

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti, Ni И Co

В.В.Токмань, И.Е.Проценко, А.Н.Чорноус
Сумский государственный университет, г. Сумы

Исследованы фазовый состав, температурная и размерная зависимость сопротивления и термического коэффициента сопротивления (ТКС) в двух- и трехслойных пленках на основе Ni, Co и Ti. Показано, что фазовый состав пленок соответствует ГП-Ti+ГЦК-Ni и ГП-Ti+ГП-Ni со следами интерметаллических фаз TiNi₃ и Ti₂Co. На зависимостях R(T) и β(T) имеют место особенности при характерных температурах. Несовпадение расчетных и экспериментальных значений ТКС можно связать с диффузионными процессами.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электрофизические свойства тонких пленок значительно отличаются от свойств массивных образцов, что и обуславливает интерес к их исследованию. Эти изменения объясняются внутренним (рассеивание носителей электрического тока на границах кристаллитов) и внешним (рассеивание на внешних поверхностях пленки) размерными эффектами. Еще больший интерес представляют многослойные пленки, у которых наблюдаются закономерности и явления, слабо проявляющиеся или вообще не характерные однослойным пленкам или массивным образцам. К таким явлениям можно отнести размерные эффекты в электропроводности. Кроме этого, в многослойных пленках возможно образование интерметаллических соединений и наличие диффузионных процессов. Возникающие на границах раздела слоев макронапряжения термического происхождения существенно влияют на физические свойства пленочных образцов.

Кроме научного интереса многослойные пленочные системы представляют и практический интерес, поскольку находят широкое применение во многих областях современной техники [1].

В данной работе представлены результаты исследования температурных и размерных явлений и фазового состава пленок на основе Ti, Ni и Co.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленочные образцы были получены методом электронно-лучевого испарения в вакууме $\sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па при температуре 300 К. В качестве подложек для изучения температурных и размерных зависимостей в электропроводности использовались стеклянные пластины с вплавленными молибденовыми стержнями. Для исследования фазового состава применялись подложки из монокристаллов NaCl, покрытых тонким слоем углерода.

Фазовый и элементный состав определялся методами электронографии (электронный микроскоп ЭММА-4) и вторичной ионной масс-спектрометрии (масс-спектрометр MS-7201M). Контроль состава остаточной атмосферы при получении и в процессе ис-

следования осуществлялся с помощью масс-спектрометра МХ-7404А. Стабилизация электрофизических свойств проводилась по схеме «нагрев-охлаждение» в диапазоне температур от 300 до 700 К на протяжении 3-4 циклов, после чего электрические свойства полностью стабилизировались и средний размер кристаллитов больше не менялся.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

В пленках никеля во всем исследуемом интервале толщин наблюдается только ГЦК-фаза с параметром решетки $a = 0,3525$ нм, что совпадает со значением $a_0 = 0,3524$ нм для массивных образцов [2].

В массивных образцах кобальта существует две полиморфные модификации: низкотемпературная с гексагональной (ГП) и высокотемпературная с кубической (ГЦК) структурами. Температура фазового перехода $T_0 = 693$ К, но в пленках она снижается [3]. Исследования показали, что на подложках из аморфного углерода конденсируется кобальт в виде ГП или ГЦК-фазы в зависимости от толщины пленки и температуры подложки. Средний размер кристаллитов кобальта в интервале толщин 30...80 нм составляет (0,5...0,6)д.

В пленках титана в зависимости от условий получения можно наблюдать ГЦК- или ГП-фазу, типичную для массивных образцов, или ряд аномальных ГЦК-фаз, образующихся в результате взаимодействия с остаточными газами.

При переходе к двух- и трехслойным пленкам Ni/Ti, Ti/Ni и Ti/Ni/Ti происходит изменение в фазовом составе. В этих пленках наряду с ГЦК- и ГП-решеткой Ni и Ti наблюдаются следы оксидов NiO и TiO₂ с ГЦК-решеткой и интерметаллида Ni₃Ti. При отжиге наблюдается некоторое увеличение параметра решетки. На электронограммах увеличивается количество линий, а также возрастает интенсивность линий, соответствующих интерметаллиду Ni₃Ti. Исходя из вышесказанного, состав пленок Ni/Ti, Ti/Ni и Ti/Ni/Ti можно интерпретировать как ГП-Ti+ГЦК-Ni со следами гексагонального Ni₃Ti.

Что касается пленок на основе Co и Ti, то на электронограммах появляется достаточно интенсивная линия, соответствующая Ti₂Co.

Отметим, что в системах на основе Co и Ti, Ni и Ti кроме перечисленных могут образовываться следующие фазы: TiCo, TiCo₃, TiNi, Ti₂Ni, Ti₂Ni₃ [4], которые нами не фиксировались.

2.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследование температурной зависимости сопротивления R и термического коэффициента сопротивления β двухслойных пленок на основе Ni и Ti показали, что на зависимости R(T) наблюдаются особенности в виде изгибов, которые проявляются на зависимости β(T) в виде минимумов и максимумов. Особенности имеются вблизи температуры Кюри Ni Θ_C^{Ni} = (570...620) К и температуры, которая может соответствовать как точкам Дебая для Ti Θ_D^{Ti} = (430...460) К, так и для Ni Θ_D^{Ni} = (440...465) К. Рис.1 иллюстрирует вышесказанное на примере двухслойных пленок Ni/Ti и Ti/Ni.

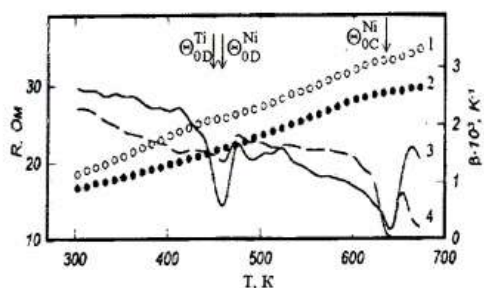


Рис.1. Температурные зависимости сопротивления (кривые 1, 2) и ТКС (кривые 3, 4); 2, 3 - для пленок Ni(25)/Ti(80), 1, 4 - для пленок Ti(115)/Ni(75). В скобках указана толщина в нм. (величины с индексом 0 относятся массивным образцам)

В двухслойных пленках на основе Co и Ti (рис.2) особенности наблюдаются при Θ_D^{Ti} и температуре Θ₁^{Co} = (530...600) К [5]. Указанные особенности на температурных зависимостях R(T) и β(T) имеют место и в однослойных пленках Ni, Co и Ti [5, 6].

Температурные зависимости сопротивления и ТКС для трехслойных пленок подобны аналогичным зависимостям для двухслойных пленок, особенности имеют те же, но они менее выражены.

Наряду с температурными эффектами были исследованы и размерные. Экспериментальные результаты обрабатывались в рамках микроскопической модели Диммиха [7] и в рамках макроскопической модели [8]. Соотношение для ТКС согласно Диммиха для трехслойных пленок имеет вид:

$$\beta = \sum_{i=1}^3 A_i \beta_{0i} \left[1 - \frac{d \ln F_i}{d \ln k_i} - \frac{d \ln F_i}{d \ln l_i} \right],$$

где $A_i = \frac{d_i \sigma_{0i} F_i}{\sum_{i=1}^3 d_i \sigma_{0i} F_i}$, $F_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{0i}}$ - функция Фукса (σ_i ,

σ_{0i} - удельная проводимость пленки и массивного образца соответственно); $k_i = \frac{d_i}{\lambda_{0i}}$, $l_i = \frac{L_i}{\lambda_{0i}}$ (d_i - толщи-

на пленки; L_i - средний размер кристаллитов; λ_{0i} - средняя длина свободного пробега носителей электрического тока); β_{0i} - асимптотическое значение ТКС при $d_i \rightarrow \infty$.

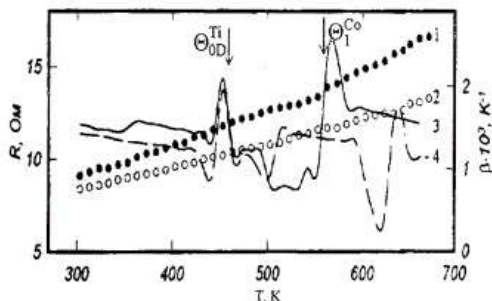


Рис.2. Температурные зависимости сопротивления (кривые 1, 2) и ТКС (кривые 3, 4); 1, 3 - для пленок Ti(40)/Co(45), 2, 4 - для пленок Co(25)/Ti(125)

В рамках макроскопической модели соотношение для ТКС двух- и трехслойных пленок записывается [8] в виде:

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

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \frac{d_1 \rho_2 \rho_3 (\beta_2 + \beta_3)}{d_1 \rho_2 \rho_3 + d_2 \rho_1 \rho_3 + d_3 \rho_1 \rho_2} - \frac{d_2 \rho_1 \rho_3 (\beta_1 + \beta_3) + d_3 \rho_1 \rho_2 (\beta_1 + \beta_2)}{d_1 \rho_2 \rho_3 + d_2 \rho_1 \rho_3 + d_3 \rho_1 \rho_2} \quad (3)$$

где ρ_i - удельное сопротивление отдельно взятого слоя.

Расчетные размерные зависимости, полученные на основе соотношения (2) для двухслойных пленок на основе Ni и Ti и Ti и Co, представлены на рис.3 и 4.

Рис.3 иллюстрирует зависимость β(d₂) при d₁ = const для пленок Ni/Ti (кривые 3-5) и Ti/Ni (кривые 6-8), на этом же рисунке сплошными линиями с точками представлены экспериментальные размерные зависимости ТКС для пленок Ni (1) и Ti (2).

Рис.4 иллюстрирует зависимость β(d₂) при d₁ = const для пленок Co/Ti (кривые 3-5) и Ti/Co (кривые 6-8), на этом же рисунке сплошными линиями с точками представлены экспериментальные размерные зависимости для пленок Co (1) и Ti (2).

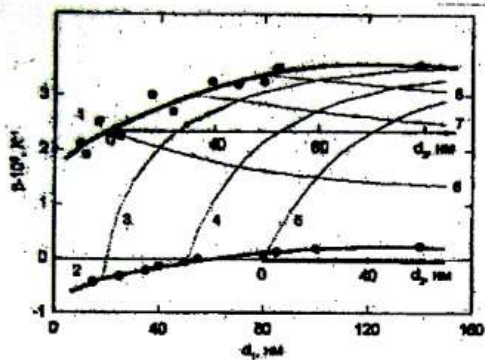


Рис. 3. Зависимость ТКС от толщины двухслойных пленок Ni/Ti и Ti/Ni: 1, 2 - экспериментальная зависимость $\beta(d_1)$ для пленок Ni и Ti; 3-5, 6-8 - расчетные зависимости $\beta(d_2)$ для пленок Ni/Ti, Ti/Ni

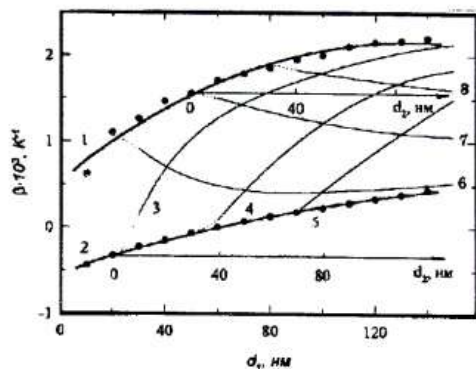


Рис. 4. Зависимость ТКС от толщины двухслойных пленок Co/Ti и Ti/Co: 1, 2 - экспериментальная зависимость $\beta(d_1)$ для пленок Co и Ti; 3-5, 6-8 - расчетные зависимости $\beta(d_2)$ для пленок Co/Ti, Ti/Co

Экспериментальные и расчетные значения ТКС для пленок на основе Ni, Co и Ti

Пленочная система	Толщина, nm			$\beta \cdot 10^{-3}, K^{-1}$		
	d_1	d_2		Экспериментальные данные	Расчетные значения	
		Макроскопическая модель	Модель Димиха			
Ti/Ni	75 75 75	20 50 115		2,98 2,96 2,78	3,17 3,05 2,83	3,89 3,74 3,45
Ni/Ti	15 25 40 55 80 140	30 30 30 25 25 25		2,22 2,15 1,42 1,83 1,82 1,69	2,49 2,40 2,25 1,87 1,72 1,54	3,69 3,48 3,68 3,43 2,81 2,33
Ti/Co	45 45 45 45	30 35 40 45		1,00 2,00 1,87 2,86	1,25 1,21 1,17 1,13	2,22 2,15 2,12 2,05
Co/Ti	125 125 125	25 30 35		1,43 1,48 1,45	0,54 0,66 0,74	1,01 1,16 1,36
	d_1	d_2	d_3			
Ti/Co/Ti	125 125	25 30	50 50	0,93 1,08	0,32 0,42	0,88 0,98
Co/Ti/Co	45 45 45 45 45	30 35 40 45 40	50 50 50 50 30	2,16 2,27 3,20 1,68 1,13	1,41 1,38 1,36 1,34 1,14	2,36 2,32 2,30 2,28 2,23

Согласно расчетным результатам зависимость $\beta(d_2)$ при $d_1 = \text{const}$ и $\beta(d_3)$ при $d_1 = \text{const}$ и $d_2 = \text{const}$ отличается от аналогичной для однослойных пленок, в которых ТКС с ростом толщины монотонно увеличивается, выходя на асимптотическое значение β_∞ . В двух- и трехслойных пленках наблюдается и противоположная тенденция. Все зависимости $\beta(d_2)$ и $\beta(d_3)$ начинаются в точках, принадлежащих зависимости $\beta(d_1)$ или $\beta(d_2)$ для нижнего слоя, и асимптотически приближаются снизу или сверху к величине $\beta_{\text{ср}}$.

В таблице представлены экспериментальные и расчетные значения ТКС для двух- и трехслойных пленок на основе Ni, Co и Ti. Таблица позволяет судить о степени соответствия экспериментальных и расчетных данных. Можно указать следующие причины их несоответствия. Во-первых, процессы взаимной диффузии, которые приводят к изменению коэффициентов прохождения и рассеивания на границах слоев и кристаллитов, а также к образованию твердых растворов или интерметаллидов. Во-вторых, термические макронапряжения могут приводить как к увеличению, так и к уменьшению сопротивления вследствие деформации образца. Рассмотренные выше модели не учитывают указанных явлений.

3. ВЫВОДЫ

Фазовый состав термостабилизированных в интервале промежуточных температур двух- и трехслойных пленок на основе Co и Ti, Ni и Ti соответствует ГП-Co+ГП-Ti и ГЦК-Ni+ГП-Ti со следами интерметаллических фаз Ti_3Co и TiNi_3 .

Исследование температурной зависимости сопротивления и ТКС в интервале температур 300...700 К в тонких пленках на основе Co, Ni и Ti показало, что на графиках $R(T)$ и $\beta(T)$ наблюдаются особенности при температурах Дебая для Ti и Ni, Кюри для Ni и 530...630 К для Co, которые имеются в однослойных пленочных образцах.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений, сделанных на основе макроскопической и модели Димиха показывает, что они качественно совпадают. Отличие может быть связано с диффузионными процессами, которые приводят к изменению коэффициентов рассеяния и прохождения границы зерна носителями электрического тока, и действием термических макронапряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сопряжение датчиков и устройств ввода данных с компьютерами IBM PC / Под ред. У. Томпкинса и Дж. Уэбстера. М.: «Мир», 1992.
2. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Киев: «Наукова Думка», 1965, с.107.
3. И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамоля. Исследования фазовых переходов превращений в тонких пленках // *Металлы*. 1985, №2, с.171-174.
4. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. Киев: «Наукова думка», 1986, 600с.
5. И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамоля, А.В. Яременко. Размерная и температурная зависимость электросопротивления пленок кобальта в области промежуточных температур // *УФЖ*. 1984, т.2, №6, с.920-925.
6. В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин и др. Исследование размерных и температурных эффектов в тонких пленках переходных металлов // *УФН*. 1985, т. 30, №5, с 445-440.
7. R. Dimmich. Electrical Conductance and Temperature Coefficient of Double-Layer Films // *Thin Solid Films*. 1988, v.158, №1, p.13-24.
8. I.E. Protchenko, A.M. Chornous, L.V. Odnovoretz. Elektrokonduktivty and Tensosesilyty of multi-layer Films // *Met. Phys. Acu. Tech.* 1999, v. 18, №1, p. 47-59.

CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES ESPCIALITY OF FILM MATERIALS BASED ON Ti, Ni AND Co

V.V. Tokman, I.Yu. Protchenko, A.M. Chornous
Sumy state university

The phase structure, temperature and size dependence of resistance and temperatural resistance coefficient (TRC) in the two- and threelayer films based on Ni, Co and Ti was been researched. It was pointed, that the film phase structure accordine with HCP-Ti+FCC-Ni and HCP-Ti+FCC-Co with tracks TiNi_3 and Ti_3Co intermetallide phase. Especiality at the characteristic temperature have place on $\beta(T)$ and $R(T)$ dependences. Difference of experimental and calculated TRC values can be explained by interdiffusion processes.