

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК Cr, Cu, Ni ТА Ti

І. Ю. Проценко, О. В. Шовкопляс, Ю. М. Овчаренко, Н. М. Опанасюк
Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, UA-244007, Україна
(Отримано 20 грудня 1996)

Проведено дослідження розмірного ефекту у термічного коефіцієнта опору і коефіцієнта тензочутливості плівок Cr, Cu, Ni та Ti. Розраховані параметри електропереносу λ_g , R , r , p , η . Одержано, що зміна ТКО в плівках з покриттям пов'язана з частковою зміною коефіцієнта дзеркальності та коефіцієнта проходження електронами межі зерна, що зумовлене міжзерною дифузією атомів покриття.

Ключові слова: електропровідність, тензочутливість, тонка плівка, розмірний ефект, межі кристалітів, поверхня плівки.

PACS number(s): 73.61.At, 73.90.+f

I. ВСТУП

Відомо, що провідність тонких полікристалічних плівок значно менша від провідності масивних зразків. Це зумовлює зменшення термічного коефіцієнта опору (ТКО) та збільшення коефіцієнта тензочутливості (КТ) плівок порівняно з масивними матеріалами. Зміни електрофізичних властивостей пояснюють внутрішнім (розсіювання носіїв електричного струму на межах кристалітів) та зовнішнім (розсіювання на зовнішніх поверхнях плівки) розмірними ефектами [1–3]. Залежно від дисперсності зразків роль внутрішнього розмірного ефекту може бути вирішальною, що зумовить певні особливості в кінетичних явищах.

У роботі аналізуємо коло цих питань на підставі даних з електрофізичних властивостей металевих плівок з різними типами кристалічних ґраток (Cr, Cu, Ni та Ti).

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки одержували методом термічного та електронно-променевого випаровування на скляні (вимірювання ТКО) та текстолітові (вимірювання КТ) підкладки при $T_p = 300$ К у вакуумі $\sim (10^{-3} \div 10^{-4})$ Па. Фазовий та елементний склад вивчали способом вторинно-йонної мас-спектрометрії. КТ розраховували за кутовим коефіцієнтом залежності $\Delta R/R$ від ε_l (R — опір, ε_l — поздовжня деформація), одержаної під час деформації плівки з підкладкою методом розтягу за допомогою мікроґвинта ($\varepsilon_{\max} = 2 \cdot 10^{-2}$). Плівки з метою стабілізації їхніх електричних властивостей відпалювали у вакуумі за схемою “нагрівання ↔ охолодження” зі швидкістю 3 К/хв від T_p до 500 К (підкладка з текстоліту) або 700 К (скляна підкладка), що в першому випадку дещо нижче від температури рекристалізації ($T_p \leq 0,3T_{\text{пл}}$, де $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення плівкового зразка), і в другому випадку дещо вище від

T_p . Це дає підстави стверджувати, що вибраний режим відпалювання дає змогу вивчати електрофізичні властивості у повністю рекристалізованих, а тензочутливість — у частково рекристалізованих плівках. Після декількох циклів відпалювання електричні властивості зразків повністю стабілізувалися і середній розмір кристалітів більше не змінювався.

Аналіз мас-спектрів свідчить про те, що поверхні зразків збоку підкладки та вакууму забруднені окисами MeO_x (рис. 1), хоча в об'ємі плівки їх нема. Згідно з електроннографічними даними, параметр ґратки плівок Cr (ОЦК), Cu та Ni (ГЦК) та Ti (ГЦУ) дуже близький до величини, яку спостерігаємо у масивних зразках. Це є якісним підтвердженням того факту, що в об'ємі зразка домішкові атоми майже відсутні. Методом електроннографічних досліджень плівок Ge/Ni, Ge/Cr та Ge/C (товщина покриття Ge $d_{\text{покр}} \sim 1$ нм) було виявлено, що плівки Ge після конденсації перебували в аморфному стані, але під час відпалювання (не менше трьох термоциклів) кристалізувалися у ґратку типу алмаза з параметрами, що відповідають масивному германію.

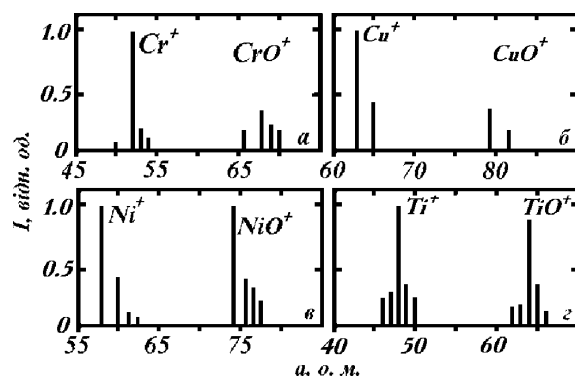


Рис. 1. Мас-спектр вторинних йонів з поверхні плівки збоку вакууму. Інтенсивність ліній, що відповідають MeO_x , збільшена в 5 разів.

III. РЕЗУЛЬТАТИ, ЇХНЯ ОБРОБКА ТА ОБГОВОРЕННЯ

A. Розмірний ефект у термічному коефіцієнті опору

Результати з розмірного ефекту в ТКО обробляли в рамках лінеаризованого співвідношення моделі Маядаса–Шатцкеса, запропонованого в [4], і в рамках моделі ізотропного розсіювання носіїв електричного струму [1]. У першому випадку використане таке робоче співвідношення:

$$\beta d = \beta_g d - \beta_g \lambda_0 (1 - p) H(\alpha), \quad (3.1)$$

у другому — основні співвідношення моделі ізотропного розсіювання:

$$\beta^{-1} d = \beta_g^{-1} d + 3/8 \beta_0^{-1} \lambda_0 \ln(1/p), \quad (3.2)$$

$$\beta_g \beta_0^{-1} = f(\alpha) = [1 + 1.45 L^{-1} \lambda_0 \ln(1/r)]^{-1}, \quad (3.3)$$

$$R/(1 - R) = 0.97 \ln(1/r), \quad (3.4)$$

де d — товщина; β, β_0 та β_g — ТКО плівки, масивного зразка та масивного конденсата (тобто при $d \rightarrow \infty$) відповідно; λ_0 — середня довжина вільного пробігу (СДВП) електронів у масивному зразку (між λ_0 і λ_g ,

що лімітується межами зерен, є зв'язок $\lambda_g = \lambda_0 f(\alpha)$, де $f(\alpha)$ — функція розсіювання на межі зерна); p — коефіцієнт дзеркальності поверхні плівки; R та r — коефіцієнти розсіювання та проходження меж зерен; $H(\alpha)$ — відома функція.

Як випливає з (3.1) та (3.2), залежності βd від d та $\beta^{-1} d$ від d являють собою прямі лінії (рис. 2), за кутовими коефіцієнтами яких та відрізками, що відтинаються на осі ординат, можна розрахувати параметри електропереносу. У табл. 1 подані результати розрахунків та аналогічні дані інших авторів, які в цілому (за винятком плівок Ті) узгоджуються з нашими. Відмінність у результатах для плівок Ті пов'язана, насамперед, з різними вакуумними умовами конденсації, а також із використанням різних теоретичних моделей, згідно з якими обробляли експериментальні результати (у [5] — ефективна модель СДВП, у [6] — модель Фукса–Зондгеймера і в нашому випадку — модель ізотропного розсіювання).

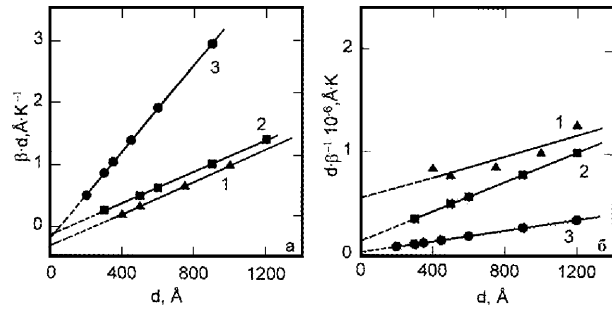


Рис. 2. Залежність $\beta d(d)$ та $\beta^{-1} d(d)$ для плівок Cr (1), Cu (2) та Ni (3).

Плівка (d , нм)	Т, К	$\beta_g \cdot 10^3$, K^{-1}	СДВП, нм		p	R	r	Примітки
			$\lambda_0 (1 - p)$	$\lambda_g (1 - p)$				
Cr (30 ÷ 90) (50 ÷ 100)	320	1.52	129.1	78.7	0	0.02 ÷ 0.04	0.93 ÷ 0.95	[7] $P \sim 10^{-6}$ Па
	320	1.52	131 ÷ 127	63.5 ÷ 65.5	—	0.09 ÷ 0.24	—	
	(20 ÷ 90)	290	1.52	130	79	0.17	0.14	
Cu (30 ÷ 120) (30 ÷ 120)	320	1.90	38.7	17.8	0	0.44	0.45	
	470	1.32	35.4	23.3	0	0.50	0.37	
Ni (25 ÷ 90) (30 ÷ 110) (3 ÷ 40) 300	373	4.06	29.0	20.3	0.10	0.19 ÷ 0.35	0.78 ÷ 0.57	[9] $P \sim 10^{-6}$ Па $P \sim 10^{-8}$ Па
	293	4.78 ÷ 4.17	30 ÷ 36	26.1 ÷ 27.3	0	0.10 ÷ 0.40	—	
	300	—	18	—	0 ÷ 0.05	0.30 ÷ 0.45	0.75 ÷ 0.63	
	300	—	23	—	—	0.3	—	
Ti (50 ÷ 100) (20 ÷ 75) 363 423 (20 ÷ 75)	293	—	168	—	0	0.20 ÷ 0.08	0.77 ÷ 0.92	[5] $P \sim 10^{-5}$ Па
	320	0.47	96.7	10.6	0	0.40	0.50	
	363	—	22.2	—	—	0.45	—	
	423	—	19.7	—	—	—	—	
	570	0.43	27.2	7.3	0	0.50	0.50	

$\beta_0^{Cr} (290 \div 320 K) = 2.50 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $\beta_0^{Cu} (320 K) = 4.12 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $\beta_0^{Ni} (470 K) = 2.07 \cdot 10^{-3} K^{-1}$;
 $\beta_0^{Ti} (293 \div 373 K) = 5.50 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $\beta_0^{Ti} (293 \div 320 K) = 3.58 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $\beta_0^{Ti} (363 K) = 3.00 \cdot 10^{-3} K^{-1}$;
 $\beta_0^{Ti} (423 K) = 2.86 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $\beta_0^{Ti} (570 K) = 1.63 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ [12].

Таблиця 1. Параметри електропереносу в плівках Cr, Cu, Ni та Ti.

В. Плівки з германієвим покриттям

Відомо [8,9], що металеві плівки з діелектричним, напівпровідниковим чи металевим покриттям змінюють свої електрофізичні властивості і $\Delta\rho = \rho(\text{Ме}) - \rho(\text{покр/Ме})$ може мати додатне або від’ємне значення. Ця відмінність може бути пов’язана з такими явищами: зміною коефіцієнта дзеркальності поверхні плівки після осадження покриття [13]; формуванням проміжної фази на межі поділу плівка—покриття; утворенням екситонів Ван’є–Мотта або типу куперівської пари [14]; зміною коефіцієнта розсіювання або проходження межі зерна внаслідок дифузії атомів покриття межами зерен.

Ми дослідили розмірну залежність ТКО від товщини для плівок Ni, Cr, Ge/Ni та Ge/Cr ($d_{\text{покр}} \ll d_{\text{Ni}}$). Одержані результати обробили, як і в попередньому випадку, у рамках співвідношень (3.1)÷(3.4), припускаючи, що германієве покриття не змінює значення середньої довжини вільного пробігу. У табл. 2 наведені результати розрахунку параметрів електропереносу для системи Ge/Ni (для плівок Ge/Cr результати якісно такі ж, але зміна параметрів R та r значно менша).

d , нм	$\lambda_0(1-p)$, нм	R	r	p
25	29	0.17	0.81	0.14
45	29	0.27	0.68	0.14
55	29	0.31	0.63	0.14

Таблиця 2. Параметри електропереносу для плівок Ge/Ni.

Порівняння даних, наведених у табл. 1 і 2, свідчить, що під час осадження покриття по-різному можуть змінюватися всі три коефіцієнти — дзеркальності, розсіювання та проходження межі зерна. Це можна пояснити дифузією атомів Ge міжзеренними межами, яка фіксується [15] методом вторинно-йонної мас-спектрометрії. Отже, додатне значення $\Delta\rho$, яке спостерігається в плівкових системах Ge/Cr та Ge/Ni, можна пояснити без використання гіпотези про екситонний механізм провідності.

С. Розмірний ефект у тензочутливості

Дослідження розмірного ефекту в КТ дало змогу виявити такі особливості.

У плівках Cu КТ монотонно зменшується від $\eta_l = 8$ ($d = 50\text{нм}$), виходячи на асимптотичне значення

$\eta_{gl} = 2.1$. Аналогічну залежність спостерігали раніше [16] у плівках Cr, Ni, Co/Cr, Co/Ni. Проте в плівках Ti, як і в Co, Cr/Co та Ni/Co [16], наявна інверсія розмірної залежності, причиною якої є різний внесок у величину η_l поверхневого розсіювання та розсіювання на межі зерен носіїв електричного струму. Однак, крім цього фактора, може виявитись, що певну роль відіграє забруднення зразків залишковими газами. Принциповою відмінністю деформаційної залежності $\Delta R/R$ від ϵ_l для плівок Ti, порівняно з плівками Cu, є наявність двох лінійних ділянок (рис. 3) з різними кутowymi коефіцієнтами (η_{l1} та η_{l2}). В інтервалі малих деформацій $\Delta\epsilon_{l1} \approx (0 \div 8) \cdot 10^{-3} \eta_l$ змінюється залежно від товщини в межах $5 \div 20$, а в інтервалі великих деформацій $\Delta\epsilon_{l2} \approx (8 \div 20) \cdot 10^{-3}$ — від 1 до 20. На підставі даних з тензочутливості розраховано параметри електропереносу (табл. 3), які дещо відрізняються від аналогічних, одержаних за результатами вимірювань ТКО (див.табл. 1).

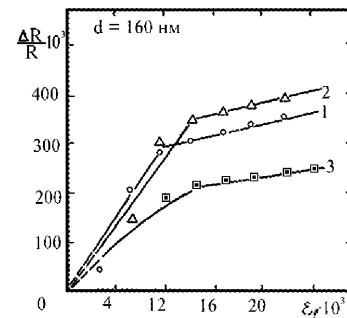


Рис. 3. Залежність $\Delta R/R$ від ϵ_l для плівки Ti товщиною $d = 160\text{нм}$. 1 ÷ 3 — номери деформаційних циклів.

Плівка	T , K	$\beta_g \cdot 10^4$, K^{-1}	λ_g , нм	η_l	R	r
Cu	470	1.32	23.3	2.1	0.60	0.40
Ti	320	0.47	10.6	33	0.50	0.37

Таблиця 3. Середні значення параметрів електропереносу.

Використовуючи значення λ_g і $\eta_l = -\frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{d\lambda_0}{d\epsilon_l}$, можна оцінити зміну $\Delta\lambda_g$ під час деформації. У випадку плівок Cu воно має величину меншу від 1 нм, а в плівках Ti сумірне з λ_g . Отже, в останньому випадку зміна опору $\Delta R/R$ зумовлена не тільки зміною середньої довжини вільного пробігу, а, очевидно, й процесами пластичної мікродеформації, яка виявляється помітніше в сильнодисперсних плівках Ti.

[1] A. J. Tosser, C. R. Tellier, C. R. Pichard, J. Mater. Sci. **16**, 944 (1981).
 [2] Б. И. Белевцев, Ю. Ф. Комник, В. И. Однокозов, Физ.

тверд. тела. **26**, 3274 (1984).
 [3] И. Е. Проценко, Изв. вузов, Физика **6**, 42 (1988).
 [4] C. R. Tellier, A. J. Tosser, Thin Solid Films **33**, 19

- (1976).
- [5] В. Б. Лобода, И. Е. Проценко, М. Д. Смолин и др., Укр. физ. журн. **30**, 435 (1985).
- [6] A. Gabr Abd-El-Moneim, M. I. El-Agrab, M. M. El-Nahass et al, Fizika **16**, 233 (1984).
- [7] В. Б. Лобода, И. Е. Проценко, В. Г. Шамо́ня, Укр. физ. журн. **27**, 1343 (1982).
- [8] М. М. Козак, Б. Л. Мельничук, З. В. Стасюк и др., Физ. электрон. **41**, 100 (1990).
- [9] В. Б. Лобода, И. Е. Проценко, М. Д. Смолин, Металлофизика **5**, 69 (1983).
- [10] И. М. Дума, К. И. Лах, Б. Л. Мельничук, З. В. Стасюк, Металлофизика **15**, 60 (1993).
- [11] E. I. Tochitskii, N. M. Belyavskii, Phys. Status Solidi A **61**, K21 (1980).
- [12] В. Г. Самсонов, *Физико-химические свойства элементов: Справочник* (Наукова думка, Київ, 1965).
- [13] К. Л. Чопра, *Электрические явления в тонких пленках* (Мир, Москва, 1972).
- [14] R. Shoder, L. Wolch, J. Vac. Technol. A **9**, 557 (1991).
- [15] І. Ю. Проценко, Л. В. Однорорець, В. Г. Шамо́ня, Вісн. Сум. ун—ту **1**, 25 (1994).
- [16] И. Е. Проценко, А. Н. Черноус, Металлофиз. нов. технол. **16**, 18 (1994).

THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THIN POLYCRYSTALLINE Cr, Cu, Ni AND Ti FILMS

I. Yu. Protsenko, O. V. Shovkoplyas, Yu. M. Ovcharenko, N. M. Opanasyuk
Sumy State University, 2 Rymyskyi-Korsakov Str., Sumy, UA-244007, Ukraine

A study of size effect in temperature resistance coefficient and tension sensitivity coefficient of Cr, Cu, Ni, and Ti has been undertaken. The electrical transport parameters λ_g , R , r , p , η_i , were calculated. The change of TCR in films with the overlayer is connected with a partial change of specularly reflection parameter of surface film and specular transmission coefficient of grain boundary which is connected with the codiffusion of the overlayer atoms.