

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВА Ni–Cu

В. Б. Лобода, С. Н. Хурсенко*

*Сумской государственной педагогической университет им. А. С. Макаренко
40002, Сумы, Украина*

Поступила в редакцию 30 марта 2006 г.

Проведены исследования кристаллической структуры, фазового состава, морфологии и электропроводности сверхтонких пленок сплава Ni–Cu с толщинами в интервале $d = 1\text{--}10$ нм и концентрациями Cu от 10 ат. % до 95 ат. %. Показано, что все полученные образцы являются ГЦК-сплавом Ni–Cu и имеют островковую структуру с размерами отдельных островков 1.5–2 нм для неотожженных пленок и до 20 нм для отожженных до 700 К пленок. Электропроводность пленок определяется толщиной и морфологией. Для пленок с $d \approx 1$ нм электропроводность является термически активированной с энергией активации $E_a \approx 0.086\text{--}0.095$ эВ. Для пленок с $d > 3$ нм наблюдается металлическая температурная зависимость электропроводности с положительными значениями температурного коэффициента сопротивления.

PACS: 73.61.At, 68.37.Nk

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению физических явлений, протекающих в тонких пленках, уделяется значительное внимание. Это обусловлено рядом причин: во-первых, широкими перспективами практического использования пленок (техника сверхвысоких частот, микроэлектроника, оптоэлектроника и др.), во-вторых, возможностью получения информации, необходимой для решения отдельных важных проблем физики твердого тела и физики поверхности.

Свойства тонких пленок, как правило, существенно отличаются от свойств массивных образцов. Ограничение размеров пленочных объектов в одном из направлений приводит к появлению так называемых размерных эффектов, которые в массивном состоянии слабо выражены или вообще не наблюдаются. Эти явления связаны с нарушением соотношения между размерами внешней поверхности и объемом образца, характерного для массивного материала.

На ранних стадиях образования тонкие пленки не являются сплошными. Они формируются из небольших островков, которые могут (или не могут) быть физически связанными друг с другом в зависимости от толщины слоя. Физические свой-

ства островковых пленок существенно отличаются от свойств как массивных металлов, так и сплошных металлических пленок. Так, что касается электрических свойств островковых пленок, то величина удельного сопротивления ρ таких образцов отличается на несколько порядков от ρ сплошных пленок и массивного материала, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) β принимает близкие к нулю и даже отрицательные значения. Эти особенности позволяют разрабатывать на основе островковых пленок датчики физических величин (температуры, деформации, магнитного поля и т. д.), а также элементы микроэлектроники (высокоомные резисторы, нелинейные резисторы, системы выпрямления и переключения тока проводимости и др.) [1, 2].

В данной работе представлены результаты исследования морфологии, кристаллической структуры, фазового состава и электропроводности сверхтонких пленок сплава Ni–Cu.

2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сверхтонкие пленки сплава Ni–Cu толщиной $d = 1\text{--}10$ нм с концентрациями Cu от 10 ат. % до 95 ат. % были получены в вакуумной установ-

*E-mail: loboda@sspu.sumy.ua

ке ВУП-5М с использованием азотной ловушки при давлении остаточных газов порядка 10^{-4} Па и комнатной температуре методом раздельного испарения компонент [3]. Для испарения Cu применялся резистивный метод нагревания, для испарения Ni — электронно-лучевой. Пленки конденсировались со скоростью $\omega \geq 1$ нм/с на полированные стеклянные пластины с предварительно нанесенными медными контактами (для исследования электропроводности) и пластины NaCl с тонким слоем углерода (для проведения микроскопических исследований). Конденсация на подложки осуществлялась в течение очень коротких промежутков времени после длительного осаждения металлов на экран-заслонку. Концентрация компонент сплавов определялась рентгеновским микроанализом при помощи растрового электронного микроскопа РЕМ-103-01 с приставкой ЕДС. Поскольку количество вещества в исследуемых пленочных сплавах чрезвычайно мало, характеристический рентгеновский спектр возбуждался при сканировании электронным пучком участка образца размером 300 мкм × 300 мкм, что позволяло получать интегрированные данные относительно элементного состава пленки, не перегревая ее электронным пучком. Стабилизация структурного состояния пленок сплава и исследования зависимости электросопротивления от температуры происходили при проведении трех циклов нагревание–охлаждение до 700 К. Температура образцов контролировалась при помощи медь-константановой термпары с погрешностью ± 10 К. Толщина образцов определялась по времени конденсации при известном значении ω .

Электрическое сопротивление пленочных образцов измерялось при помощи цифрового электронного вольтметра В7-46 в режиме омметра по двухзондовой схеме с относительной погрешностью 0.025%. Электронно-микроскопические и электронографические исследования проводились при помощи электронного микроскопа ПЕМ-100-01.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование кристаллической структуры, фазового состава и морфологии сверхтонких пленочных сплавов Ni–Cu

Все пленки исследованного сплава Ni–Cu во всем интервале толщин имеют ГЦК-решетку сплава (которая является типичной для массивных сплавов Ni–Cu). Необходимо отметить, что ГЦК-сплав Ni–Cu формируется уже на стадии конденсации

образцов, что подтверждается электронографическими исследованиями (вставка на рис. 1а). Параметр кристаллической решетки зависит от содержания компонент и изменяется от $a = 0.354$ нм до $a = 0.361$ нм. Сравнение этих значений с параметром кристаллической решетки для пленочных сплавов с большей толщиной показывает, что для сверхтонких образцов параметр кристаллической решетки уменьшается на 0.002–0.003 нм, что можно объяснить проявлением размерного эффекта периода решетки малых частиц, обусловленного действием сил Лапласа, возникающих из-за малого радиуса их кривизны [1, 4]. С другой стороны, такое уменьшение говорит о хороших вакуумных условиях при изготовлении данных образцов, так как в противном случае наблюдается увеличение периода кристаллической решетки малых частиц из-за растворения в них примесных атомов [5].

Необходимо отметить, что электронографический метод носит интегральный характер, поскольку исследуется большое количество частиц с разбросом по размеру. Однако в случае неотожженных пленок этот разброс невелик.

Процесс образования пленочных сплавов Ni–Cu на начальных стадиях роста можно проследить на рис. 1, где представлены микроснимки и соответствующие электронограммы образцов разной толщины. Как видно, все полученные пленки в исследуемом интервале толщин являются островковыми, с размерами отдельных островков 1.5–2 нм в неотожженных (рис. 1а) и до 20 нм в отожженных (рис. 1б–е) пленках в зависимости от толщины образца.

Следует отметить, что лишь в самых тонких образцах ($d \approx 1$ нм, рис. 1б) в результате отжига до 700 К появляется незначительное количество окислов Cu_2O , которые фиксируются электронографически в виде слабых дополнительных линий (110, 111, 220).

Конденсация осуществлялась на нейтральную неориентирующую подложку (стекло, углеродная пленка) при $T_s \approx 300$ К $< T_m/3$ (T_s — температура подложки, T_m — температура плавления сплава данной концентрации, 1400 К $< T_m < 1700$ К), и диффузионная подвижность атомов в островках была затруднена, поэтому в неотожженных пленках независимо от толщины и состава наблюдалась практически одинаковая структура (рис. 1а). При этом мельчайшие островки имеют неправильную форму, а зазоры между ними приобретают характерную форму каналов с примерно одинаковой шириной (классическая «лабиринтная» структура [6]). Уве-

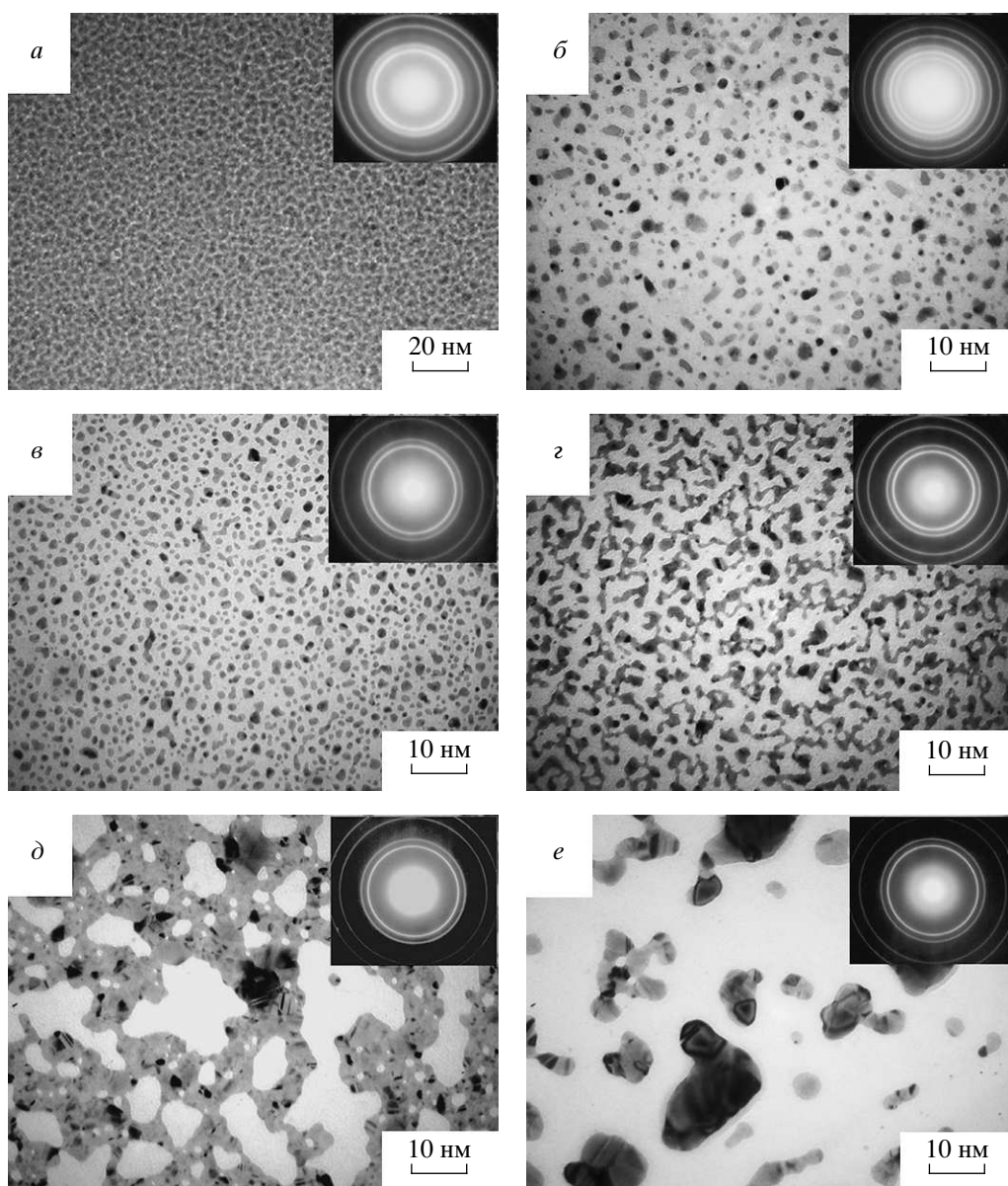


Рис. 1. Микроснимки и соответствующие электронограммы неотожженных (*a*) и отожженных до 700 К (*б–е*) сверхтонких пленок сплава Ni–Cu разной толщины: $d = 1$ (*a, б*), 2,5 (*в*), 3,5 (*г*), 6 (*д*), 6,5 (*е*) нм, $C_{Cu} = 50,3$ (*a, б*), 36,7 (*в*), 86,5 (*г*), 90,5 (*д*), 9,8 (*е*) ат. %

личение толщины пленок структурно проявляется только в увеличении плотности островков. Зато последующий отжиг до $T = 700$ К приводит к существенно различному морфологическому состоянию пленки в зависимости от ее толщины. При толщинах $d \approx 1\text{--}3$ нм (рис. 1*б,в*) происходит простое укрупнение островков (миграционная коалесценция) и общее количество островков существенно уменьшается. При $d \approx 3\text{--}4$ нм (рис. 1*г*) образуется характерная «мостиковая» структура.

Наиболее существенные преобразования при отжиге испытывают пленки примерно одинаковой толщины $d \approx 6$ нм, но разной концентрации компонент (рис. 1*д,е*). При $C_{Cu} = 90,5$ ат. % пленка становится электрически сплошной (рис. 1*д*), а при $C_{Cu} = 9,8$ ат. % остается островковой (рис. 1*е*). Отдельные островки сложной формы с четкой границей имеют размеры более 10–15 нм. При этом внутри частиц (даже довольно мелких) просматриваются кристаллики, форма, размер и число которых непо-

стоянны. Появление их можно связать с началом рекристаллизационных процессов. Объединение же самих островков в более крупные (рис. 1е) происходит, очевидно, по механизму «жидкоподобной» коалесценции. Появление «уплощенной» структуры, представленной на рис. 1д, можно объяснить проявлением эффекта автокоалесценции.

3.2. Исследование электропроводности сверхтонких пленочных сплавов Ni–Cu

Известно, что электропроводность металлических пленок определяется не только их составом, но и структурой (стадией роста) [7, 8]. При этом островковые (гранулированные) пленки имеют своеобразные электрофизические свойства, коренным образом отличающиеся от свойств массивных металлических образцов и приближающиеся к свойствам полупроводников [6, 9]. Их удельное электросопротивление ρ на много порядков выше сопротивления сплошных (толстых) пленок, а термический коэффициент сопротивления β зачастую отрицателен. При этом наблюдается экспоненциальная зависимость электросопротивления от температуры, что свидетельствует об активационном механизме электропроводности.

Результаты измерений электропроводности пленок сплава Ni–Cu представлены в таблице и на рис. 2. По этим данным можно проследить, как изменяются значения ρ и β в зависимости от толщины сконденсированного слоя и концентрации компонента.

Удельное сопротивление островковых пленок можно представить следующим уравнением [8]:

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \beta T) + c \exp \frac{E_a}{kT}, \quad (1)$$

где первое слагаемое обозначает обычную температурную зависимость, а второе выражает некоторого рода термически активированный процесс.

Необходимо отметить, что все пленки с $d \approx 1$ нм имеют похожие экспоненциальные зависимости $\rho(T)$ с отрицательными значениями β (рис. 2а). Наоборот, пленки толщиной более 2.5 нм (рис. 2в, з) при отжиге (оставаясь островковыми) ведут себя подобно сплошным — при первом отжиге происходит необратимое уменьшение электросопротивления, обусловленное усовершенствованием структуры (отжиг дефектов, рекристаллизация и др.). При последующих отжигах электросопротивление увеличивается с ростом температуры ($\beta > 0$).

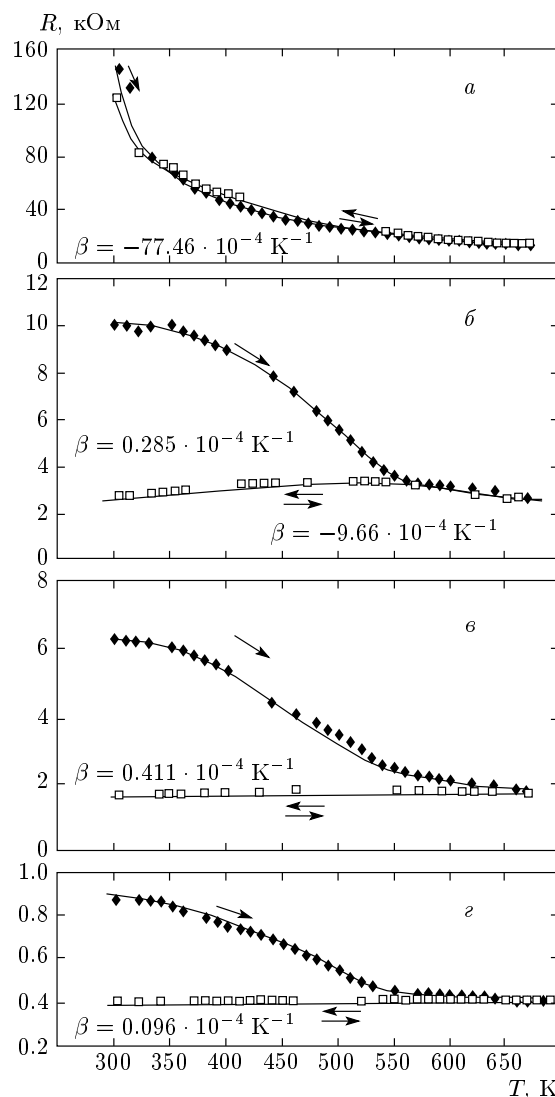


Рис. 2. Зависимости сопротивления сверхтонких пленок сплава Ni–Cu разной толщины от температуры отжига: $d = 1$ (а), 2.5 (б), 3.5 (в), 6.5 (г) нм, $C_{Cu} = 50.3$ (а), 36.7 (б), 86.5 (в), 9.8 (г) ат. %

Воспользовавшись формулой (1), видим, что для пленок с $d \approx 1$ нм (рис. 2а) основополагающим является термически активированная проводимость, а для пленок с $d \geq 3.5$ нм (рис. 2в, з) — обычный (металлический) температурный ход зависимости $\rho(T)$ с величиной $\beta > 0$, зависящей от толщины и состава пленки. Тогда пленка с толщиной $d = 2.5$ нм (рис. 2б), очевидно, представляет собой некую переходную структуру, для которой в какой-то степени характерны оба механизма электропроводности.

Для пленок с $d \approx 1$ нм по аналогии с другими работами [10] можно определить энергию активации

Зависимость величины удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления от толщины пленочных сплавов Ni–Cu, прошедших отжиг (температура измерения 300 К)

d , нм	C_{Cu} , ат. %	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м	$\beta \cdot 10^{-4}$, К $^{-1}$	E_a , эВ
1	10.0	2900.7	–33.48	0.105
1	18.5	2625.0	–28.96	0.086
1	46.7	2538.9	–34.09	0.095
1	50.3	2580.9	–77.46	0.098
2.5	36.7	174.2	0.285	–
3.5	86.5	140.0	0.411	–
6	90.5	75.6	0.186	–
6.5	9.8	55.2	0.096	–
6.5	93.5	78.1	0.048	–

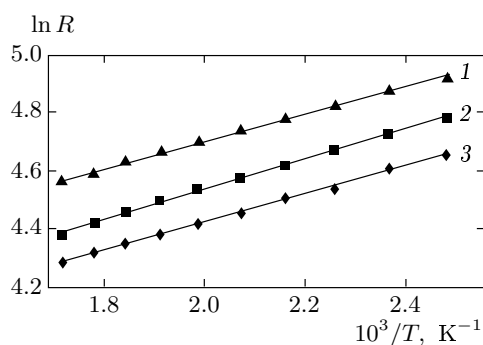


Рис. 3. Зависимости электросопротивления островковых пленок с $d \approx 1$ нм от температуры: $C_{Cu} = 18.5$ (1), 46.7 (2), 50.3 (3) ат.%, $E_a = 0.086$ (1), 0.095 (2), 0.098 (3) эВ

проводимости E_a по наклону зависимости $\ln R$ от T^{-1} в области температур отжига 300–700 К. На рис. 3 представлена серия этих зависимостей. Характерными являются небольшие различия в значениях E_a (кривые практически параллельны друг другу). Значения E_a пленок сплава Ni–Cu близки к значениям E_a для пленок чистых металлов (Ni, Cr, Pt), имеющих подобную структуру [6–9].

В настоящее время существует несколько теоретических моделей механизма проводимости островковых металлических пленок (см., например [6–10]). Исторически первой была попытка объяснить электропроводность островковых пленок явлением термоэлектронной эмиссии, однако очень малые энер-

гии активации (на один–два порядка меньше работы выхода электронов из массивных металлов) приводят к большим затруднениям в применении таких моделей. Чисто туннельный механизм качественно позволяет описать проводимость островковых конденсаторов, однако при этом сложно учесть температурную зависимость электропроводности. В последние годы преобладающими являются представления о термически активированном туннелировании (Холмянский и др. [6]). Не останавливаясь на деталях, отметим, что при этом энергия активации E_a определяется в основном размерами островков и промежутков между ними и не зависит от работы выхода металла островка.

В этом плане результаты, представленные на рис. 3, вполне понятны, так как величина E_a определяется не химическим составом островков (а он изменяется в широких пределах), а примерно одинаковым структурным состоянием данных пленок (рис. 1а).

4. ВЫВОДЫ

1. Все исследованные сверхтонкие пленки сплава Ni–Cu во всем интервале толщин ($d = 1$ –10 нм) имеют ГЦК-решетку сплава с параметром от 0.354 нм до 0.361 нм в зависимости от содержания компонент.

2. Полученные пленки являются структурно несплошными, имеют островковую структуру (для неотожженных образцов размеры отдельных островков составляют 1.5–2 нм; для отожженных до 700 К образцов — до 20 нм в зависимости от толщины пленки).

3. Электропроводность островковых пленок толщиной $d \approx 1$ нм носит активационный характер с энергией активации $E_a \approx 0.086\text{--}0.095$ эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик, *Ультра-дисперсные металлические среды*, Атомиздат, Москва (1977).
2. В. А. Осадченко, В. И. Трофимов, Л. А. Селиверстов, *Микроэлектроника* **9**, 61 (1980).
3. С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др., *Металлы* **2**, 175 (1985).
4. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты*, Атомиздат, Москва (1979).
5. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц*, Наукова думка, Киев (1985).
6. Л. И. Трусов, В. А. Холмянский, *Островковые металлические пленки*, Металлургия, Москва (1973).
7. К. Л. Чопра, *Электрические явления в тонких пленках*, Мир, Москва (1972).
8. Л. Майссел, Р. Глэнг, *Технология тонких пленок*, Сов. радио, Москва (1977).
9. П. Г. Борзяк, Ю. А. Кулюпин, *Электронные процессы в островковых металлических пленках*, Наукова думка, Киев (1980).
10. С. А. Neugebauer and M. V. Webb, *J. Appl. Phys.* **33**, 74 (1962).