

Т.П. Говорун, А.О. Степаненко, А.М. Черноус

Електрофізичні властивості плівок міді з тонким покриттям із нікелю

Сумський державний університет, вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна,
E-mail: info@aph.sumdu.edu.ua

У роботі експериментально досліджено розмірний ефект у температурному коефіцієнті опору (ТКО) плівок Cu з тонким покриттям із Ni, проведено розрахунок параметрів електроперенесення (середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного заряду, коефіцієнта дзеркальності, коефіцієнтів розсіювання та проходження меж зерен). Показано, що при нанесенні покриття величина ТКО падає за рахунок зміни умов розсіювання на внутрішніх та зовнішніх межах.

Ключові слова: тонкі плівки, температурний коефіцієнт опору, коефіцієнт розсіювання на межі зерна, коефіцієнт дзеркальності, дифузійна взаємодія.

Стаття поступила до редакції 07.02.2004; прийнята до друку 19.05.2004.

I. Вступ

Домінуючий вплив на характер електрофізичних властивостей тонких плівок металів мають дифузійні процеси (сукупність явищ, що пов'язані з дифузією атомів покриття, газів залишкової атмосфери по зовнішній поверхні, межах зерен і в об'єм решітки зразка). Вказані процеси призводять до зміни мікроскопічних параметрів, що описують розсіювання носіїв заряду на зовнішніх і внутрішніх межах та в об'ємі зерен.

Вивчаючи вплив острівцевих покриттів срібла, заліза та хрому на величину температури, при якій спостерігається мінімум питомого опору у плівках вісмуту, автори роботи [1] відзначають, що незначне збільшення опору плівок на початковій стадії конденсації Ag викликане зменшенням дзеркальності поверхні плівки. Детальний теоретичний аналіз процесу розсіювання носіїв струму на поверхні металевих плівок здійснений у роботі [2], де відмічається, що реальні поверхні монокристалів мають механічні ушкодження та покриті плівками адсорбованої речовини, які порушують періодичний характер мікрорельєфу поверхні. Ця та інші особливості зменшують ймовірність дзеркального відбиття. Нанесення контрольованої кількості домішок дозволяє змінювати характер поверхневого розсіювання. Так було показано [2], що при напиленні острівцевої плівки Ag на поверхню (110)W збільшує величину магнітоопору тонкої пластини вольфраму за рахунок зменшення дзеркальності зовнішньої поверхні.

У роботах [3,4] експериментально вивчено як

змінюється температурний коефіцієнт опору (ТКО) та параметри електроперенесення при локалізації на межах зерен та на поверхні атомів германію в плівкових зразках Ni та Cr. Показано, що при нанесенні покриття з Ge товщиною менше ніж 10 нм, коефіцієнт розсіювання на межі зерна зменшується, а ефективний коефіцієнт дзеркальності збільшується. На основі аналізу у рамках термодинамічного підходу [4], зроблено висновок, що в даному випадку може мати місце процес заліковування дефектів на межах зерен атомами покриття внаслідок дифузії, що і обумовлює збільшення коефіцієнта проходження межі зерен.

Теоретичне дослідження проходження носіїв заряду через межу поділу двох одномірних металевих кристалів проведено у роботі [5]. Автори зробили висновок, що наявність на межі зерен домішкових атомів може не тільки погіршити, але й покращити її прозорість для електронів.

Таким чином, у літературі не існує однозначної думки про характер впливу дифузійних процесів на мікроскопічні характеристики тонких плівок металів, зокрема на коефіцієнти розсіювання і проходження межі зерен, що і визначило мету нашої роботи. Вона полягає у дослідженні впливу на електрофізичні властивості (ТКО та питомий опір) плівок Cu процесів дифузійної взаємодії в результаті нанесення тонкого покриття з нікелю. Визначення зміни величини коефіцієнтів розсіювання і проходження меж зерен за рахунок дифузії чужорідних атомів є важливим, також, з точки зору аналізу результатів апробації теоретичних моделей розмірного ефекту електропровідності і ТКО багатозарядних металевих

плівок (див., наприклад, [6,7]).

II. Методика проведення експерименту

При дослідженні електропровідності плівок Cu як підкладки використовувалися поліровані пластини із полікору ВК-100, на які попередньо були напилені контактні площадки у вигляді двошарової плівки Cu/Cr/П (П – підкладка). Шар хрому товщиною 30-50 нм забезпечував адгезію з підкладкою, а верхній шар міді товщиною 150-200 нм – низьку електропровідність контакту. Вимірювання опору цифровим вольтметром В7-23 проводилось з використанням прижимних контактів з ніхромової пластини. Структурні характеристики вивчались методом електронної мікроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії.

Зразки плівок Cu отримували при температурі підкладки $T_n \approx T_{OD} = 343$ К [8], оскільки плівки, при таких умовах конденсації, мають мінімальні значення опору внаслідок низької концентрації дефектів кристалічної будови [9]. Після конденсації плівки охолоджувались до кімнатної температури. У кожному експерименті два плівкових зразки однакової товщини термостабілізувались протягом двох циклів за схемою „нагрівання-охолодження” в температурному інтервалі $T = 300-550$ К. Після цього один із зразків покривався тонким шаром нікелю ($d \leq 1-2$ нм). Конденсація Ni, яка здійснювалася термічним способом, не приводила до відчутної зміни електричного опору (R_f). Наступним етапом термостабілізації властивостей ставав третій цикл відпалювання. Після третього циклу підкладка з плівками охолоджувалася у вакуумі до температури 110 К. Описаний режим термостабілізації забезпечував середній розмір кристалітів $L \approx 50$ нм у плівці Cu.

III. Електропровідність плівок Cu з металевим покриттям

Відмітимо деякі особливості, пов'язані з температурною залежністю опору. По-перше, кутовий коефіцієнт залежності $R_f(T)$ для плівок Ni/Cu/П при нагріванні протягом третього циклу відпалювання збільшується відносно до такої ж залежності для другого циклу. Наприклад, при товщині Cu $d = 36$ нм (рис. 1) кутовий коефіцієнт виріс з 0,016 до 0,024 Ом/К. Після охолодження опір плівки з покриттям в цілому збільшується в середньому на 33 % по відношенню до непокритої плівки, а величина кутового коефіцієнту залежності $R_f(T)$ знову стає такою як у плівці без покриття.

По-друге, на залежностях $R_f(T)$ спостерігаються явно виражені особливості у температурному інтервалі 120-140 К, при температурі Дебая (Θ_D), $2/3\Theta_D$ та при температурі 490 К, при якій змінюється тангенс кута нахилу залежності $R_f(T)$. Наявність

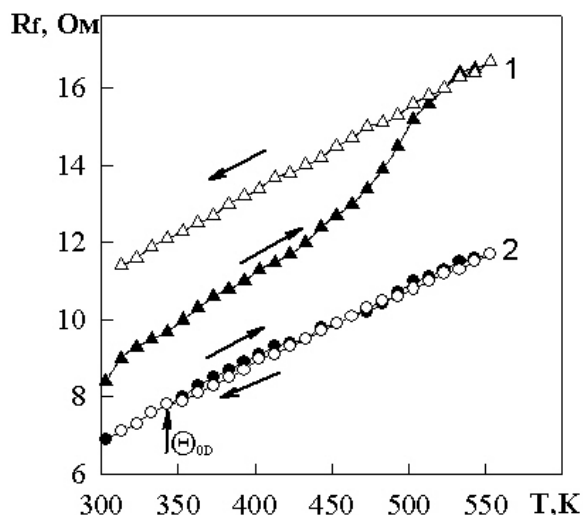


Рис. 1. Залежність опору від температури для плівок Ni/Cu/П (1) та Cu/П (2) протягом третього термостабілізаційного циклу:

●, ▲ – нагрівання; ○, Δ – охолодження.

особливостей при Θ_D та $2/3\Theta_D$ характерно для плівок більшості металів (див., наприклад, [10] та цитовану в ній літературу). Природа злому при $T = 490$ К обговорюється у роботі [10]. Таким чином, при розрахунках ТКО для подальшого визначення параметрів електроперенесення потрібно виключити температурні інтервали, де мають місце вказані особливості.

Рис. 2. Залежність ТКО від товщини для плівок Cu/П (криві 1;3;5) та Ni/Cu/П (криві 2;4;6). 1;2 – $T = 150$ К; 3;4 – $T = 360$ К; 5;6 – $T = 500$ К. У нашому випадку розрахунок ТКО проводився при початковій температурі, яка відповідала значенням $T = 150, 360$ та 500 К. Розмірні залежності ТКО (β) приведені на рис. 2. Зменшення ТКО за рахунок нанесення покриття з Ni пов'язане з збільшенням опору плівки, що, ймовірно, обумовлено підсиленням розсіювання на зовнішніх та внутрішніх межах плівки. Точну

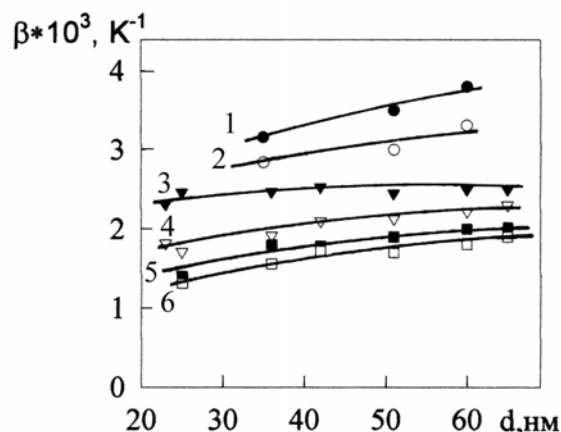


Рис. 2. Залежність ТКО від товщини для плівок Cu/П (криві 1;3;5) та Ni/Cu/П (криві 2;4;6). 1;2 – $T = 150$ К; 3;4 – $T = 360$ К; 5;6 – $T = 500$ К.

відповідь можна отримати розрахувавши такі параметри електроперенесення як ефективний коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь (ρ), коефіцієнти розсіювання (R) та проходження (τ) межі зерен. Для цього нами використовувались лінеаризована та ізотропна моделі Тельє, Тосе і Пішар [11, 12].

У рамках лінеаризованої моделі вираз для ТКО має такий вигляд:

$$\beta \cdot d \cong \beta_{\infty} \cdot d - \beta_{\infty} \cdot \lambda (1-\rho)N(\alpha), \quad (1)$$

де $\beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta$; λ – середня довжина вільного пробігу в об'ємі зразка (СДВП); $N(\alpha)$ – функція, яка пов'язана з зерномежевим розсіюванням електронів; $\alpha = \lambda R / (L(1-R))$ – параметр розсіювання електронів на межі зерна (L – середній розмір кристалітів).

Основні співвідношення ізотропної моделі є такими:

$$\beta^{-1} \cdot d \cong \beta_{\infty}^{-1} \cdot d + \frac{3}{8} \beta_{\infty}^{-1} \lambda \ln(\rho^{-1}), \quad (2)$$

$$\beta_{\infty} \cdot \beta_0^{-1} \cong \left[1 + 1,45 L^{-1} \lambda \ln(\tau^{-1}) \right]^{-1}, \quad (3)$$

$$R(1-R)^{-1} \cong 0,97 \ln(\tau^{-1}), \quad (4)$$

де β_0 – ТКО масивного зразка.

Для розрахунку параметрів електроперенесення з використанням приведених моделей залежність $\beta(d)$ перебудовувалась у координатах $\beta d(d)$ та $\beta^{-1}d(d)$ відповідно співвідношенням (1) і (2). Рисунок 3 ілюструє такі залежності для $T = 360$ К. Методика

застосування співвідношень (1)-(4) докладно описана в літературі (див., наприклад, [13]). При розрахунку параметрів ρ , R та τ у плівках з покриттям ми виходили з припущення, що нанесення тонкого шару Ni значення СДВП не змінює, а змінюються лише умови розсіювання на зовнішніх та внутрішніх межах. Такий підхід був використаний в роботах [3,4]. Потрібно зауважити, що, в принципі, зміна коефіцієнтів розсіювання повинна впливати і на загальну довжину вільного пробігу носіїв заряду, але її зміна перекривається похибкою визначення величини СДВП.

На основі лінеаризованої моделі у дифузному наближенні розсіювання зовнішніх поверхонь було отримано, що при $T = 150, 360$ та 500 К СДВП складає $27,5; 22,4$ та $19,8$ нм відповідно. Ці значення були далі використані при визначенні коефіцієнтів ρ , R і τ на основі ізотропної моделі. Таблиця ілюструє отриманий результат. Нанесення покриття на поверхню плівки змінює рельєф, внаслідок чого зменшується ймовірність дзеркального розсіювання носіїв заряду. Цей результат узгоджується з висновками роботи [2], де відмічається, що нанесення чужорідних металевих плівок призводить до зменшення дзеркальності зовнішньої поверхні, а також, частково, з даними роботи [14]. Авторами [14] було досліджено дифузне розсіювання електронів на зовнішній межі в епітаксійних плівках на Co і Cu . З ростом товщини покриття з Co на Cu опір спочатку збільшується, а потім при досягненні товщини, яка відповідає $1 - 1,5$ моношарам починає зменшуватись.

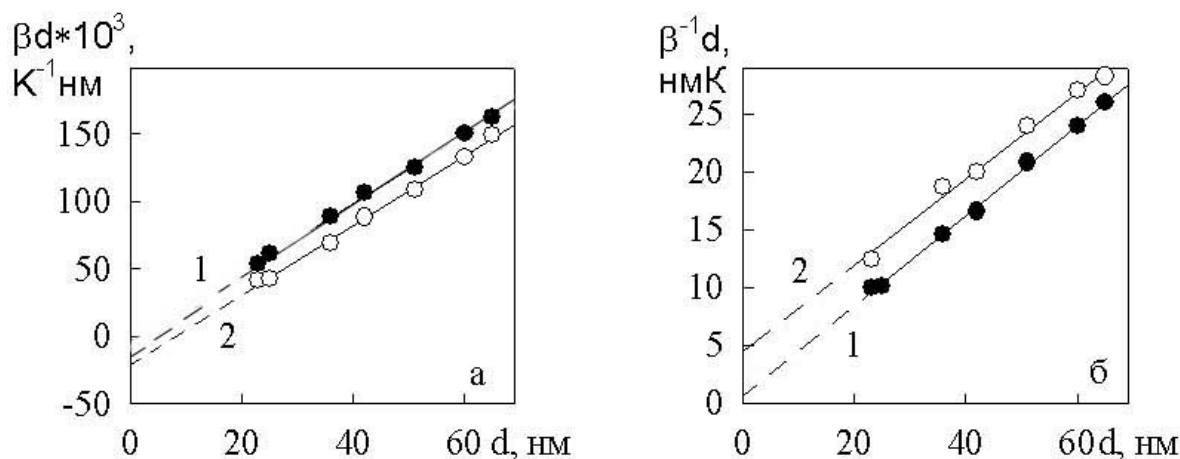


Рис. 3. Залежність βd (а) та $\beta^{-1}d$ (б) від товщини для плівок Cu/Pi – 1 та $Ni/Cu/Pi$ – 2. $T = 360$ К.

Таблиця

Параметри електроперенесення

T, K	Плівка	ρ	R	τ	$\gamma_g C_g$	$\Delta R_v / R_g$
150	Cu/Pi	0,29	0,07	0,92	–	–
	$Ni/Cu/Pi$	0,25	0,13	0,85	0,06	0,92
360	Cu/Pi	0,25	0,46	0,41	–	–
	$Ni/Cu/Pi$	0,10	0,51	0,38	0,05	0,20
500	Cu/Pi	0,11	0,57	0,25	–	–
	$Ni/Cu/Pi$	0,04	0,58	0,26	0,01	0,04

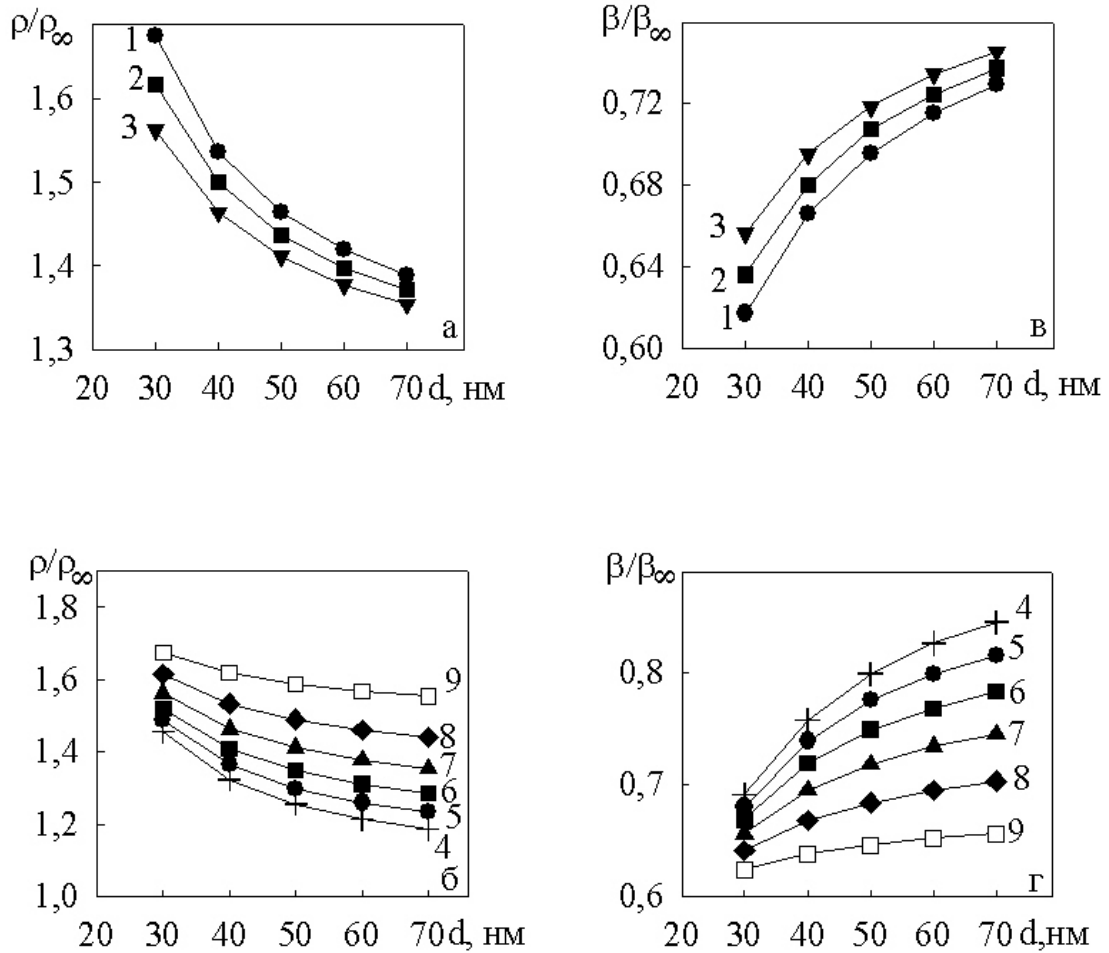


Рис. 4. Розрахункові розмірні залежності питомого опору (а; б) і ТКО (в;г): Криві: 1 – $p = 0$; 2 – $p = 0,1$; 3 – $p = 0,2$; 4 – $R = 0,05$; 5 – $R = 0,10$; 6 – $R = 0,15$; 7 – $R = 0,20$; 8 – $R = 0,25$; 9 – $R = 0,30$. Криві 1-3 – $R = 0,20$. Криві 4-9 – $p = 0,2$.

Збільшення опору автори [14] пов'язують з утворенням острівців Co на поверхні Cu , які погіршують дзеркальність зовнішньої поверхні. Після того, як острівці зростають у суцільну плівку, дзеркальність зовнішньої поверхні знову стає кращою. Відмітимо той факт, що на монокристалічних плівках Co острівці Cu не утворюються, тому у плівках кобальту з покриттям із міді дзеркальність не змінюється.

Згідно [15], опір, що обумовлений розсіюванням носіїв заряду на межах зерен, повинен змінюватися завдяки появі атомів іншого сорту. При відносно малих концентраціях дифундуючих атомів по межах кристалітів C_g коефіцієнт розсіювання носіїв на межі зерен (R') можна представити у такому вигляді:

$$R' = R + \gamma_g C_g, \quad (5)$$

де R – коефіцієнт розсіювання межі при відсутності дифундуючих атомів, γ_g – коефіцієнт, який визначає характер межі: при $\gamma_g < 0$ домішкові атоми призводять до того, що межа стає більш прозорою, а при $\gamma_g > 0$ – більш розсіювальною.

Якщо $\gamma_g C_g < R$, то зміна опору (ΔR_τ), пов'язаного з проникненням атомів дифузійної компоненти в межу визначається виразом [15]:

$$\frac{\Delta R_\tau}{R_g} = \frac{\gamma_g C_g}{R(1-R)}, \quad (6)$$

де R_g – опір плівки, обумовлений розсіюванням на межах зерен.

Результати розрахунків на основі співвідношень (5) та (6), приведені у таблиці, показують, що внаслідок дифузії атомів Ni по межах зерен у плівках Cu , зерна стають менш прозорими. Це призводить до зменшення ТКО плівки з покриттям. Із приведених розрахунків витікає те, що зерномежеве розсіювання буде давати більший внесок у загальний опір плівкового зразка, оскільки опір, обумовлений розсіюванням на фонах, із зменшенням температури падає.

У роботі [4] у рамках статистично-термодинамічної теорії проаналізовано можливість заліковування дефектів інородними атомами на межах зерен. Заліковування дефектів може відчуватись або не відчуватись у залежності між співвідношенням енергії утворення та заліковування дефекту. У нашому випадку, ймовірно, має місце утворення додаткових дефектів на межах зерен внаслідок дифузії чужорідних атомів.

Проаналізуємо питання про зміну питомого опору ρ та ТКО плівок при зміні коефіцієнтів дзеркальності і розсіювання на межі зерна з використанням асимптотичних співвідношень, отриманих у роботах [16,17] на основі теорії Маядаса-Шатцкеса. Так, згідно [16,17], вирази для питомого опору і ТКО моноблочних плівок ($\alpha \ll 1$) мають такий вигляд:

$$\frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left(1 - \frac{32}{3\pi}\alpha\right), \quad (7)$$

$$\frac{\beta}{\beta_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left(1 - \frac{12}{\pi}\alpha\right), \quad (8)$$

де $\rho_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho$.

Рисунок 4 ілюструє розмірні залежності питомого опору та ТКО при різних значеннях p та R , що розраховані на основі (7) і (8). З представлених результатів витікає наступне. По-перше, збільшення коефіцієнта дзеркальності призводить до зменшення питомого опору та збільшення ТКО. По-друге, за рахунок підсилення зерномежевого розсіювання питомий опір плівок зростає, що викликає зменшення ТКО. По-третє, розсіювання на міжкристалітних межах істотніше впливає на електрофізичні властивості плівок зразків, ніж поверхневе. Таким чином, у нашому випадку в результаті нанесення тонкого покриття з Ni на суцільну плівку з Cu ТКО зменшується під дією двох факторів: за рахунок зменшення прозорості меж зерен у результаті дифузії атомів Ni та збільшення дифузійності зовнішніх поверхонь.

Обговорюючи питання про температурну залежність коефіцієнтів ρ , R і β , відмітимо наступне. Величину коефіцієнта зерномежевого розсіювання можна представити у вигляді [18]:

$$R = R_0 + R(T), \quad (9)$$

де R_0 – коефіцієнт розсіювання електронів межею зерен, пов'язаний з пружним розсіюванням та порушеннях періодичного потенціалу решітки, $R(T)$ – температурозалежна частина коефіцієнта зерномежевого розсіювання.

Температурозалежна частина, на думку авторів [18], виникає якщо на межі зерен плівки формуються

мікропори внаслідок наявності вакансій у плівці. Наявність мікропор на межі приводить до інтенсивного коливання атомів у шарі зерна товщиною 1 нм поблизу межі. Збільшення амплітуди коливань з ростом температури буде викликати підсилення зерномежевого розсіювання електронів. Відмітимо, що аналогічно на зовнішніх поверхнях із збільшенням температури повинно зростати дифузійне розсіювання. Останнє приводить до того, що величина коефіцієнта дзеркальності падає з ростом температури.

IV. Висновки

Дослідження електрофізичних властивостей плівок Cu та Cu з покриттям Ni ($d \leq 1-2$ нм), дозволяють зробити наступні висновки. Величина ТКО плівок Cu в результаті напилення тонкого шару Ni зменшується за рахунок погіршення прозорості меж зерен та дзеркальності зовнішніх поверхонь у результаті дифузійної взаємодії. Подальші пошуки у цьому напрямі вбачаються у вивченні більш широкого спектру електрофізичних властивостей (тензо- та гальваномагнітні ефекти) та дослідженні впливу на вказані явища тонкого покриття з металу і діелектрику на прикладі плівок інших металів.

Робота виконана при частковому фінансуванні в рамках бюджетної теми (номер держреєстрації 0103U000773, 2003-2005) Міністерства освіти і науки України.

Говорун Т.П. – провідний фахівець кафедри прикладної фізики;

Степаненко А.О. – інженер кафедри прикладної фізики;

Черноус А.М. – к.ф.-м.н., доцент, докторант кафедри прикладної фізики.

- [1] В.В. Зорченко, В.М. Косевич, В.Я. Лункин, А.А. Удовенко. Электросопротивление пленок висмута с островковыми покрытиями серебра, железа и хрома // *ФТТ*, **24**(8), сс. 2365-2372 (1982).
- [2] О.А. Панченко, С.В. Сологуб. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(1), сс. 7-42 (2003).
- [3] Ю.М. Овчаренко, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко, О.В. Шовкопляс. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірних ефектів // *УФЖ*, **42**(7), сс. 826-830 (1997).
- [4] І.Ю. Проценко, Ю.М. Овчаренко, А.М. Черноус, Т.П. Говорун. Вплив дифузійних процесів на електрофізичні властивості металевих плівок з покриттям // *Вісник СумДУ*, (5-6), сс. 50-56 (2002).
- [5] Л.С. Брагинский, Д.А. Романов. Структурный резонанс прохождения электроном межкристаллической границы // *ФТТ*, **37**(7), сс. 2122-2126 (1995).
- [6] I. Protchenko, L. Odnodvoretz, A. Chornous. Electroconductivity and tensorsensibility of multilayer films // *Металлофиз. новейшие технолог.*, **20**(1), сс. 36-43 (1998).

- [7] M. Fenn, C. Akuetey, P.E. Donovan. Electrical resistivity of Cu and Nb thin films // *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, pp 1707-1720(1998).
- [8] *Физико-химические свойства элементов: Справочник* / Под ред. Г.В. Самсонова. Наук. думка, Киев. 807 с. (1965).
- [9] D. Schummacher, D. Stark. The influence of deposition temperature on the electrical resistance of thin Cu films // *Surface science*, **189**(1), pp. 1103-1110 (1987).
- [10] О.А. Білоус, В.С. Кшнякін, В.О. Черкаська та ін. Електрон-фононна взаємодія у конденсатах міді // *Вісник СумДУ*, (2), сс. 22-25 (1999).
- [11] C.R. Tellier, A.J. Tosser. Approximate expression for the electrical resistivity of thin polycrystalline metallic films // *Thin Solid Films*, **33**(1), pp. L19-L26 (1976).
- [12] A.J. Tosser, C.R. Tellier, C.R. Pichard. Thin polycrystalline metallic films conductivity under the assumption of isotropic grain-boundary scattering // *J. Mater. Sci.*, **16**(7), pp. 944-948 (1981).
- [13] І.Ю. Проценко, В.А. Саєнко. *Тонкі металеві плівки (технологія і властивості)*. СумДУ, Суми. 187 с. (2002).
- [14] J.K. David, K.S. Pur, F. Sharles. Diffuse interface electron scattering in onifax Co/Cu bilayers // *J. Appl. Phys.*, **91**(10), pp. 8108-8110 (2002).
- [15] Р.П. Волкова, Л.С. Палатник, А.Г. Пугачев. Резистивный метод исследования низкотемпературной зернограничной диффузии в двухслойных поликристаллических пленках // *ФТТ*, **24**(4), сс. 1161-1165 (1982).
- [16] О.А. Білоус, Л.В. Дехтярук, А.М. Черноус. Розмірно-кінетичні ефекти у полікристалічних металевих плівках Cu та Ni // *Металлофіз. новейшие технол.*, **23**(1), сс. 43-50 (2001).
- [17] О.А. Білоус, Л.В. Дехтярук, С.І. Проценко, А.М. Черноус. Розмірні ефекти у термічному коефіцієнті опору та коефіцієнті розсіювання електронів на межі зерен в тонких металевих плівках // *Вісник СумДУ*, (3-4), сс. 67-73 (2001).
- [18] Ю.А. Волков, Р.П. Волкова. Исследование температурно-зависимой части удельного электросопротивления в мелкодисперсных пленках Pd // *ФТТ*, **37**(12), сс. 3687-3693 (1995).

T. Govorun, A. Stepanenko, A. Chornous

Physical Properties of Coppers Films with the Thin Overlayer from Nickel

*Sumy State University, Street. R.-Korsakova, 2. Sumy, 40007, Ukraine,
e-mail: info@aph.sumdu.edu.ua*

In work it is experimentally investigated size effect in temperature coefficient of resistance (TCR) films Cu with the thin overlayer from Ni, it is lead calculation of parameters of electrocarry (the mean-free path of an electrical current, the reflectivity coefficient of the external surfaces, the reflection and transmission coefficients of the grain boundary). It is shown, that at drawing a covering size TCR falls due to change of conditions of dispersion on internal and external boundaries.