

## Začetne temperature za reakcije v tankoplastnih sistemih Me/SnTe in Me/PbTe

### Initial temperatures for the reactions in thin film systems Me/SnTe and Me/PbTe

P. Gspan, Višja tehniška varnostna šola, Ljubljana

Študij topotaktičnih reakcij v vakuumu naporjenih tankih plasti kovin Ag, Ni in Pd na monokristalne plasti SnTe in PbTe je pokazal, da so glavni reakcijski produkti tipa  $Ag_2Te$ , NiTe,  $Ag_3Sn$  in  $Ni_3Sn_2$  in  $Pd_3Sn_2$ . Članek poudarja nepričakovano nizke temperature za začetek reakcij med tankoplastnim depozitom in substratom med depozicijo, ki so bile za sisteme Pd/SnTe ca.  $-50^\circ C$ , Ni/SnTe ca.  $-20^\circ C$ , Pd/PbTe ca.  $50^\circ C$ , Ni/PdTe ca.  $90^\circ C$ , Ag/PbTe ca.  $140^\circ C$  in za Ag/SnTe ca.  $160^\circ C$ . Pri istih sistemih dvojnih nereagiranih tankih plasti so bile začetne temperature za reakcijo ca. 100 do  $250^\circ C$  višje.

*Ključne besede:* tanke plasti, topotaktična reakcija, reakcijska temperatura

*The study of topotactic reactions of vacuum deposited thin metal films Ag, Ni and Pd on the monocrystal thin SnTe and PbTe films substrates has shown that the main reaction products are of the types:  $Ag_2Te$ , NiTe,  $Ag_3Sn$  and  $Ni_3Sn_2$  and  $Pd_3Sn_2$ . In the article the unexpected low temperatures for the beginning of the reactions between the thin film deposits and substrates during the deposition is stressed, for which the temperatures for Pd/SnTe of ca.  $-50^\circ C$ , Ni/SnTe of ca.  $-20^\circ C$ , Pd/PbTe of ca.  $50^\circ C$ , Ni/PdTe of ca.  $90^\circ C$ , Ag/PbTe of ca.  $140^\circ C$  and for Ag/SnTe of ca.  $160^\circ C$  were found. For the same systems but of unreacted thin film couples for ca. 100 to  $250^\circ C$  higher initial temperatures for the reactions were found.*

*Key words:* thin films, topotactic reaction, reaction temperature

#### 1 Uvod

Večplastne tanke plasti so zanimive tudi z aplikativnega vidika<sup>1,2,3</sup>, ker so temelj za številne moderne tehnične aplikacije in veje, kot npr. na področju elektrooptike, magnetnih in superprevodnih tankoplastnih elementov, površinske zaščite, oplemenitenj površin ipd. Za morfologijo in lastnosti večplastnih tankih plasti so pomembne meje med plastmi. Meje niso vedno ostre, ampak pogosto prehajajo druga v drugo preko vmesne plasti, ki jo tvorijo spojine obeh sestavin tankoplastnega para. Če nastajajo v vmesni plasti kemijske spojine med komponentama para, poteka kemična reakcija v trdni fazi, torej pri temperaturi, ki je nižja od tališča komponent. Zato ima pri kinetiki takšnih reakcij odločilno vlogo medsebojna difuzija komponent. Difuzija ni zanemarljiva niti pri nizkih temperaturah in lahko povzroča spremembo karakteristik ali odpoved tankoplastnih komponent.

Hitrost difuzije se v tankih plasteh lahko razlikuje od hitrosti v kosovnem materialu zaradi specifičnih razmer v

tanki plasti in v odvisnosti od mehanizma difuzije, ki prevladuje v danih razmerah. Prevladujoč mehanizem za transport materiala je odvisen od temperature, kot tudi od medsebojne reaktivnosti, topnosti komponent, od prostorskih in površinskih nabojev, gradientov kemičnega potenciala, koncentracije nečistoč, praznih mest v kristalni mreži, dislokacij in mej med kristaliti, mehanskih napetosti, vrste in gostote primesi, tipa in urejenosti kristalne mreže, homogenosti plasti, velikosti atomov idr. Odločilno lahko na kinetiko reakcij vplivata tudi nastanek novih spojin ali druge snovi na/v mejni plasti<sup>4</sup>. Zaradi tega pri tankih plasteh ne nastajajo vedno vse faze, ki bi jih pričakovali iz termodinamičnih podatkov in faznih diagramov istih snovi v kosovni obliki<sup>4</sup> ali nastanejo spojine, ki v kosovni obliki niso znane ali stabilne.

V prispevku želimo posebej opozoriti in poudariti že znane ugotovitve, da lahko v nekaterih primerih v tanki plasti nastajajo reakcije med komponentama tankoplastnega para pri nizki temperaturi, pri kateri reakcij iz izkušenj z istimi snovmi v kosovni obliki ne bi pričakovali.

## 2 Metoda in eksperimentalni podatki

Namen raziskave je bil študij topotaktičnih kemijskih reakcij v tankih monokristalnih plasteh sistemov Me/SnTe in Me/PbTe<sup>5</sup>. Monokristalne substratne SnTe in PbTe debeline 20-30 nm smo pripravili z napajanjem SnTe oz. PbTe v vakuumu pri ca.  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa na razkolno ploskev (001) NaCl pri temperaturi NaCl 80°C za SnTe in 100°C za PbTe. Medsebojna orinetacija glede na podlago NaCl je bila za SnTe in za PbTe (001)[100]SnTe/(001)[100]NaCl. Substrat je bil vpet v napravo za ogrevanje ali hlajenje substrata med napajanjem. V istem vakuumskem ciklusu smo pri različnih temperaturah substrata nanj neparili depozit Ag, Ni ali Pd debeline od 5 do 25 nm. Po končanem napajanju smo na vodni gladini splavili iz NaCl vzorce Me/SnTe ali Me/PbTe in v transmisijskem elektronskem mikroskopu (TEM, Philips 301) identificirali eventualno nastale nove spojine ter ugotavljali medsebojno orientacijo komponent.

Ugotoviti smo želeli najnižjo temperaturo, pri kateri lahko z uporabljeno metodo dokažemo, da je nastala med substratom in depozitom nova kemijska spojina. Nove spojine lahko nastanejo neposredno med depozicijo kovine na substratu ali z naknadnim segrevanjem dvojne in prvotno še nereagirane plasti. Te vzorce prve vrste smo naredili po že opisanem postopku z napajanjem na različno ogret ali ohlajen substrat in jih prenesli in analizirali v TEM. Vzorce druge vrste smo pripravili pri tako nizki temperaturi substrata med depozicijo, da reakcijskih produktov z gotovostjo ni bilo mogoče dokazati. Te vzorce smo naknadno med opazovanjem v TEM z dodatno napravo segrevali do takšne temperature, da je nastala sprememba uklonskega vzorca, ki je dokazovala, da so nastale nove spojine.

Ugotavljali smo tudi hitrost in smer difuzije komponent v vzorcu tako, da smo: a) polikristalno plast substrata in depozita neparili na gladko stekleno podlago v obliki dveh pravokotno navzkrižnih trakov in smo na robovih z optičnim mikroskopom opazovali v kateri smeri se je pri različnih temperaturah pomikal kontrast, ki je pripadal novi spojini, in b) na zvezno monokristalno plast substrata skozi zaslonko neparili plast kovinskega depozita v obliki majhnih kvadratov in v TEM ter z EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays, EM Philips 301, analizator EDAX 707B), opazovali v katero plast in katera snov potuje med segrevanjem vzorca. Tako smo s TEM tudi direktno merili hitrost difuzije v odvisnosti temperature vzorca<sup>5</sup>.

## 3 Rezultati

### 3.1 Začetne reakcijske temperature

S  $T_d$  označimo začetno reakcijsko temperaturo, pri kateri se prične reakcija neposredno med napajanjem kovinskega depozita na substrat, s  $T_s$  pa reakcijsko temperaturo, ki je potrebna za začetek reakcije med prvotno še nereagirano dvojno plastjo depozita na substratu.  $T_d$  in  $T_s$  nista za dani par fizikalni konstanti v strogem pomenu besede, ker sta odvisni od eksperimentalnih pogojev in od občutljivosti uporabljene analize tehnike. Ugotovljene začetne reakcijske temperature so:

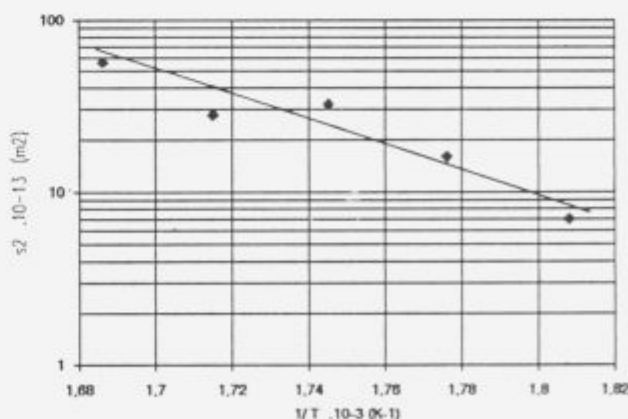
Reakcijski par	Začetna reakcijska temperatura (°C)	
	depozicija $T_d$	dvojna plast $T_s$
Ag/SnTe	160±20	250±15
Ag/PbTe	140±20	340±15
Ni/SnTe	20±20	220±60
Ni/PbTe	90±20	300±20
Pd/SnTe	50±20	190±40
Pd/PbTe	50±20	200±30

### 3.2 Medsebojna difuzija in aktivacijska energija za reakcijo

Kot reakcijske produkte smo najbolj pogosto ugotavljali spojine tipa  $Ag_2Te$ ,  $NiTe$  in  $PbTe$  in intermetalne spojine tipa  $Ag_3Sn$ ,  $Ni_3Sn_2$  in  $Pd_3Pb_2$  in tudi druge<sup>5</sup>.

Za binarno plast na polikristalnih vzorcih, ki so bili pripravljeno tako, da smo na polikristalno plast substrata SnTe pravokotno med seboj drug preko drugega neparili dva enako debela trakova depozita Ag na SnTe v obliki križa, je bilo mogoče ugotoviti, da pri reakciji prevladuje difuzija Ag v SnTe. Z raziskavo vzorcev s TEM, ki so bili pripravljeno tako, da smo na substrat SnTe naparili depozit Ag v obliki med seboj ločenih kvadratnih otokov, je bilo mogoče z analizo robov otokov potrditi, da poteka reakcija med Ag in SnTe z difuzijo Ag v SnTe in da ostane po reakciji oblika prvotne kristalne mreže Te ohranjena.

V TEM smo na monokristalnih vzorcih Ag/SnTe merili velikost pomikov  $s$  fronte kontrasta, ki je nastal z rastjo reakcijskih produktov v odvisnosti od časa  $t$  in temperature vzorca in ugotovili zvezo  $s = D \cdot t$ , pri čemer je  $D$  difuzijska konstanta. Zato sklepamo, da je dinamično rasti reakcijskih produktov omejevala difuzija Ag v SnTe. Z merjenjem hitrosti poteka reakcije, izražene kot hitrost napredovanja meje med nereagirano in reagirano plastjo, v odvisnosti od temperature vzorca  $T$ , smo iz diagrama  $\log s^2/(1/T)$  (pri  $t = \text{konst.}$ ), lahko ocenili aktivacijsko energijo za reakcijo, slika 1.



Slika 1. Odvisnost pomika meje med reagirano in nereagirano plastjo sistema Ag/SnTe v odvisnosti od temperature

#### 4 Diskusija

S termodinamičnega vidika je za spremembo sistema v ravnotežnem stanju odločilna sprememba Gibbsove proste energije  $G^\circ$ . Pri spremembah v trdni fazi je sprememba entropije praviloma majhna in zato najbolj vpliva na  $G^\circ$  sprememba entalpije  $H^\circ$ . Če za različne možne spremembe poznamo spremembo entalpije, je ta lahko merilo za oceno, katero končno stanje bo tak sistem zavzel oz. kateri reakcijski produkt bo verjetno nastal. Tvorba spojine na meji para trdnih reaktantov pa je neravnotežni dinamični proces, ki ne vodi vedno do nastanka faze z najmanjšo tvorbeno entalpijo, ker vpliva na tvorbo nove snovi npr. tudi koncentracija reaktanta na mejni plasti, na kateri raste<sup>1</sup>. Reakcijski produkti zato niso vedno takšni, kot bi jih pričakovali iz faznih diagramov istih snovi v kosovni obliki. Razmeroma uspešno se je izkazalo pravilo, da je prva spojina, ki nastane pri planarnem binarnem tankoplastnem paru, najstabilnejša kongrunetno topna spojina z najnižjo temperaturo eutektika v ravnotežnem faznem diagramu za kosovni material<sup>4</sup>.

Nekateri razlogi zaradi katerih potekajo procesi v tankih plasteh drugače, kot smo vajeni pri kosovnem materialu in zaradi katerih je pri kinetiki procesov v tankih plasteh lahko površina oz. vmesna plast odločilnega pomena, so naslednji:

Za reakcijo v trdni fazi je edena od omejitev masni transport. Ta je odvisen tudi od medsebojne prilagodjenosti kristalnih mrež reaktantov in produktov<sup>5</sup> in od stanja plasti. Razen od temperature in koncentracijskih gradientov je masni transport odvisen tudi od nečistoč, dislokacij, napetosti, kristalnih mej idr.

Pri kosovnem materialu so za opazne učinke, za katere je odgovorna difuzija, potrebne razmeroma velike difuzijske poti skozi celotni volumen vzorca. Pri tankih plasteh ali v prehodni plasti pa zadostujejo že kratke difuzijske poti za spremembe preko celotne debeline plasti.

Pri tanki plasti je površina velika v primeri z volumenom. Na površini niso kemijske vezi enako nasičene kot znotraj kosovnega materiala. Zato je površina praviloma kemijsko aktivnejša (adsorbenti, katalizatorji ipd.). Nezveznost prehoda med površino in okolico in na površini adsorbirana snov lahko vpliva tudi pod površino.

Tanka plast energijsko ni ugodna zaradi velike površinske energije.

Difuzijska konstanta za difuzijo po površini se praviloma razlikuje od difuzijske konstante skozi material.

Na reaktivnost para vpliva tudi priprava vzorca. Vakuumsko napajanje depozita je za reakcijo ugodno zaradi kinetične energije atomov, ki jo imajo zaradi temperature izvora za napajanje. Zato so atomi depozita na substratu bolj gibljivi in lažje dosežejo preferenčno pot za nadaljno difuzijo (npr. dislokacijo) ali aktivna mesta za reakcijo. Atom depozita je v trenutku depozicije tudi kemično aktivnejši od vezanega atoma v plasti, ker ima

prost atom proste kemijske vezi. Zato si lahko predstavljamo, da poteka reakcija med napajanjem podobno kot med trdno fazo (substrat) in plinsko fazo (depozit), pri čemer je depozit tudi kemično aktivnejši zaradi atomarne oblike. Za kinetiko reakcije je zato manj ugodno, če je depozit prvotno "zamrznjen" v zvezni plasti na površini substrata in šele naknadno segret, ker difuzija in reakcija potekata med parom depozit/substrat v trdni fazi skozi kontaktno površino oz. vmesno plast.

Med sklepi želimo v tem sestavku v prvi vrsti opozoriti na ugotovljene nepričakovano nizke začetne reakcijske temperature  $T_d$  pri sistemih Ag/SnTe (160 °C), Ni/SnTe (-20 °C) in Pd/SnTe (-50 °C), med katerimi sta bili zadnji dve celo nižji od sobne temperature.

Ugotovljene nizke začetne temperature za reakcijo med depozicijo lahko razlagamo z razmeroma veliko reaktivnostjo posameznih atomov depozita in njihovo veliko gibljivostjo po površini substrata zaradi kinetične energije, ki jo pridobijo pri izparevanju iz vira. Zato je ugotovljena začetna reakcijska temperatura  $T_d$  za reakcijo neposredno med depozicijo nižja od temperature  $T_c$ , ki je potrebna, da že naparjeni par prične kemično reagirati.

Rezultati raziskave opozarjajo, da lahko pri spremembah, pri katerih odloča difuzija, doživimo učinke tudi pri nizkih temperaturah, če je le čas opazovanja (učinkovanja) dovolj dolg (staranje!). Zaradi tega ugotovljenih začetnih temperatur za reakcijo tudi ne moremo šteti kot fizikalne konstante, ker so odvisne tudi od eksperimentalnih pogojev.

Upadanje začetne reakcijske temperature od Ag proti Pd se sicer kvalitativno ujema z vrednostmi učinkovite tvorbene toplote pri intermetalnih sistemih (pri  $Ag_2Al$  - 4,20 kJ/mol.at., pri  $NiAl_3$  - 5,32 kJ/mol.at., pri  $PdAl_3$  - 16,6 kJ/mol.at.)<sup>4</sup> in pri sistemih Me/Ge ( $Ni_5Ge_3$  - 11,77 kJ/mol.at.,  $PdGe$  - 37,10 kJ/mol.at.)<sup>4</sup>, ni pa v skladu s sistemi Me/Si ( $Ni_2Si$  - 37,64 kJ/mol.at.,  $Pd_2Si$  - 19,99 kJ/mol.at.), pri katerih ima spojina Pd s Si večjo tvorbeno toploto kot nikljeva. Rezultati raziskave torej potrjujejo dejstvo, da o reaktivnosti ne moremo vedno zanesljivo sklepati samo po tvorbeni toploti.

S predpostavko, da omejuje kinetiko reakcije pri dvojni plasti Ag/SnTe difuzija in da velja modificirana Arrheniusova enačba za difuzijsko konstanto  $D = D_0 \exp(-E_d/RT)$ , lahko iz diagrama na sliki 1 cenimo aktivacijsko energijo za reakcijo binarnega tankoplastnega para sistema Ag/SnTe približno na  $E_a = (6,5 \pm 2)$  kJ/mol.

Pri sistemu Ag/SnTe lahko s primerjavo  $T_d$  in  $T_c$  preprosto ocenimo po prejšnji enačbi za difuzijsko konstanto, da je za reakcijo, ki poteka med napajanjem Ag na SnTe, aktivacijska energija  $E_a$  za ca. 33% nižja od aktivacijske energije  $E_c$  za dvojno tanko plast Ag/SnTe.

#### 4 Viri

- Zalar A., Hofmann S., Panjan P., Kraševac V., Auger electron spectroscopy depth profiling studies on stationary and rotated samples of new model metal/semiconductor, *Thin Solid Films*, 220 (1992) 191-196

- <sup>2</sup> Grassebauer M., Werner H. (eds.), *Analysis of Microelectronics Materials and Devices*, Wiley, Chister, 1991
- <sup>3</sup> Kolbesen B.O., Palmer W., *Surface and thin film analysis in silicon technology actual and future problems and demands*, *Fresenius Z.Anal.Chem.*, 333 (1989) 561
- <sup>4</sup> Pretorius R., Maris T.K., Theron C.C., *Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model*, *Mater.Sci.Engen.*, 10 (1933) 1-83
- <sup>5</sup> Gspan P.: *Rast in reakcije nekaterih metalnih depozitiv na tankoplastnih substratih SnTe in PbTe*, Doktorska dizertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1980