b, \frac{L}{L'} + p^2 e^{2\frac{L}{L'}}$$

$$D\left(p, \frac{L}{L'}\right) = \frac{p \operatorname{sh} \frac{L}{L'} \sin b, \frac{L}{L'}}{1 - 4p \operatorname{ch} \frac{L}{L'} \cos b, \frac{L}{L'} + p^2 e^{2\frac{L}{L'}}$$

$$b = \frac{e\sqrt{B_z}}{m^*}$$

e - ładunek elementarny,

τ - czas relaksacji,

B_z - indukcja przyłożonego kierunku grubości pola magnetycznego,

m^* - masa efektywna nośników w kierunku dużych wymiarów warstwy.

Czynnik f' należy uwzględnić rozwiązując równanie na rezystancję warstwy kwadratowej. Rezystancja warstwy kwadratowej jest tą wielkością, którą przeważnie mierzymy w cienkich warstwach, przy czym pomiaru dokonuje się na ogół pod nieobecność pola magnetycznego [10] - Ten sam czynnik należy uwzględnić rozwiązując równanie na współczynnik Halla [1], [2].

Rozpatrując wpływ na własności elektryczne kwantowych efektów wymiarowych, porównujemy grubość warstwy z długością fali de Broglie'a. Jeżeli grubość warstwy jest porównywalna lub nieco większa od długości fali de Broglie'a, wtedy gęstość obsadzenia stanów zależy od grubości [5]. Gdy grubość warstwy jest bardzo duża w porównaniu z długością fali de Broglie'a, wtedy przyjmujemy, że gęstość obsadzenia stanów jest w cienkiej warstwie taka sama jak w materiale litym i niezależna od grubości [3-6]. W pierwszym przypadku spotykamy się więc z nakładaniem się na siebie zależności od grubości dwu czynników, a mianowicie skrócenie średniej drogi swobodnej i zmiany gęstości obsadzenia stanów. W drugim przypadku wystąpi jedynie zależność zaburzenia funkcji rozkładu od grubości.

Rozpatrzmy przypadek ogólniejszy. Otrzymamy wtedy następujące równanie na rezystancję warstwy kwadratowej i normalny współczynnik Halla:

$$R_{\square} = \left\{ K(f'_0) \varphi(F) \right\}^{-1}, \quad (2)$$

gdzie

K - współczynnik wymiarowy,

$$f'_0 = \frac{(1-p)L'}{L} \left(\exp \frac{L'}{L} - 1 \right) \frac{p \operatorname{ch} \frac{L'}{L} - 1}{2p \operatorname{ch} \frac{L'}{L} - (1+p^2)} - 1$$

$\varphi(F)$ - całka Diraca dla cienkiej warstwy, gdzie

$$\varphi(F) = - \int_0^{\infty} \tau E \frac{\partial f_0}{\partial E} dE$$

$$R_0 = \left\{ \frac{K \hat{\epsilon}_x B_z}{L \hat{\epsilon}_y} f' \varphi(F) \right\}^{-1}, \quad (3)$$

gdzie

$\hat{\epsilon}_x$ - natężenie pola elektrycznego przyłożonego w kierunku prądu płynącego przez warstwę,

$\hat{\epsilon}_y$ - natężenie pola Hall'a.

Zgodnie z teorią spontanicznego efektu Halla zależność oporności Halla od indukcji przyłożonego pola magnetycznego można przedstawić równaniem

$$\frac{\partial \rho_{xy}}{\partial B} = R_0 + (R_S - R_0) \frac{\partial N}{\partial B}, \quad (4)$$

gdzie

N - namagnesowanie

$$\rho_{xy} = \frac{U_{xy} L}{I_x}$$

Spontaniczny współczynnik Halla " R_S " jest związany z rezystancją właściwą warstwy następującym równaniem

$$R_S = a\rho + b\rho^2, \quad (5)$$

przy czym w przypadku dwuskładnikowych stopów i cienkich warstw $a \gg b$ [7]

Z równań (2), (3), (5), można wysunąć taki wniosek, że pomiary rezystancji na kwadrat i spontanicznego współczynnika Halla powinny rejestrować głównie zależność tych dwóch wielkości od grubości, natomiast słabo powinny zależeć od składu procentowego, ponieważ $\psi(F)$ występująca w tych wzorach jest znikome w porównaniu z czynnikiem f' zależnym od rozpraszania na ścianach ograniczających warstwę. Wyjątek powinny tu stanowić próbki o niewyraźnej teksturze bowiem w nich zaznaczy się dodatkowy wpływ rozpraszania na nieuporządkowanie ułożonych w warstwie polikryształach. Rezystancje i spontaniczny współczynnik Halla dla tych warstw będą na ogół większe, albowiem zgodnie z regułą Mathiessena dochodzi jeszcze dodatkowy czynnik rozpraszający w postaci nieuporządkowanych kryształitów.

Z teorii siły termoelektrycznej wynika, że przy pomiarach metodą kompensacyjną znika wpływ grubości na zaburzenia funkcji rozkładu, a pozostaje jedynie wpływ grubości na gęstość osadzenia stanów [1], [2], [5]. Zależność tę podaje następujące równanie:

$$\Phi = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{d \ln \psi(E)}{dE} \right]_{E=F}, \quad (6)$$

gdzie

k - stała Boltzmanna,

T - temperatura,

Φ - siła termoelektryczna.

Dla dużych grubości w porównaniu z długością fal de Broglie'a siła termoelektryczna powinna, dla danej struktury warstwy, niezależnie od grubości a jedynie powinna zależeć od tekstury badanych próbek. Ta zależność od

tekstury warstwy wynika stąd, że funkcja $\eta(E)$ zależy od powierzchni Fermiego, która związana jest ze strukturą ciała. Dla grubości porównywalnych z długością fal de Broglie'a nośników należy się spodziewać zmian siły termoelektrycznej ze zmianą grubości warstwy, w takim zakresie w jakim $\eta(F)$ zależy od grubości warstwy [2 str. 232, 233].

Z teorii normalnego współczynnika Hall'a wynika, że pomimo iż jego zmiany zależą od rozprożeń funkcji rozkładu, to jest on również bardzo wrażliwy na deformację powierzchni Fermiego. Można wysnuć stąd wniosek, że normalny współczynnik Hall'a powinien rejestrować zarówno zmiany grubości jak i zmiany struktury w cienkich warstwach [8].

Na podstawie przedstawionej teorii można stwierdzić, że mierząc takie wielkości elektryczne jak rezystancja warstwy kwadratowej, siła termoelektryczna, normalny i spontaniczny współczynnik Hall'a można na podstawie przeprowadzonych badań oceniać teksturę, strukturę i fazę badanych stopów. Dla dokładnej analizy pierwotnie należy porównać wyniki pomiarów wielkości elektrycznych z analizą strukturalną i rentgenospektrometryczną tych samych warstw.

Doświadczenie

Badaniom poddano próbki cienkich warstw stopów Fe-Cr o grubościach od 100 Å - 2000 Å i o zawartości chromu w żelazie 10%, 20%, 30%, 40%, 50%. Cienkie warstwy nakładano na podłoża szklane ze szkła BK-7 w napylarce NA 501⁽¹⁾, w próżni 10^{-6} Tr, drogą gwałtownego odparowywania stopów z drutów wolframowych. Stopy Fe-Cr przygotowano w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach a ich czystość wynosiła 0,999. Podłoża szklane po odpowiednim wyczyszczeniu wygrzewano w napylarce do temperatury 350°C przed nałożeniem warstw i w takiej temperaturze warstwy nakładano. Odparowywano różne ilości mas stopów w celu otrzymania warstw o różnych grubościach. Po nałożeniu warstw podłoża chłodzono pod próżnią do temperatury pokojowej. Po wyjęciu próbek mierzono na nich:

- a) rezystancję kwadratową R_D ,
- b) siłą termoelektryczną STE,
- c) napięcie Hall'a,
- d) współczynnik temperaturowy rezystancji TWR,
- e) skład chemiczny metodą analizy rentgenospektrometrycznej,
- f) kąty ugięcia na kryształitach metodą analizy dyfrakcyjnej,
- g) grubość metodą optyczną Tolansky'ego [11],
- h) grubość metodą rentgenowską - zliczeń impulsów.

Wszystkie pomiary wykonywano na tych samych warstwach. Wyniki pomiarów przedstawia tablica 1. Tablica ta przedstawia średnie wartości zmierzonych wielkości. Dla warstw o grubościach około 300 Å nie można było określić ich tekstury metodą rentgenograficzną, ze względu na zbyt małe grubości tych warstw.

Tabela 1

Lp.	% Gr w meto- dzie od- parowalnym dla rtg	% Gr omsozo- ny meto- dą rtg	L, μ grubość warstwy metoda optyczna	L, μ grubość warstwy metoda rtg	$R_{\square} \frac{\Omega}{\text{KW}}$	SSE $\frac{\text{mV}}{\text{Grad}}$	$R_0 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{AS}}$	$R_B \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{AS}}$	TWR $10^{-4} \frac{1}{\text{Grad}}$	faza
1	10	8	330	200	57,54	0,050	0,12	0,95	14,5	—
2	10	16	700	900	6,4	0,055	0,10	0,68	10,0	α
3	10	11	1500	1500	2,8	0,057	0,08	0,37	9,0	α
4	20	16	310	240	38,4	0,052	0,15	0,95	16,0	—
5	20	20	570	560	11,51	0,053	0,12	0,50	13	α
6	20	18	1300	1250	5,44	0,057	0,10	0,22	8,1	α
7	30	25	300	360	20,0	0,062	0,10	8,0	14,3	—
8	30	27	600	600	9,8	0,050	0,10	0,60	10,0	α
9	30	29,5	1500	1300	5,36	0,050	0,08	0,22	8,2	α
10	40	37	350	290	66,95	0,039	0,30	1,15	14,0	—
11	40	40	640	530	22,1	0,039	0,25	0,70	7,0	δ
12	40	45	800	800	18,25	0,039	0,22	0,57	6,0	δ
13	50	43	250	200	31,5	0,037	0,24	1,15	12,2	—
14	50	45	720	730	22,75	0,038	0,13	0,40	8,0	δ
15	50	46	1000	1400	4,3	0,038	0,12	0,35	7,0	δ
16	50	33	300	300	21,4	0,048	—	—	14,0	—
17	50	51	1800	1700	3,5	0,043	—	—	6,5	$\alpha+\delta$
18	50	38	800	950	6,8	0,049	—	—	8,1	α

Wnioski

Na podstawie wyników pomiarów wielkości elektrycznych przedstawionych w tablicy 1 można stwierdzić, że sugestie przedstawione w części teoretycznej oraz w pracy [1] znajdują potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych. Takie wielkości elektryczne jak rezystancja warstwy kwadratowej R_{\square} i spontaniczny współczynnik Halla R_{\square} zależą bardzo silnie od grubości warstwy, natomiast słabiej zależą od tekstury. Takie wielkości jak siła termoelektryczna STE, współczynnik temperaturowy rezystancji TWR i normalny współczynnik Halla R_{\square} , wyraźnie zmieniają się ze zmianą tekstury podczas gdy słabo zmieniają się ze zmianą grubości warstwy. Tym samym kompleksowe badania wielkości elektrycznych w cienkich warstwach dwuskładnikowych stopów krystalizujących w różnych fazach zależnych od składu procentowego składników tych stopów, dają wystarczającą ilość informacji o strukturze, teksturze, fazie, a pośrednio i składzie procentowym badanych warstw i mogą zastąpić często żmudne badania rentgenograficzne i rentgenospektrometryczne.

LITERATURA

1. S. Kończak, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria "Mat.-Fiz.", z. 22 (1973).
2. H. Mayer, Physik Dünnere Schichten. T II Wiss Verlag Stuttgart (1955).
3. S. Kończak, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria "Mat.-Fiz.", 15, s. 361 (1970).
4. S. Kończak, St. Kochowski, Postępy Fizyki (w druku).
5. W.B. Sandomirskij, ZET Fiz., 52, w. 1. s. 158 (1961).
6. Physics of Thin Films, V 6, Acad. Press New York, London 1971.
7. E.J. Kondorskij, A.W. Czeremuszkińska, Fiz. Tw. Tieża, 6, n 2 s. 539 (1964).
8. Phase Stability in Metals and Alloys, Institute Materials Science Colloquia. Geneva-March 7-12 (1966), Mac Graw Hill 1967.
9. T.V. Azaroff, Struktura i własności ciał stałych, WNT Warszawa 1960.
10. F. Keywell, G. Doroshewskij, Rev. Sc. Instr. 11, nr 8, s. 833, (1960)
11. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman Hall LTD 1960.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК СПЛАВОВ Fe-Cr
МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Р е з ю м е

Измерены в тонких плёнках сплавов Fe-Cr с разным процентным составом электрические величины, как поверхностное сопротивление R_{\square} , термо-ЭДС, нормальный и спонтанный коэффициент Холла R_{\square} и $R_{\text{сп}}$. Сопоставлены измеренные электрические величины с результатами рентгенографических исследований.

Определена пригодность некоторых измерений электрических величин для оценки исследуемого сплава.

ANALYSIS OF THIN FILMS Fe-Cr ALLOYS STRUCTURE BY MEANS
OF ELECTRICAL QUANTITIES MEASUREMENT

S u m m a r y

In thin films Fe-Cr alloys with different constituents percentage such electrical quantities like square resistance R_{\square} , thermoelectric STE force normal and spontaneous Hall's coefficient R_{\square} and R_{sp} have been measured.

The measured electrical quantities have been compared with the X-ray investigation results. Usability of some electrical quantities measurement to the evaluation of the examined alloy has been determined.