

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОШАРОВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ Co, Cr, Ni В УМОВАХ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ АТОМІВ

І.Ю.Проценко, А.М.Чорноус, І.О.Шпетний

Сумський державний університет,
вул. Римського–Корсакова, 2, Суми, 40007
e-mail: kpf@ssu.sumy.ua

Досліджено електрофізичні властивості двошарових плівок на основі Cr і Co, Ni і Co, Ni і Cr, сконденсованих у вакуумі $\sim 10^{-4} + 10^{-5}$ Па. Отримані експериментальні розмірні залежності температурного коефіцієнта опору (ТКО) було порівняно з розрахунковими на основі мікроскопічної та макроскопічної теоретичних моделей. Аналіз показав, що різниця між експериментальними та розрахунковими значеннями ТКО пов'язана з взаємною дифузією атомів із одного шару в інший та, у деяких випадках, утворенням проміжного шару.

Вступ

Багатошарові плівкові композиції на основі металів набули досить широкого використання у мікроелектроніці. Через такі особливі властивості, як велике співвідношення поверхні до об'єму, висока густина структурних дефектів і можливі великі градієнти складу та механічних макронапружень, вони являють собою досить неврівноважені структури. Тому навіть при відносно низьких температурах може відбуватися погіршення електричних або оптичних характеристик приладів внаслідок перемішування компонентів (в основному внаслідок зерномежевої дифузії) і утворення з'єднань між різними тонкоплівковими шарами. Розуміння дифузійних процесів і контроль за цими явищами є дуже важливим для забезпечення стійкості структури і підвищення експлуатаційних характеристик тонкоплівкових елементів.

У даній роботі наводяться результати досліджень електрофізичних властивостей двошарових плівок Co/Ni/П, Ni/Co/П, Co/Cr/П, Cr/Co/П, Ni/Cr/П (де П – підкладка), для яких характерним є різний рівень макронапружень на межі розділу з підкладкою і між шарами та ступінь взаємної дифузії між компонентами систем.

1. Методика експерименту

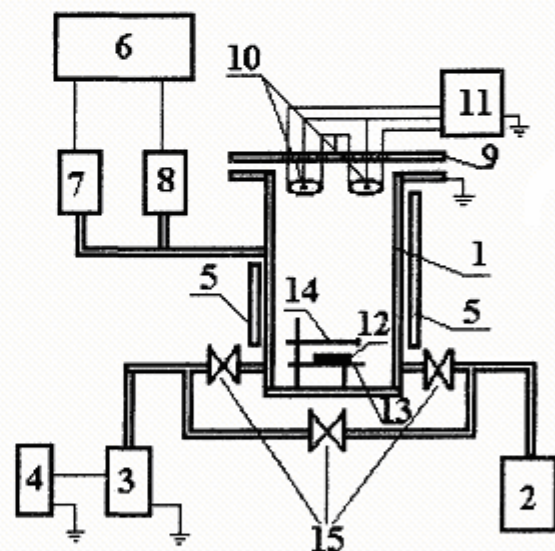


Рис. 1. Блок-схема високовакуумної установки:

- 1 – робоча камера; 2 – форнасос;
- 3 – магніторозрядний насос;
- 4 – блок живлення БП-100;
- 5 – нагрівач робочої камери;
- 6 – вакуумметр ВІТ-2П;
- 7 – ПМТ-2; 8 – ПМІ-2;
- 9 – фланець із струмовводами;
- 10 – електронно-променева гармата (ЕПГ);
- 11 – блок живлення ЕПГ; 12 – підкладка;
- 13 – підкладкотримач; 14 – екран;
- 15 – вентилі.

Плівки були отримані методами електронно-променевого випаровування при температурі підкладки 300 К у вакуумі $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ Па, який створювався за допомогою магніторозрядного насоса НМДО-160. Схему установки ілюструє рис. 1.

Як підкладки для вивчення електрофізичних властивостей використовувалися скляні пластини з вплавленими молібденовими стержнями. Для дослідження елементного складу методом ВІМС (мас-спектрометр МС-7201) і фазового складу (електронний мікроскоп ЕММА-4) застосовувалися підкладки відповідно з ситалу та монокристалів NaCl і плівок вуглецю.

2. Результати і їх обговорення

2.1. Елементний склад

Аналіз літературних даних і дифузійних профілів (рис.2) вказує, що тонкоплівкова система Ni/Co належить до систем з необмеженою розчинністю.

На відміну від розглянутої, системи Cr/Co і Cr/Ni у масивному стані належать до тих, що утворюють евтектику [1], для яких залежність концентрації від координати (глибини) на межі поділу змінюється стрибкоподібно, що обумовлено обмеженою взаємною розчинністю при температурі дифузії. Рисунок 3 ілюструє це на прикладі плівкової системи Co/Cr/П.

2.2. Фазовий склад

Обробка результатів за відомими методиками [2] дала наступні результати. Одношарові плівки нікелю стабілізуються у ГЦК фазу з параметром кристалічної ґратки $a=0,352 \div 0,355$ нм, що співпадає із значенням для масивного нікелю ($a_0=0,3524$ нм). Одношарові плівки Cr, отримані у вакуумі $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ Па, мають ОЦК фазу з параметром ґратки $a=0,288 \div 0,291$ нм ($a_0=0,2884$ нм).

У масивних зразках Co існує дві поліморфні модифікації: низькотемпературна з гексагональною (ГЦП) і високо-

температурна з кубічною (ГЦК) структурою. Температура фазового переходу $T_0=693$ К, але в плівках вона знижується [3]. Дослідження показали, що на підкладках з аморфного вуглецю та NaCl конденсується Co у вигляді ГЦП або ГЦК фази в залежності від товщини плівки і температури підкладки.

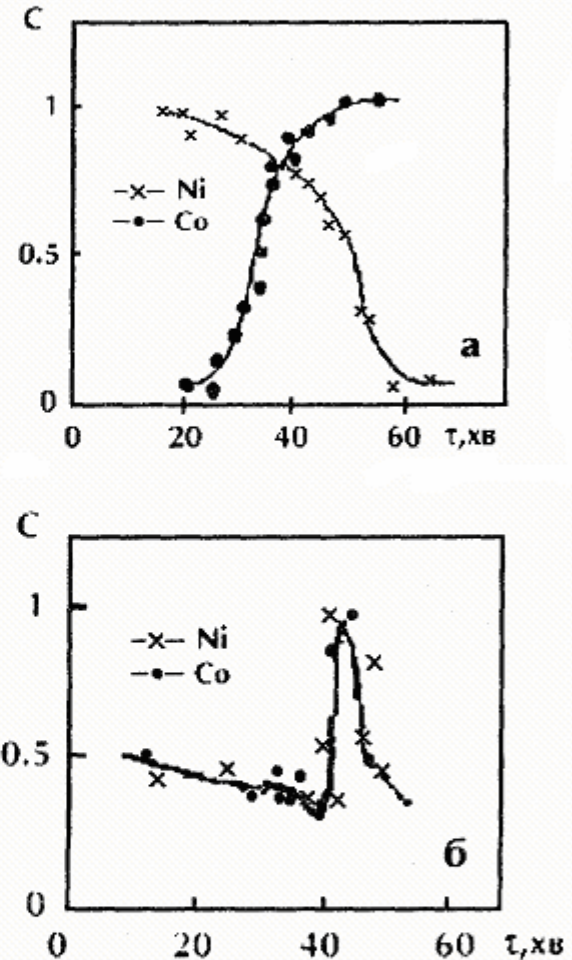


Рис.2. Дифузійні профілі для невідпаленої (а) та відпаленої (б) плівкової системи Ni (1800 нм) / Co (1000 нм) / П (у дужках вказана товщина плівки).

При переході до двошарових плівкових систем отримали такі результати. На електроннограмах для невідпаленої плівкової системи Ni/Cr/П (рис. 4) фіксуються лінії ОЦК Cr і ГЦК Ni (таблиця 1). При відпалюванні поряд з лініями ОЦК Cr і ГЦК Ni спостерігаються слабкі лінії оксиду Cr_2O_3 . При цьому відпалювання зразків призводить до

збільшення параметрів кристалічної ґратки у Cr і Ni. Це все свідчить про значну дифузію атомів хрому в ґратку нікелю і менш значну – атомів нікелю в ґратку хрому. Електроннографічно не фіксується утворення інтерметалевих фаз.

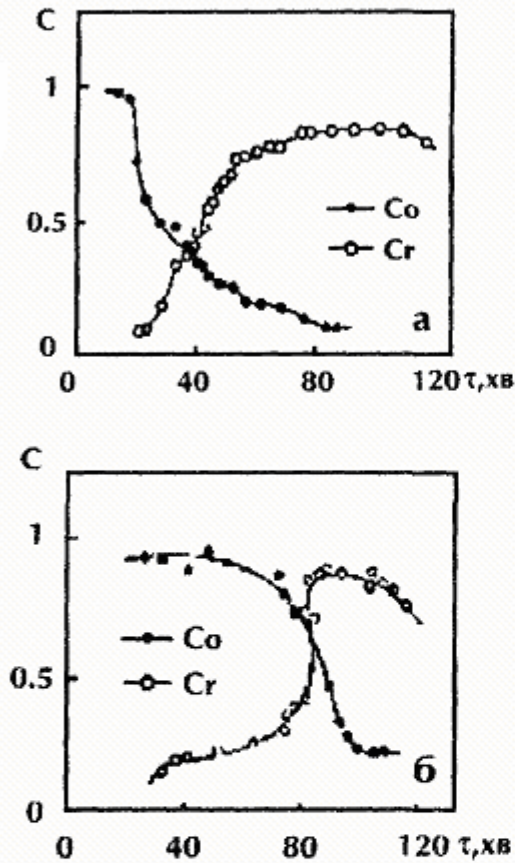


Рис.3. Дифузійні профілі для невідпаленої (а) та відпаленої (б) плівкової системи Co(4000nm)/Cr(2000nm)/П.

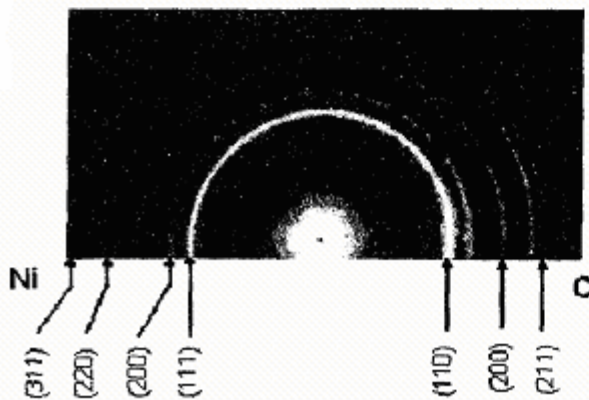


Рис.4. Електроннограма для невідпаленої плівки Ni(15nm)/Cr(25nm)/П.

Аналізуючи системи Ni/Co/П і Co/Ni/П можна зробити висновок, що інтерметаліди в даній системі відсутні і має місце взаємна дифузія, про що свідчить збільшення параметрів кристалічної ґратки.

Електроннографічні дослідження систем Co/Cr/П і Cr/Co/П показали, що в даній системі також відсутні інтерметалеві сполуки. Дифузія Co в Cr іде менш інтенсивно, ніж Cr в Co. Цей висновок випливає з даних зменшення параметра кристалічної ґратки у плівці хрому до величини 0,287 нм, що можна пояснити утворенням вакансій.

2.3. Температурна залежність опору двошарових плівок

Питання про температурну залежність опору і температурного коефіцієнту опору β є дуже важливим у проблемі розмірно-температурних ефектів у тонких плівках. Двошарові плівки відпалювалися в інтервалі температур 300–700 К за схемою “нагрівання \leftrightarrow охолодження” протягом трьох циклів для стабілізації електрофізичних властивостей.

Залежність опору (R) від температури під час відпалювання протягом трьох циклів для двошарових плівок Ni/Cr/П і Cr/Co/П проілюстровано на рис.5.

Як видно з рисунка, під час першого відпалювання на деяких ділянках залежності $R(T)$ спостерігається зменшення опору з підвищенням температури. Ця особливість проявляється і в одношарових плівках і пов’язана з дефектами кристалічної будови у свіжосконденсованих зразках, які у процесі відпалювання заліковуються. У випадку одношарових плівок процес заліковування дефектів описується теорією Венда. Використовуючи методику Венда можна визначити енергію активації (E_m) заліковування дефектів. На залежності функції розподілу від енергії простежується кілька максимумів з енергіями E_m менше 1 еВ. Порівняння отриманих значень E_m з енергіями самодифузії, активізації дифузії атомів газів та аналіз літературних даних показують, що основними дефектами кристалічної будови у одношарових свіже сконденсованих зразках є “вакансія – домішковий атом із залишкової атмосфери”.

Таблиця 1

Розшифрування електронограм від плівок Ni/Cr

№	Експериментальні дані						Табличні дані [2]				
	Ni/Cr (невідпалений)			Ni/Cr (відпалений до 700К)			hkl	Фазовий склад	d_{hkl} , нм (Cr)	d_{hkl} , нм (Ni)	d_{hkl} , нм (Cr ₂ O ₃)
	I, в.о.	d_{hkl} , нм	a, нм	I, в.о.	d_{hkl} , нм	a, нм					
1	—	—	—	д. сл.	0,248	—	110	Cr ₂ O ₃	—	—	0,247
2	—	—	—	Сер.	0,216	—	113	Cr ₂ O ₃	—	—	0,217
3	Д.С.	0,205	0,289	С.	0,205	0,289	110	Cr	0,2052	0,2038	—
			0,355			0,355	111	Ni			
4	Сер.	0,177	0,354	С.	0,178	0,357	200	Ni	—	0,1766	—
5	—	—	—	д. сл.	0,166	—	116	Cr ₂ O ₃	—	—	0,167
6	С.	0,144	0,287	сл.	0,144	0,287	200	Cr	0,1436	—	—
7	Сер.	0,126	0,355	С.	0,126	0,355	220	Ni	—	0,1250	—
8	Сер.	0,118	0,290	сл.	0,119	0,291	211	Cr	0,1172	—	—
9	Сер.	0,107	0,355	С.	0,107	0,355	311	Ni	—	0,1067	—

Д.С. – дуже сильна, С. – сильна, Сер. – середня, сл. – слаба, д.сл. – дуже слаба.

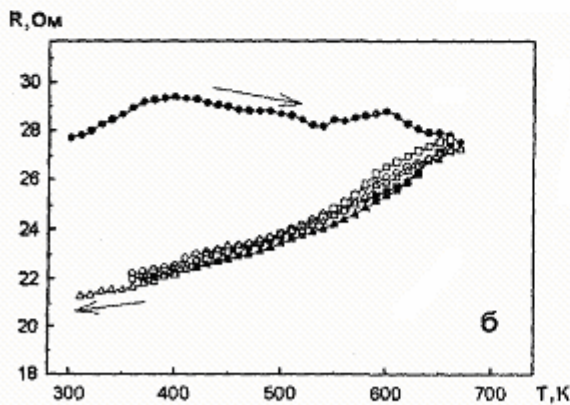
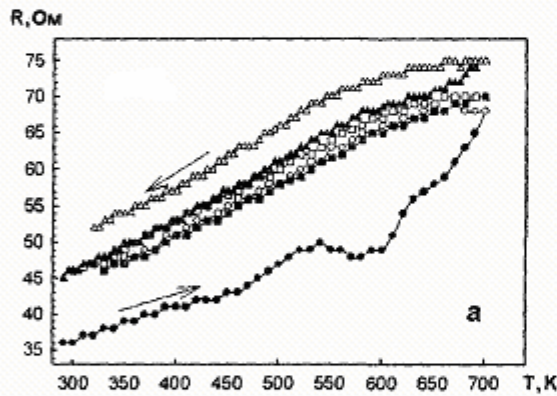


Рис.5. Залежність $R(T)$ для трьох циклів "нагрівання↔охолодження" для плівок Ni(15нм)/Cr(25нм)/П (а), Cr(90нм)/Co(40нм)/П (б): ○, ● – I цикл; □, ■ – II цикл; ▲, △ – III цикл.

Звертає на себе увагу той факт, що залежність $R(T)$ у плівках Ni/Cr/П відрізняється від аналогічної в інших досліджуваних плівкових системах та одношарових плівках. Як видно із рис. 5 а, після мінімуму на графіку при температурі близько 570 К спостерігається різке збільшення опору. Це збільшення нами може бути пов'язане з утворенням твердого розчину евтектичного типу, що за своїми електричними властивостями подібний до високоомного сплаву ніхрому.

Для термостабілізованих плівок Co/Ni/П і Ni/Co/П в інтервалі до температури Кюрі для нікелю ($\theta_{OC}^{Ni} = 631$ К) фіксується квадратична з температурою залежність $R(T)$. Ця залежність, як і у випадку з одношаровими плівками нікелю, обумовлюється електрон-магнітною взаємодією. У точці Кюрі (в залежності від товщини вона змінюється від 570 до 620 К) квадратична залежність переходить у лінійну, що проявляється у вигляді зламу на графіку $R(T)$ і вигляді мінімуму на $\beta(T)$.

У двошарових плівках на основі Co і Cr на залежності $R(T)$ (див. рис. 5 б) спостерігаються особливості у вигляді зламу, а на $\beta(T)$ – у вигляді розмитих мінімумів і

максимумів поблизу характерних температур Нееля ($\Theta_{0N}^{Cr}=310\text{ K}$) і Дебая ($\Theta_{0D}^{Cr}=585\text{ K}$) для хрому. Розмитість мінімумів і максимумів можна пояснити дифузійними процесами в об'ємі зерна, що обумовлює зміну температур Нееля і Дебая окремо для кожного зерна. Тобто спостерігаються своєрідні концентраційні ефекти в характерних температурах.

Що стосується пліткових систем на основі Ni і Cr, то необхідно зазначити, що на графіку $R(T)$ мають місце яскраво виражені особливості при температурах Дебая для Ni ($\Theta_{0D}^{Ni}=465\text{ K}$) і Cr та температурі Кюрі для Ni. Вказані особливості мають місце і у одношарових пліткових зразках.

2.4. Розмірний ефект в електропровідності двошарових плівок

Для обробки результатів експерименту з розмірної залежності ТКО нами було використано спрощене раніше [4] теоретичне співвідношення моделі [5] та співвідношення, яке отримано [6] з умови паралельного з'єднання двох шарів.

У рамках моделі [4] спрощене співвідношення має вигляд:

$$\beta = A\beta_{\infty 1} \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln k_1} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_1} \right) + B\beta_{\infty 2} \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln k_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_2} \right), \quad (1)$$

$$\text{де } A = \frac{d_1 \sigma_{01} F_1}{d_1 \sigma_{01} F_1 + d_2 \sigma_{02} F_2};$$

$$B = \frac{d_2 \sigma_{02} F_2}{d_1 \sigma_{01} F_1 + d_2 \sigma_{02} F_2};$$

$\beta_{\infty i}$ – асимптотичне значення ТКО при $d \rightarrow \infty$, $k_i = d_i / \lambda_{0i}$, $l_i = L_i / \lambda_{0i}$, – приведені товщина та середній розмір зерна (d_i і l_i – товщина і середній розмір зерна; λ_{0i} – середня довжина вільного пробігу носіїв електричного струму); $F = \sigma / \sigma_0$ – функція Фукса (σ , σ_0 – питома провідність плівки і масивного зразка).

У рамках макроскопічного підходу [6] співвідношення для ТКО двошарової плівки має вигляд:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 - \frac{d_1 \beta_2 \rho_2 + d_2 \beta_1 \rho_1}{d_1 \rho_2 + d_2 \rho_1}, \quad (2)$$

де ρ_i – питомий опір i -го шару.

Дане співвідношення не оперує мікроскопічними параметрами (довжина вільного пробігу, розмір кристалів, коефіцієнт дзеркальності, коефіцієнти розсіювання на межі розділу зерен) у явному вигляді.

За співвідношеннями (1) і (2) було проведено теоретичний розрахунок залежності температурного коефіцієнту опору двошарової плівки від товщини другого шару при фіксованій товщині базисного (d_1).

Розрахункові залежності дозволили встановити загальні закономірності розмірного ефекту ТКО у двошарових плівках. Вони суттєво відрізняються від аналогічних залежностей для одношарових плівок. По-перше, якщо в одношарових плівках зі збільшенням товщини значення ТКО монотонно збільшується, прямуючи до асимптотичного значення $\beta_{\infty 1}$, то у двошарових зразках можлива протилежна тенденція. По-друге, всі графіки $\beta(d_2)$ починаються у точках, які належать залежності $\beta(d_1)$ для базисного шару і асимптотично наближається знизу чи зверху (в залежності від співвідношення $\beta_{\infty 1}$ і $\beta_{\infty 2}$) до величини $\beta_{\infty 2}$. У плівках Ni/Co/П, Co/Cr/П і Ni/Cr/П з ростом d_2 значення ТКО завжди буде збільшуватися, оскільки ($\beta_{\infty}^{Cr} < \beta_{\infty}^{Co}$, $\beta_{\infty}^{Co} < \beta_{\infty}^{Ni}$, $\beta_{\infty}^{Cr} < \beta_{\infty}^{Ni}$). У той час, як у плівках Cr/Co/П, Co/Ni/П і Cr/Ni/П в залежності від товщини базового шару може спостерігатися така або обернена тенденція.

Про ступінь узгодження розрахункових і експериментальних даних по ТКО можна судити з рис. 6 (плівки Cr/Co/П та Ni/Co/П) та таблиці 2 (Ni/Cr/П). Незважаючи на свою простоту, співвідношення (2) дає трохи краще узгодження експериментальних результатів з розрахунковими.

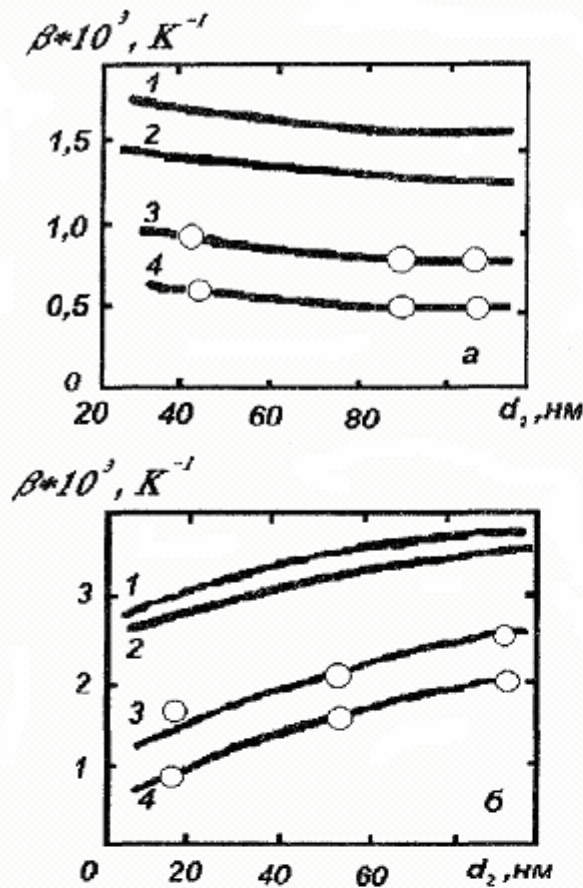


Рис.6. Залежність розрахункових і експериментальних значень ТКО від товщини верхнього шару при фіксованому значенні товщини нижнього шару ($d_1=40$ нм) для плівок Cr/Co/P (а) та Ni/Co/P (б). 1, 2 – розрахункові дані на основі співвідношень (1), (2) відповідно; 3, 4 – експериментальні дані для плівок, отриманих у вакуумі $10^{-4} \div 10^{-5}$ Па та 10^{-3} Па відповідно.

Зазначимо, що на рис. 6 для порівняння наведено експериментальні дані для плівок отриманих як у вакуумі $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ Па (установка на основі магніторозрядного насоса), так і у вакуумі 10^{-3} Па (установка ВУП–5М). Як видно з рисун-

ку, залежність $\beta(d_2)$ для плівок, отриманих у робочому об'ємі ВУП–5М лежить нижче, ніж для отриманих у безмасляному вакуумі. Розрахунки показують, що вплив технологічного фактора на величину ТКО становить 15% (Cr/Co/P) та 20% (Ni/Co/P).

Відмінність експериментальних та розрахункових значень ТКО (30–50%) можна пояснити дією декількох механізмів, які проявляються різною мірою, що призводить до зміни коефіцієнтів розсіювання і проходження меж зерен та поділу між шарами носіями електричного струму. Серед головних можна відзначити:

- дію макронапружень термічного походження на межі розділу шарів;
- взаємну дифузію атомів із одного шару в інший;
- утворення проміжного шару на межі розділу плівок;
- у робочих співвідношеннях не враховуються процеси міжшарових переходів електронів, що призводять до збільшення розрахункового значення ТКО.

Що стосується останнього фактору, то у роботі [7] розраховано перехресні похідні співвідношення, отриманого в [5], які нами [4] були прийняті рівними нулю, виходячи з припущення, що коефіцієнт проходження межі поділу між шарами Q або дорівнює одиниці, але λ_{0i} стає рівною λ_{0j} , або дорівнює нулю. Але як було показано у [7], при врахуванні процесів міжфазних переходів носіїв заряду спостерігається лише якісне узгодження розрахункових результатів з експериментальними.

Таблиця 2
Експериментальні та розрахункові значення ТКО для плівок Ni/Cr/P

Товщина, нм	ТКО $\times 10^3, K^{-1}$			$\frac{\beta_{роз.} - \beta_{експ.}}{\beta_{роз.}}$	
	експеримент. дані	розрахункові дані		співвід. (1)	співвід. (2)
		співвід. (1)	співвід. (2)		
$d_1=75$ $d_2=25$	1,08	2,11	1,79	0,49	0,40
$d_1=25$ $d_2=15$	1,16	1,94	1,64	0,40	0,30

Макронапруження термічного походження на межі розділу шарів можуть призвести до збільшення або до зменшення опору у залежності від співвідношення коефіцієнтів лінійного розширення шарів та їх чергування.

Оцінка впливу термічних макронапружень на зміну питомого опору була проведена авторами роботи [8], згідно якої вони можуть обумовити зміну питомого опору на 2–5%.

Згідно з [9], у процесі взаємної дифузії електричний опір, обумовлений розсіюванням носіїв електричного струму на зовнішніх поверхнях та в об'ємі зерна залишається практично незмінним, у той час як опір, обумовлений розсіюванням на межі зерен, суттєво змінюється, завдяки появі атомів другого сорту. При відносно малих концентраціях дифундуючих атомів по межах кристалітів C_g коефіцієнт розсіювання носіїв на межі зерен можна представити у такому вигляді [9]:

$$R = R_0 + \gamma_g C_g, \quad (3)$$

де R_0 – коефіцієнт розсіювання межі при відсутності дифундуючих атомів, γ_g – коефіцієнт, який визначає характер межі (при $\gamma_g < 0$ домішкові атоми при-водять до того, що межа зерен стає більш прозорою, а при $\gamma_g > 0$ – більш розсіюючою).

Розрахунки залежності температурного коефіцієнту опору одношарових плівок хрому, кобальту, нікелю від величини $\gamma_g C_g$ показують, що збільшення коефіцієнту розсіювання на межі зерен у плівках хрому на 15% і 30% веде до зменшення ТКО відповідно на 25% і 48%. Для кобальту ті ж величини становлять 27% і 50%, для нікелю – 11% і 28%. Найбільш чутливими до атомів другого сорту є електричні властивості плівок кобальту. Про взаємну дифузію свідчить дослідження, проведені методом ВІМС.

З дифузійними процесами тісно пов'язане утворення проміжного шару на межі поділу двох плівок. Наявність такого шару вимагає розгляду двошарової плівки як тришарової. Товщина проміжного шару визначається ступенем розчинності матеріалів, дифузійними процесами,

можливістю утворення інтерметалідів та іншими факторами. Аналіз електронографічних даних та залежності $R(T)$ протягом трьох циклів вказує, що у плівках на основі Cr та Ni утворюється проміжний шар із твердого розчину евтектичного типу, який за своїми електричними властивостями подібний до ніхром.

Таким чином, можна говорити про те, що основними факторами, які впливають на відмінність розрахунків і експериментальних даних ТКО, є процеси взаємної дифузії атомів із одного шару в інший, які обумовлюють зміну коефіцієнта зерномежевого розсіювання та утворення проміжного шару.

Висновки

1. У двошарових плівках на основі Ni, Cr та Co у процесі термообробки спостерігається взаємна дифузія атомів з одного шару в інший. Причому для системи Ni/Co є характерним повне дифузійне перемішування, в той час як плівкові системи Co/Cr та Ni/Cr є евтектичного типу.

2. Фазовий склад термостабілізованих в інтервалі проміжних значень температур двошарових плівок на основі Ni, Cr та Co відповідає ГЦК Ni+ОЦК Cr, ОЦК Cr+ГЦП Co, ГЦК Ni+ГЦП Co.

3. На температурних залежностях опору і ТКО двошарових плівкових систем спостерігаються особливості при характеристичних температурах. Розмитість мінімумів та максимумів на залежності $\beta(T)$ частково пов'язане з дифузійними процесами в об'ємі зерна, які обумовлюють зміну цих температур.

4. Проведений аналіз вказує на те, що основним фактором, який впливає на відмінність (до 50%) розрахункових даних для ТКО двошарових плівок та експериментальних результатів, є процеси взаємної дифузії атомів, що обумовлюють зміну коефіцієнтів проходження і розсіювання на межі зерен та утворення проміжного шару з твердого розчину двох компонент.

Література

1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 2*, Под ред. Н.П.Лякишева (Машиностроение, Москва, 1996).
2. С.С.Горелик, Л.Н.Расторгуев, Ю.А.Скаков. *Рентгенографический и электронографический анализ металлов* (ГНТИ, Москва, 1963).
3. И.Е.Проценко, М.Д.Смолин, В.Г.Шамо-ня и др., *Металлы* **2**, 171 (1985).
4. І.Ю.Проценко, А.М.Чорноус, *Вісник СумДУ* **1**, 19 (1994).
5. R.Dimmich, *Thin Solid Films* **158**, 13 (1988).
6. I.Yu.Protsenko, L.V.Odnodvoretz, A.M.Chornous, *Met. Phys. Adv. Tech* **18**, 47 (1999).
7. Л.В.Однодворець, С.І.Проценко, А.М.Чорноус, *Вісник СумДУ* **2** (13), 18 (1999).
8. И.Е.Проценко, М.Д.Смолин, А.В.Яре-менко, В.Б.Лобода, *УФЖ* **33**, 875 (1988).
9. Л.В.Дехтярук, Ю.А.Колісниченко, *ФММ* **75**, 21 (1993).

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Co-, Cr-, Ni-BASED DOUBLE-LAYER FILMS AT INTERDIFFUSION OF ATOMS

I.Yu.Protsenko, A.M.Chornous, I.O.Shpetnyi

Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov St., Sumy, 40007
e-mail: kpf@ssu.sumy.ua

Electrophysical properties of double-layer structures consisting of the alternate Co and Ni layers or Co and Cr or Ni and Cr layers obtained in the vacuum of $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ Pa were investigated. The size dependences of the temperature coefficient of the resistance (TCR) of the films were obtained experimentally and compared with microscopic and macroscopic theoretical models. The analysis shows that the main reason for the difference between theoretical and experimental data of TCR is the interdiffusion of atoms from one layer to another and, in some cases, formation of intermediate layer.