

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

И.Е. Проценко, В.А. Хворост, А.Н. Черноус
Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

Представлены литературные данные о теоретическом и экспериментальном исследовании электропроводности, температурного коэффициента сопротивления, коэффициента продольной тензочувствительности однослойных и многослойных пленок на основе переходных d-металлов. Рассмотрены вопросы о взаимной диффузии элементов и фазообразовании в пленочных системах металл/металл.

1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

1.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Ограничение размеров пленочных образцов в одном из направлений приводит к тому, что внешние поверхности начинают играть существенную роль в рассеянии носителей электрического тока вследствие чего возникает классический внешний размерный эффект.

1.1.1. Размерный эффект в электропроводности однослойных пленок

Первая последовательная теория проводимости тонких металлических монокристаллических пленок, которая описывает ее зависимость от толщины и учитывает внешний размерный эффект была предложена Фуксом (1938), а далее развита Зондгеймером (1950-52 гг.). В теории Фукса-Зондгеймера (теория ФЗ) поверхностное рассеяние описывается с помощью коэффициента зеркальности (ρ). По определению этот параметр электропереноса равен количеству носителей тока, которые отразились от поверхности пленки с сохранением тангенциальной составляющей импульса и энергии к общему количеству попавших на поверхность.

Обработку экспериментальных данных по размерному эффекту в электропроводности и термическому коэффициенту сопротивления (ТКС) с использованием соотношений теории ФЗ проводили многие исследователи- (см., например, литературу, цитируемую в [1, 2]), поскольку эта теория долгое время была единственной.

Изучение внутреннего размерного эффекта, который связан с рассеянием носителей на границах зерен, было начато в 1970 г Майядасом и Шатцкесом [3]. Они предположили, что границы зерен на которых происходит рассеяние электронов создают совокупность перпендикулярных внешним поверхностям пленки хаотически расположенных плоскостей, причем, расстояния между ними подчиняется гауссовскому распределению и равно среднему размеру кристаллитов (L). Рассеяние носителей заряда на внешних поверхностях в теории Майядаса-Шатцкеса (теория МШ) описывается с помощью коэффициента зеркальности, а с помощью коэффициента рассеивания R электронов на границах зерен учитывается внутренний размерный эффект.

Для количественного описания вклада зернограничного рассеяния в общее сопротивление пленки была введена функция зернограничного рассеяния:

$$f(\alpha) = \frac{\rho_0}{\rho_\infty} = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 - \alpha^{-1}) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2, & \alpha \ll 1, \\ \frac{3}{4\alpha} - \frac{3}{5\alpha^2}, & \alpha \gg 1, \end{cases} \quad (1.1)$$

где ρ_0 , ρ_∞ - удельное сопротивление массивного монокристалла и пленки при $d \rightarrow \infty$, соответственно, $\alpha = \lambda_0 \cdot L^{-1} \cdot R(1-R)^{-1}$ - параметр зернограничного рассеяния, λ_0 - средняя длина свободного пробега (СДСП) в монокристалле ($\lambda = \lambda_0 \cdot f(\alpha)$ - СДСП в пленке).

Значение $\alpha \ll 1$ отвечает ситуации, когда размер кристаллитов $L \gg \lambda$, или границы зерен почти прозрачны для носителей тока ($R \ll 1$). Соответственно $\alpha \ll 1$ - мелкозернистой структуре ($L \ll \lambda$), или $(1-R) \ll 1$.

Поскольку основное соотношение теории МШ трудно сравнить с экспериментом, то ряд авторов провели его упрощение. Наиболее последовательное упрощение и дальнейшее развитие теории МШ проведено в работах группы французских исследователей Телье, Тосса и Пишара (ТПП). Они предложили и обосновали модель эффективной СДСП, линеаризованную, изотропную и трехмерную модели (т.н. модели ТПП). Детальному их анализу посвящена монография [4] (см. также [5, 6]). Приведенные ниже соотношения ТПП можно использовать для нахождения таких параметров электропереноса, как λ , ρ , R и др.

Если выполняется условие $L > d$, соотношение для ТКС в рамках линеаризованной модели ТПП имеет вид:

$$\beta \cdot d \cong \beta_{\infty} \cdot d - \beta_{\infty} \cdot \lambda (1-p)H(\alpha), \quad (1.2)$$

где β - ТКС пленки, $\beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta$.

В рамках модели изотропного рассеяния, которая может быть применима при произвольном соотношении между d и L , основные соотношения имеют вид:

$$\beta^{-1} \cdot d \cong \beta_{\infty}^{-1} \cdot d + \frac{3}{8} \beta_0^{-1} \lambda \ln(p^{-1}), \quad (1.3)$$

$$\beta_{\infty} \cdot \beta_0^{-1} \cong \left[1 + 1,45 \cdot L^{-1} \lambda \ln(r^{-1}) \right]^{-1}, \quad (1.4)$$

$$R(R-1)^{-1} \cong 0,97 \ln(r^{-1}), \quad (1.5)$$

$$R(1-R)^{-1} = 2(1-r)(1+r)^{-1}, \quad (1.6)$$

где r - коэффициент прохождения границы зерна. Выражение (1.6) может быть использовано при $r > 0,3$.

Впервые апробацию соотношений (1.2) и (1.3)-(1.6) было проведено Ю.Ф. Комником и сотруд. на примере низкотемпературных пленок свинца [7], затем в работах [6, 8, 9], посвященных исследованию пленок тугоплавких металлов. Авторы [6-9] сделали вывод, что линеаризованная (1.2) и модель изотропного рассеяния ((1.3)-(1.5)) приблизительно одинаково описывают влияние на электрофизические свойства рассеяние носителей заряда на границах кристаллитов, но

по-разному учитывают влияние рассеяния электронов на внешних поверхностях. В последнем случае изотропная модель является более эффективной.

Кратко изложим методику расчета параметров электропереноса по соотношениям ТПП. Зависимости ТКС от толщины перестраиваются в координатах $\beta \cdot d$ от d - линеаризованная модель, $\beta^{-1} \cdot d$ от d - изотропная. Тангенс угла наклона в обоих случаях дает возможность определить β_{∞} . По величине отрезка, который отсекает на оси ординат в случае линеаризованной модели можно определить усредненное по всем толщинам значение $\lambda(1-p)$, а в случае изотропной $\lambda \ln(p^{-1})$. Зная величину отрезков можно рассчитать три из четырех неизвестных параметров электропереноса (λ , r , R , ρ). Очевидно, что для этого должны быть получены данные о среднем размере зерна в исследуемых пленках. В зависимости от конкретной экспериментальной ситуации можно использовать табличные значения произведения $\rho_0 \lambda_0$, которое является постоянной величиной для каждого металла независимо от температуры, или задаться одним из параметров λ или ρ . Типичные значения параметров электропереноса приведены в таблице 1.

Соотношения линеаризованной и изотропной моделей ТПП позволяют корректно проводить расчет параметров электропереноса, если пленочные образцы удовлетворяют определенным условиям. Так средний размер зерна не должен зависеть от толщины. Если он является функцией толщины, что часто имеет место, значения параметров электропереноса будут носить оценочный характер. В работах [10, 11] в рамках теории МШ получены асимптотические соотношения для удельного сопротивления и ТКС поликристаллических пленок для предельных значений приведенной толщины ($k \gg 1$, $k \ll 1$) и параметра зернограничного рассеяния ($\alpha \gg 1$, $\alpha \ll 1$). Для предельного случая $k \gg 1$ и $\alpha \ll 1$ выражения имеют вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{3}{2} \alpha - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left[1 - \frac{32}{3\pi} \alpha \right], \quad (1.7)$$

$$\frac{\beta}{\beta_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2} \alpha - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left[1 - \frac{12}{\pi} \alpha \right]. \quad (1.8)$$

Таблица 1.1

Параметры электропереноса пленок некоторых металлов

Пленка	d, нм	$\lambda(1-p)$, нм	ρ	R	r
Cr	30-90	129	0	0,02-0,04	0,93-0,95
Co	20-90	61	0	0,12-0,46	0,93
Cu	180-400	83	0,14	0,05	0,01
Mo	45-190	12	0,01	0,66	0,01
Ni	50-400	32	0,08	0,26-0,68	0,72-0,18

Эти соотношения можно использовать как функцию точки при обработке экспериментальных результатов. При этом допускается условие $\lambda = \text{const}$ и изменяя величину α для каждой конкретной величины добиваются совпадения экспериментальных и расчетных значений ρ и β . Более общей и сложной является трехмерная модель ТТП. Необходимость в ее создании связана с тем, что теория МШ не полностью учитывает реальное строение пленки, в частности анизотропию кристаллов. Для учета внешнего и внутреннего размерного эффекта авторы [4] вводят два параметра рассеяния электронов на границах зерен (ν) и внешних поверхностях (μ):

$$\nu = \frac{L}{\lambda} \ln \frac{1}{r}, \quad \mu = \frac{d}{\lambda} \ln \frac{1}{p}. \quad (1.9)$$

Для ТКС поликристаллической пленки основное соотношение этой модели в линеаризованном виде записывается так:

$$\left(\beta \ln \frac{\lambda}{d} \right)^{-1} \cong 1,43 \beta_0^{-1} \cdot \left(1 + \frac{c^2}{\nu} \right) \left[1 + \left(\ln \frac{\lambda}{d} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{\ln \left(\frac{1}{p} \right)}{1 + c^2 \nu^{-1}} \right],$$

где $c=4/\pi$. (1.10)

Нами была проведена апробация трехмерной модели в работе [12]. Методика обработки включает построение зависимости ТКС от толщины в координатах $[\beta \cdot \ln(\lambda/d)]^{-1}$ от $[\ln(\lambda/d)]^{-1}$. Для определения коэффициентов ρ и γ необходимо задаться значениями СДСП. Расчеты показывают, что, например, для пленок Cr $r=0,99-0,93$, $p=0,01$; Co $r=0,99-0,87$, $p=0,001$. Сравнение полученных данных на основе разных моделей ТТП показывает, что все три модели примерно одинаково описывают зернограничное рассеивание и по-разному - поверхностное. Отличие может быть объяснено тем, что линеаризованная и изотропная модели не учитывают реальной структуры пленки.

Модели размерных эффектов в электропроводности и ТКС однослойных пленок дают возможность рассчитать параметры электропереноса на основе экспериментальных результатов. Анализ существующих литературных данных показывает, что значение этих параметров определяется рядом факторов, таких как температура, деформация, степень дисперсности кристаллитов. На то как влияет температура на параметр зеркальности и коэффициенты рассеяния и прохождения границы зерна в литературе не существует однозначного мнения, и поэтому вопрос требует дальнейшего изучения как теоретиками так и экспериментато-

рами. Деформационные изменения параметров электропереноса нами рассмотрены в работе [13]. Так деформация пленки меди порядка 1° приводит к уменьшению коэффициента зеркальности и к увеличению СДСП ($\Delta\lambda \approx 10$ нм) и коэффициента рассеивания на границе зерна ($\Delta R \approx 0,02 - 0,04$). Для определения влияния величины L : на значение СДСП и коэффициента рассеяния на границе зерна нами [14] было проведено исследование зависимостей от толщины (до 600 нм) удельного сопротивления и ТКС пленок и проволок. В результате был сделан вывод о том, что величина коэффициента зеркальности и СДСП увеличивается с ростом среднего размера зерна (например в $4,2 \cdot 10^2$ раза в проволоках по сравнению с пленками никеля). В то время как значение коэффициента рассеивания на границе зерна уменьшается от $R=0,6$ при $L=10$ нм (пленки Mo) до 0,1 при $L>350$ нм. Анализ показывает, что характер зависимости R от L определяется величиной эффективного заряда, который локализуется на границах зерен.

В заключение этого вопроса подчеркнем, что результаты, полученные для однослойных пленок в могут быть использованы при обработке результатов для многослойных пленочных систем.

1.1.2. Размерный эффект в ТКС многослойных пленок

Основное отличие размерного эффекта в электрофизических свойствах многослойных пленок состоит в том, что в таких образцах проявляется новый механизм рассеивания носителей заряда - граница раздела между слоями. Наряду с этим на границе раздела возникает макронапряжения термического происхождения, которые также будут оказывать влияние на электрофизические свойства. На электрофизические свойства двух- и многослойных пленок также влияют диффузионные процессы компонентов отдельных слоев.

Модель, которая учитывает размерную зависимость ТКС двухслойных поликристаллических пленок без учета влияния макронапряжения и диффузионных процессов, может быть построена по такой схеме [15]. Сначала записывается соотношение для удельного сопротивления (ρ) двухслойной пленки, исходя из условия параллельного соединения слоев:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 (d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1}, \quad (1.11)$$

где ρ_1, ρ_2 - удельное сопротивление нижнего и верхнего слоя; d_1, d_2 - соответствующие толщины.

Затем производится логарифмирование соотношения (1.11) с учетом, что $\beta = \frac{d \cdot \ln \rho}{dT}$:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \frac{d_1 \alpha_1 + d_2 \alpha_2}{d_1 + d_2} - \frac{\beta_1 \rho_1 d_2 + \rho_1 \alpha_2 d_2 + \beta_2 \rho_2 d_1 + \rho_2 \alpha_2 d_1}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1}, \quad (1.12)$$

где α_i — термический коэффициент линейного расширения i -го слоя.

В соотношении (1.12) используются макроскопические величины, которые характеризуют отдельно взятые слои.

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 + \ln(d_1 + d_2) - \ln(\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1).$$

Последующее дифференцирование по температуре приводит к выражению:

Теоретическая модель размерного эффекта в ТКС двухслойных пленок была впервые предложена Р. Диммичем [16].

Наиболее общего вида соотношение [16] можно представить так:

$$\beta = A_1 \left\{ \beta_{\infty 1} \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln k_1} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_1} + \frac{d \ln F_1}{d \ln a} \right) - \beta_{\infty 2} \left(\frac{d \ln F_1}{d \ln k_2} + \frac{d \ln F_1}{d \ln l_2} + \frac{d \ln F_1}{d \ln a} \right) \right\} + A_2 \left\{ \beta_{\infty 1} \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln k_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln a} \right) - \beta_{\infty 2} \left(\frac{d \ln F_2}{d \ln k_1} + \frac{d \ln F_2}{d \ln l_1} - \frac{d \ln F_2}{d \ln a} \right) \right\}, \quad (1.13)$$

где $A_1 = \frac{d_1 \rho_{\infty 1}^{-1} F_1}{d_1 \rho_{\infty 1}^{-1} F_1 + d_2 \rho_{\infty 2}^{-1} F_2}$; $A_2 = 1 - A_1$; $F_i = \rho_{\infty i} / \rho_i$ —

функция Фукса ($i=1,2$); $k_i = d_i / \lambda_i$, $l_i = L_i / \lambda_i$ — приведенные толщина и средний размер зерна, соответственно; $a = \lambda_1 H_1 m^* (\lambda_2 H_2 m^*)$ (m^* — эффективная масса электрона).

Сравнение расчетных значений ТКС на основе (1.13) представляется затруднительным. Поэтому нами оно было упрощено. Суть упрощения

состоит в том, что производные $d \ln F / d \ln a$ можно с незначительной погрешностью приравнять к нулю, а перекрестные производные $d \ln F_i / d \ln k_k$, $d \ln F_i / d \ln l_k$ ($i \neq k$) будут равны нулю, если коэффициент прохождения границы раздела равняется нулю. Они также будут равны нулю при прохождении электронами границы раздела, но при условии, что значение λ_i изменится до соответствующего значения в данном слое. Учитывая сказанное соотношение (1.13) примет вид:

$$\beta = A_1 \left\{ \beta_{\infty 1} \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln k_1} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_1} \right) \right\} + A_2 \left\{ \beta_{\infty 2} \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln k_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_2} \right) \right\}. \quad (1.14)$$

Расчеты на основе соотношений (1.12) и (1.14) дали возможность установить общие тенденции зависимости ТКС двухслойной пленки от толщины. Рисунок 1 иллюстрирует указанные зависимости на примере пленок Cr/Co/Π, Co/Cr/Π, Ni/Co/Π, Co/Ni/Π (где Π — подложка). Если в однослойных пленках ТКС монотонно увеличивается с ростом толщины, выходя на асимптотическое значение β_{∞} , то в двухслойных пленках с увеличением толщины d_2 , при $d_1 = \text{const}$ величина ТКС может увеличиваться (если $\beta_{\infty 1} < \beta_{\infty 2}$ или $\beta_1 < \beta_{\infty 2}$), или уменьшаться ($\beta_{\infty 1} > \beta_{\infty 2}$) асимптотически приближаясь к $\beta_{\infty 2}$.

О том как совпадают между собой экспериментальные и расчетные, на основе (1.12) и (1.14), значение ТКС можно судить из таблицы 1.2. Не смотря на то, что соотношение (1.12) является

более простым, оно дает примерно одинаковый результат с (1.14).

Можно указать следующие причины несоответствия экспериментальных и расчетных результатов. Во-первых, процессы взаимной диффузии, которые приводят к изменению коэффициентов прохождения и рассеивания на границах раздела слоев и кристаллитов, а также к образованию интерметаллических соединений. Во-вторых, термическими макронапряжениями, вследствие действия которых деформируется пленка, что может приводить как к увеличению, так и уменьшению сопротивления и ТКС. Рассмотренные выше модели не учитывают указанных явлений. В-третьих, занулением перекрестных производных типа $d \ln F_i / d \ln k_k$. В работе [17] нами в макроскопическом приближении был получен явный вид перекрестных производных. Это дало возможность

записать соотношение (1.13) в макроскопическом виде, расчетные данные на основе которого в не-

которых случаях (системы Ni/Co/П, Co/Ni/П) лучше совпадают с экспериментом.

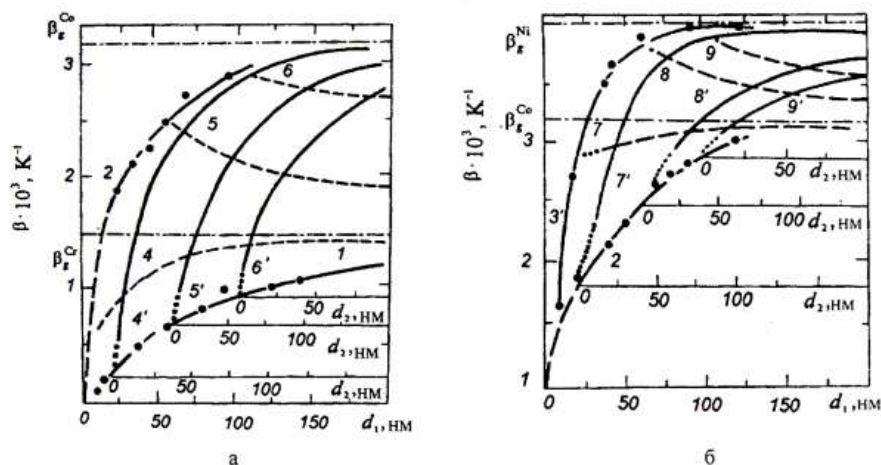


Рис. 1.1. Зависимость ТКС от толщины двухслойной пленки Cr/Co/П, Co/Cr/П (а) и Ni/Co/П, Co/Ni/П (б): 1-3 экспериментальные зависимости $\beta(d_1)$ для пленок Cr, Co, Ni; 4-6, 4'-6', 7-9, 7'-9' расчетные зависимости $\beta(d_2)$ для пленок Cr/Co/П, Co/Cr/П, Co/Ni/П и Ni/Co/П, соответственно точкам

Таблица 1.2

Экспериментальные и расчетные значения ТКС для двухслойных пленок

Пленка (d, nm)	$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$		
	Эксперимент	расчет	
		соотношение (1.12)	Соотношение (1.14)
Cr(70)/Co(90)/П	2,20	2,60	2,60
Co(85)/Cr(120)/П	1,42	2,40	2,70
Co(80)/Ni(75)/П	3,30	3,50	3,56
Ni(80)/Co(70)/П	2,50	3,40	3,40
Ti(20)/Ni(75)/П	2,98	3,17	3,89
Ni(30)/Ti(15)/П	2,22	2,49	2,69
Ti(35)/Co(45)/П	2,00	1,21	2,15
Co(25)/Ti(125)/П	1,43	0,54	1,01
Ni(25)/Cr(75)/П	1,08	1,79	2,11

Когда пленки имеют количество слоев больше двух, выражение для ТКС в рамках

макроскопического [15] подхода имеет вид:

$$\beta = \sum \beta_i + \frac{\sum d_i \alpha_i}{\sum d_i} \frac{\sum_{i \neq k \neq m} d_i \alpha_i \rho_k \rho_m \dots}{\sum d_i \rho_k \rho_m \dots} - \frac{\sum d_i (\beta_k + \beta_m + \dots + \beta_n) \rho_k \rho_m \dots}{\sum d_i \rho_k \rho_m \dots} \quad (1.15)$$

Также для многослойных пленок можно использовать соотношение Диммича без учета перекрестных производных, которые можно записать так:

$$\beta = \sum A_i \beta_{oi} \left(1 - \frac{d \ln F_i}{d \ln k_i} - \frac{d \ln F_i}{d \ln l_i} \right) \quad (1.16)$$

Апробация соотношений (1.15, 1.16) на примере пленок на основе Ni, Ti, Cr и Co показали, что они примерно одинаково описывают экспериментальные результаты. Несовпадение расчетных значений с экспериментальными составляет до 50%, что связано, как и в случае двухслойных, с диффузионными процессами и действием термических макронапряжений, а также с неучетом переходов электронов в соседние слои.

Прежде, чем приступить к рассмотрению расчетной зависимости ТКС от толщины, отметим следующее. Существуют многослойные пленочные структуры общего типа ($d_n/\dots/d_3/d_2/d_1/P$) и периодической структуры, в которых пленочная структура общего типа выступает как фрагмент ($d_n/\dots/d_3/d_2/d_1/\dots/d_n/\dots/d_3/d_2/d_1/P$). Установить характер зависимости ТКС от толщины можно как с использованием соотношения (1.15), так и (1.16).

Как видно с рис. 1.2 ТКС не зависит от числа фрагментов для пленочной структуры периодического типа. Однако, в пределах каждого отдельного

фрагмента наблюдается осцилляция зависимости, причем их характер определяется величиной ТКС слоев металлов, из которых фрагмент состоит.

Авторы [18] на основе полученных ими соотношений, теоретически исследовали размерные зависимости удельной электропроводности монокристаллической пленочной структуры периодического типа. Ими обнаружено монотонное изменение параметров электропереноса при изменении отношения толщины соседних слоев, проанализировано влияние характера взаимодействия электронов с межслойной границей. Однако, полученные соотношения для удельной электропроводности представляются достаточно сложными для их апробации вследствие того, что в них входят трудноопределимые параметры, а само экспериментальное значение удельной проводимости не может быть измерено с необходимой точностью. Кроме этого, получение многослойной монокристаллической периодической структуры представляется затруднительным.

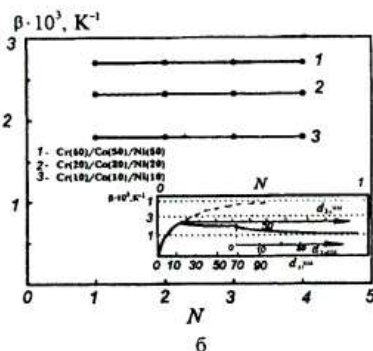
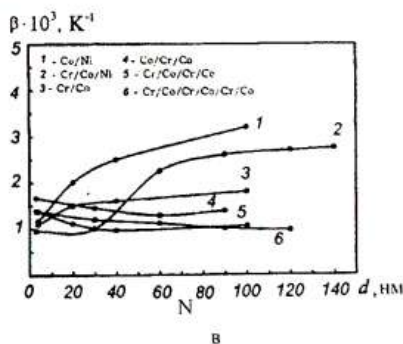
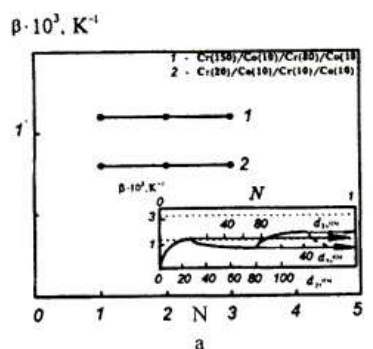


Рис. 1.2. Зависимость ТКС от номера (N) (а, б) и толщины фрагмента (d_f) (в). На вставке размерная зависимость ТКС для многослойной пленочной структуры общего вида, которая выступает как фрагмент

1.2. ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

1.2.1. Однослойные пленки

Явление изменения электрического сопротивления в процессе деформации твердого образца - тензорезистивный эффект - характеризуется дву-

мя коэффициентами. В случае, когда направление электрического тока совпадает (противоположное) с направлением деформации (ϵ_r). Явление характеризуется коэффициентом продольной тензо-чувствительности γ_l :

$$\gamma_1 = \frac{d \ln R}{d \ln l} = \frac{d \ln \rho}{d \ln l} + 1 + 2\mu_f, \quad (1.17)$$

где $R = \rho \cdot \frac{a \cdot d}{l}$ - сопротивление пленки (l , a - длина и ширина); μ_f - коэффициент Пуассона пленки. Экспериментально величина коэффициентов определяется по тангенсу угла наклона деформационной зависимости $(R-R_0)/R_0$ от ε_1 (R_0 - начальное сопротивление) которая представляет собой прямую линию.

Величина коэффициентов тензочувствительности для пленок зависит от толщины. Причем, их значения могут как монотонно увеличиваться так и уменьшаться с ростом толщины, что определяется эффективностью поверхностного или зернограничного рассеяния. Размерная зависимость γ_1 монокристаллических пленок описывается моделью, которая была получена на основе теории ФЗ (см. [19]). Поскольку она не учитывает внутренний размерный эффект, то ее выражения не применимы к поликристаллическим пленкам. Дальнейшее развитие теоретических представлений о тензочувствительности в пленках связано с

работами Телье, Тоссэ и Пишара. Так, вначале ими были получены линейаризованные соотношения для коэффициентов тензочувствительности (см., например, [4]).

На основе линейаризованного соотношения, перестроивши зависимость γ_1 от d в координатах $\gamma_1 \cdot d$ от d , можно рассчитать значение $\eta_1 = -\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{d\varepsilon_1}$ - деформационного коэффициента СДСП.

Недостатком этой модели является то, что она может быть применима при условии $L \geq d$ или при произвольном соотношении $L \sim d$, но при допущении изотропности кристаллитов. Дальнейшее развитие теории размерного эффекта для коэффициентов тензочувствительности является трехмерная модель ТТП [4], где допускается, что кристаллиты имеют произвольную форму, а их размеры L_x, L_y, L_z в общем случае не совпадают.

Для коэффициента продольной тензочувствительности выражение имеет следующий вид

$$\gamma_1 = (\eta_1 + 1) - \eta_1 \frac{F^*(v_x) + G^*(v_y) + G^*(\alpha^*) - \mu_s G^*(v_y) - F^*(v_x) - \mu G^*(\alpha^*)}{M(v_x, v_y, \alpha^*)} + \frac{\mu_s G^*(v_y) - F^*(v_x) - \mu G^*(\alpha^*)}{M(v_x, v_y, \alpha^*)}, \quad (1.18)$$

где $M(v_x, v_y, \alpha^*) = F(v_x)^{-1} + G(v_y)^{-1} + G(\alpha^*)^{-1} - 2 = \rho/\rho_0$; $(\alpha^*)^{-1} = \mu^{-1} + v_z^{-1}$; функции $F(v_x), G(v_y), G(\alpha^*)$, их производные $f(v_x) = \frac{dF}{dv_x}, g(v_y) = \frac{dG}{dv_y}, g(\alpha^*) = \frac{dG}{d\alpha^*}$ -

известные табулированные функции, а $F^*(v_x) = v_x f(v_x) F(v_x)^{-2}; G^*(v_y) = v_y g(v_y) G(v_y)^{-2}; G^*(\alpha^*) = \alpha^* g(\alpha^*) G(\alpha^*)^{-2}$.

На рисунке 1.3 представлены экспериментальные и расчетные, на основе (1.18) данные для коэффициента γ_1 пленок Cr, Cu и Co. Анализируя

полученный результат можно сделать вывод, что деформационный коэффициент средней длины свободного пробега является размернозависимой величиной как и сама СДСП.

Несмотря на то, что трехмерная модель ТТП дает удовлетворительный результат при сравнении расчетных и экспериментальных значений она не учитывает то, как изменяются с деформацией параметры электропереноса. В работе [13] было получено выражение для коэффициента γ_1 в виде:

$$\gamma_1 = \gamma_{01} + 1 + \mu_s + \mu' - \left(1 - \frac{\beta}{\beta_0}\right) \cdot \left[(2\gamma_{01} - 1 - \mu') - \eta_{pl} \frac{p}{k} \cdot \frac{dk}{dp} - \eta_{rd} \frac{r}{k} \frac{dk}{dr} \right], \quad (1.19)$$

где η_{pl}, η_{rd} - деформационный коэффициент параметра зеркальности и коэффициента прохождения границы зерна, соответственно; μ' - приведенный коэффициент Пуассона.

Рассчитать деформационные коэффициенты можно используя размерную зависимость $\beta(d)$ для недеформированных и деформированных пленок на основе линейаризованной и изотропной моделей ТТП. Например, для пленок Cr в интервале толщин 40-80 нм $\eta_{pl} = 46,5, \eta_{rd} = 1,13-2,60$, а для пленок

Cu в интервале толщин 50-100 нм $\eta_{pl} = 67,0, \eta_{rd} = 6,9-8,3$.

Анализируя расчетные, на основе (1.19), и экспериментальные результаты можно указать три фактора которые дают вклад в величину коэффициента тензочувствительности, то есть:

$$\gamma_1 = \gamma_1' + \gamma_1'' + \gamma_1''', \quad (1.20)$$

где $\gamma_1' = \gamma_{01} - 2(1 - \beta/\beta_0) \cdot (\gamma_{01} - 1)$ - слагаемое, обусловленное изменениями СДСП;

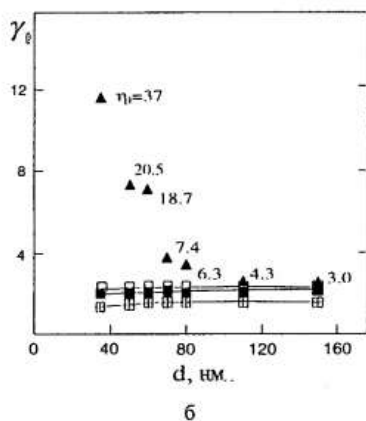
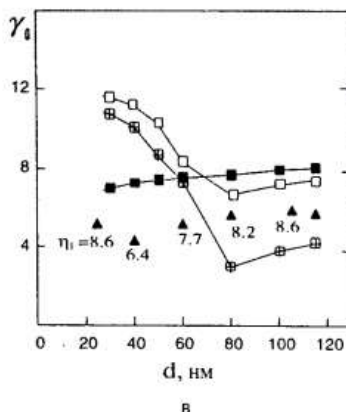
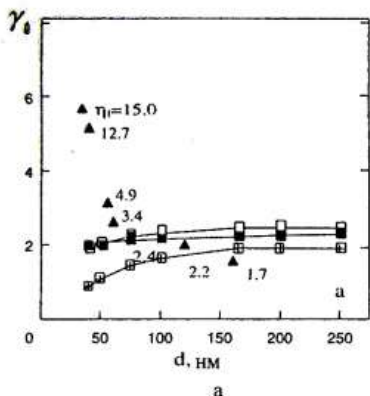


Рис. 1.3. Размерная зависимость коэффициента продольной тензочувствительности для пленок Cr(a), Cu(б) и Co(в): ■ - данные полученные при использовании расчетных значений ρ'/ρ_0 ; □, Ш - данные полученные при использовании экспериментальных значений ρ'/ρ_0 и ρ'/ρ_∞ соответственно; ▲ - экспериментальные точки возле которых приведены расчетные значения η_x .

$\gamma_1'' = 1 + \mu_s + \mu' - (1 - \beta/\beta_0) \cdot (1 - \mu')$ - слагаемое, обусловленное изменениями геометрическими размерами пленки;

$$\gamma_1'' = \left(1 - \frac{\beta}{\beta_0} \right) \left[\eta_{pl} \frac{p}{k} \frac{dk}{dp} + \eta_{rl} \frac{r}{k} \frac{dk}{dr} \right] - \text{слагаемое,}$$

обусловленное изменениями параметров p и r при деформации пленки.

Расчет значений γ_1' , γ_1'' , γ_1''' для пленок меди показал, что $\gamma_1'/\gamma_1 = (0,53-0,55)$; $\gamma_1''/\gamma_1 = (0,49-0,56)$ и $\gamma_1'''/\gamma_1 = (0,04-0,09)$.

1.2.2. Многослойные пленки

Исторически первой модель тензочувствительности двухслойных монокристаллических пленок была разработана Ф. Катаром и М. Эль-Хити [20]. Учет рассеяния носителей электри-

ческого тока на границах зерен был произведен в работе [21], которая основывалась на идеях [20]. Апробация полученных в [20] соотношений показывает, что экспериментальные значения коэффициентов тензочувствительности совпадают с расчетными только качественно. Это связано с тем, что модель не учитывает диффузионных процессов между отдельными слоями и деформационных коэффициентов параметров электропереноса.

В работе [15] нами приводится макроскопическое соотношение для коэффициентов тензочувствительности с использованием выражения для параллельного соединения слоев. С последующим его логарифмированием и дифференцированием по деформации. Для произвольного числа слоев выражение для γ_1 имеет вид:

$$\gamma_1 = \sum \gamma_{li} - \frac{\sum d_i (\gamma_{lk} + \gamma_{lm} + \dots - \mu_{li}) \rho_k \rho_m}{(1/2) \sum d_i \rho_k \rho_m \dots} - \frac{\sum \mu_{li} d_i}{\sum d_i} + 1 + 2\mu_r \quad (i \neq k \neq m \dots) \quad (1.21)$$

Данные, представленные в таблице 1.3. говорят о том, что, не смотря на свою простоту, соот-

ношение (1.21) вполне приемлемо описывает экспериментальный результат.

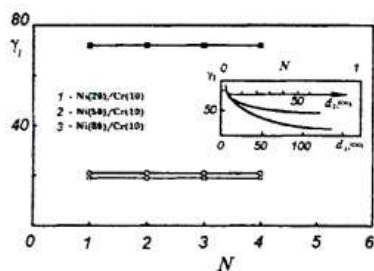
На основе (1.21) был произведен расчет размерных зависимостей коэффициентов тензочувствительности для многослойных пленок, которые совпадают с экспериментальными. Типичные диаграммы приведены на рисунке 1.4. Анализируя

представленные зависимости можно сделать вывод о том, что размерная зависимость коэффициентов тензочувствительности подчиняется тем же тенденциям, что и зависимость ТКС.

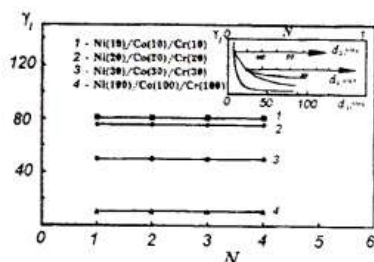
Таблица 1.4

Сравнение экспериментальных и расчетных коэффициентов тензочувствительности

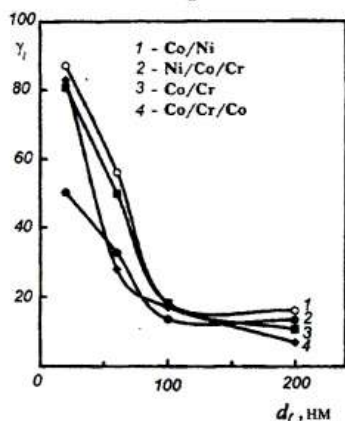
Пленка (d, нм)	Эксперимент	Расчет
Cr(30)/Co(90)/П	13,0	19,3
Co(60)/Cr(60)/П	25,8	22,0
Ni(60)/Co(30)/П	14,4	15,6
Cr(20)/Co(20)/Ni(20)/П	22,7	23,3
Co(50)/Cr(50)/Co(55)/П	19,8	21,2
Ni(30)/Co(30)/Cr(30)/Ni(30)/Co(30)/Cr(30)/П	50,0	52,5



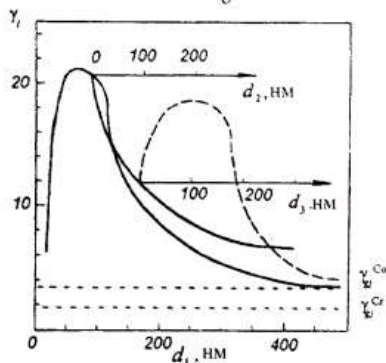
а



б



в



г

Рис. 1.4. Зависимость γ_i от номера фрагмента (N) (а, б), толщины фрагмента (d_{ϕ}) (в) и толщины i -го слоя (d_i) (г). На вставках указаны зависимости γ_i в фрагменте

В работе [22], используя подход [13] было получено выражение для коэффициента γ_i много-

слойной пленки, которое учитывает деформационные зависимости параметров электропереноса.

$$\begin{aligned} \gamma_i = & \sum_{i=1}^n A_i \left\{ (\gamma_{0i} + \mu_i') - \left(1 - \frac{\beta_i}{\beta_{0i}} \right) \left[\left(2\eta_{0i} + 1 - \mu_i' - \eta_{p_i} \frac{d \ln k_i}{d \ln p_i} - \eta_{\zeta_i} \frac{d \ln k_i}{d \ln \zeta_i} - \eta_{Q_i} \frac{d \ln k_i}{d \ln Q_i} \right) + \right. \\ & + \left. \left(2\eta_{0_{i-1}} + 1 - \mu_{(i-1)}' - \eta_{p_{i-1}} \frac{d \ln k_{(i-1)}}{d \ln p_{i-1}} - \eta_{\zeta_{i-1}} \frac{d \ln k_{(i-1)}}{d \ln \zeta_{i-1}} - \eta_{Q_{i-1}} \frac{d \ln k_{(i-1)}}{d \ln Q_{i-1}} \right) \frac{\beta_{0i}}{\beta_{0_{i-1}}} + \right. \\ & \left. + \left(2\eta_{0_{i+1}} + 1 - \mu_{(i+1)}' - \eta_{p_{i+1}} \frac{d \ln k_{(i+1)}}{d \ln p_{i+1}} - \eta_{\zeta_{i+1}} \frac{d \ln k_{(i+1)}}{d \ln \zeta_{i+1}} - \eta_{Q_{i+1}} \frac{d \ln k_{(i+1)}}{d \ln Q_{i+1}} \right) \frac{\beta_{0i}}{\beta_{0_{i+1}}} \right\} + 1 + \mu_s, \end{aligned} \quad (1.22)$$

где Q_i – коэффициент прохождения границы раздела слоев.

Несмотря на внешнюю сложность соотношения (1.22), все величины в правой его части доста-

точно легко можно рассчитать, используя экспериментальные данные. Как видно из таблицы 1.5 расчетные значения на основе (1.22) неплохо соответствуют экспериментальным результатам.

Таблица 1.5

Сравнение экспериментальных и расчетных по соотношению (1.22) значений коэффициентов тензочувствительности

Пленка (d, нм)	Эксперимент	Расчет
Cu(35)/Cr(70)/Sc(55)/П	9,9	9,7
Cr(70)/Cu(45)/Sc(55)/П	17,4	17,6
Cu(25)/Cr(80)/Cu(50)/П	9,5	7,1
Cu(145)/Cr(65)/Sc(200)/П	5,5	5,1

Таким образом последняя модель является последовательной и оперирует микроскопическими параметрами в отличии от формулы (1.21). К ее недостаткам относится то, что она не учитывает диффузионные процессы. Хотя построение модели, учитывающей взаимную диффузию атомов, представляется затруднительным.

2. ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ

2.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Многослойные пленочные композиции на основе металлов нашли широкое применение во многих областях приборостроения и электронной техники. В частности, двухслойные пленки с резко отличающимися удельными сопротивлениями (нижний слой из Cr, V, а верхний из Cu, Au и т.п.) используются в качестве токоподводящих дорожек. Практическое применение таких систем стимулирует экспериментальное исследование диффузионных процессов в них (см., например, [23-27]), поскольку правильное их понимание позволяет управлять качеством микроскопических устройств. Как раз прогресс в микроэлектронике и обуславливает устойчивый интерес к проблеме диффузии в пленочных системах. Многие авторы указывают на такие особенности диффузионных

процессов в пленочных системах по сравнению с массивными образцами:

- большой массоперенос (даже при достаточно низких температурах $T < 0,3 T_s$, где T_s – температура плавления) [28-31], обусловленный большим содержанием дефектов кристаллического строения (в том числе и границ кристаллитов);
- интенсивная зернограничная диффузия [23-25, 28, 30, 31];
- влияние на кинетику процесса диффузии толщины отдельных слоев и соотношения между ними [27, 29, 30, 32];
- влияние барьерного слоя на коэффициенты взаимной диффузии [33].

Обобщение результатов (теоретических и экспериментальных) исследований различными авторами в массивных и пленочных образцах, которые были выполнены до 1989 г., обобщены И. Кауром и В. Густом в фундаментальной монографии [27].

2.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБЪЕМНОЙ И ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ В МАССИВНЫХ ОБРАЗЦАХ И ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Математический анализ диффузии в пленочных образцах значительно сложнее по сравнению с массивными, что связано с граничными условиями. Представления Р. Уиппла о диффузии в двух полубесконечных средах, которые характеризуются столбчатой зеренной структурой, не

адекватны ситуации в пленочных структурах, в которых размеры зерен (L) и толщина отдельных слоев (d_i) соизмеримы с длиной диффузионного пробега $1-(D_v t)^{1/2}$ (D_v – коэффициент объемной диффузии, t – время диффузии). В модели Р. Уиппла (см. [27]) два объемных материала контактируют по плоскому интерфейсу ($x=0$), зерна ориентируются вдоль оси x и имеют столбчатую структуру с шириной границы зерен δ . При такой геометрии диффузионной пары имеет место три типа кинетики массопереноса (A , B и C). Первая кинетика соответствует случаю, когда скорость диффузии по границам зерен (Γ_3) и в объеме решетки соизмеримы (в этом случае $(D_v t)^{1/2} \gg L$). Кинетика B соответствует ситуации, когда скорость диффузии по Γ_3 значительно выше по сравнению с объемной, т.е. $100 \delta < 20 \cdot (D_v t)^{1/2} < L$. В случае кинетики C массопереносом по решетке можно пренебречь (в этом случае $20 \cdot (D_v t)^{1/2} < \delta$).

В общем случае [23, 27] уравнение объемной диффузии и зернограничной диффузии имеют вид:

$$D_v \nabla^2 c_v = \frac{\partial c_v}{\partial t},$$

$$D_b \nabla^2 c_b = \frac{\partial c_b}{\partial t},$$

где D_b – коэффициент зернограничной диффузии; c_v и c_b – концентрация в объеме на границе зерна.

Решение уравнений (2.1) и (2.2) соответственно имеет вид:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \right], \quad (2.3)$$

$$k D_b \cdot \delta = 0,66 \left(\frac{\partial \ln c}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot (D_b \cdot t)^{1/2}, \quad (2.4)$$

где c – средняя концентрация на глубине x ; k – коэффициент сегрегации растворенных атомов.

Основным недостатком решения (2.4) является то, что с помощью него можно найти величину $k D_b \cdot \delta$, а не сам коэффициент объемной диффузии D_b (величину D_b можно рассчитать, если воспользоваться независимыми экспериментальными данными для k и δ). Вместе с тем, некоторые авторы (Дж. Фишер, Р. Уиппл, Т. Сузуоки и др.) предложили ряд соотношений и методик нахождения $D_b \cdot \delta$ в рамках модели изолированной границы для случая источника с постоянной концентрацией или «мгновенного» (конечной толщины) источника.

Отметим также, что решение (2.4) описывает зернограничную или лишь высокотемпературную объемную диффузию. Необходимо указать, что в случае модели «мгновенного» источника T .

Сузуоки, где его концентрация задается условием

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0 & \text{при } 0 \leq x \leq d_s, \\ 0 & \text{при } d_s \leq x \leq \infty, \end{cases}$$

решение (2.3) приобретает несколько другой вид:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{d + 2 + x}{2(D \cdot t)^{1/2}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{d - 2 - x}{2(D \cdot t)^{1/2}} \right) \right], \quad (2.5)$$

Анализ [27] решений (2.3) и (2.4) позволяет сделать вывод, что кинетики массопереноса A и C могут быть описаны (2.3), но только с учетом того, что в последнем случае вместо D , необходимо рассматривать D_b , а применительно к кинетике A необходимо употреблять термин «эффективный» коэффициент диффузии (D). Однако, в случае модели параллельных границ зерен кубической или сферической формы зерен кинетика C описывается соотношением (2.3) лишь приближенно. Так как кинетика B чаще всего имеет место, то разделить зернограничную и объемную диффузию, а, значит, и выбрать решение диффузионного уравнения ((2.3) или (2.4)), очень сложно. Количество диффузанта, попавшего в объем зерна из источника или из Γ_3 определяется соотношением между D_v и D_b , которая, в свою очередь, зависит от температуры и времени отжига. В этом случае можно воспользоваться решением (2.3) лишь в предельном случае, когда $D_v < D_b$ и $-(D_v t)^{1/2} \ll \delta$, то есть отводом диффузанта из Γ_3 в объем можно пренебречь. Сказанное выше имеет отношение лишь к диффузии в массивных образцах. Поскольку диффузия в тонкопленочных системах зависит от граничных условий на тыльной поверхности пленки по отношению к слою диффузанта (заметим, что в массивных образцах решение уравнения диффузии зависит лишь от граничных условий на поверхности раздела), то это затрудняет ее математическое описание. Кроме того, из-за конечности толщины в массоперенос будет давать вклад не только объемная, зернограничная и диффузия по дислокациям, но и поверхностная диффузия. Поэтому при использовании решений (2.3) – (2.5) в случае тонкопленочных образцов можно получить лишь приближенное или оценочное значение величины D . Согласно расчетам [27], при малых глубинах диффузии, когда преобладает объемная диффузия, отличия между тонкопленочной моделью и моделью массивного образца малы (обе модели примерно одинаковую величину c). Однако в области зернограничной диффузии размерный фактор (толщина пленки) приводит к тому, что на концентрационном профиле пленки появляется положительная кривизна, в то время как зависимость для массивного образца остается прямой линией.

2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.3.1. Особенности взаимной диффузии элементов и фазообразование

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) нами были изучены диффузионные процессы и фазообразование в ряде пленочных систем: Co/Cr/П, Co/Ni/П, Ni/Co/П [34-36]; Cu/Cr/П [37]; Cr/Ni/П, Cr/Ni(∞), Ni/Fe/П и др. (П – подложка, ∞ – символ массивного образца). Подбор компонент двухслойной системы осуществлялся с учетом диаграммы состояния массивных образцов [38]:

- компоненты имеют неограниченную растворимость друг в друге, образуя непрерывный

- ряд твердых растворов (системы на основе Co и Ni);

- то же самое, но с образованием промежуточных фаз (на основе Co и Cr; Ni и Fe);

- компоненты образуют эвтектику с промежуточными (на основе Cr и Ni) или без промежуточных фаз (на основе Cu и Cr).

Система на основе Ni и Co. Особенностью диффузионных процессов является то, что даже в исходном (в неотожженных образцах) состоянии имеет место значительное проникновение атомов из одного слоя в другой, а после термообработки – полное диффузионное перемешивание (рис. 2.1).

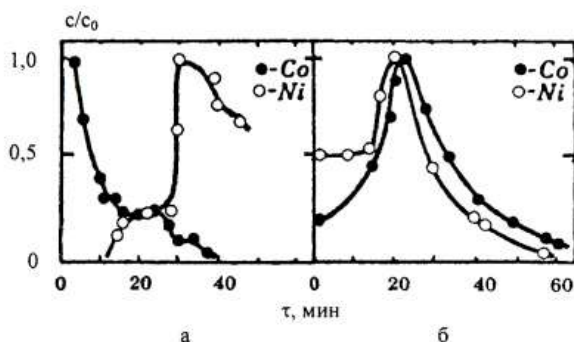


Рис. 2.1. Диффузионные профили для пленочной системы Co/Ni/П в неотожженном (а) и отожженном состоянии (б). Толщина, мкм: 4 (а) и 3 (б). τ – время травления образца первичными ионами Ar. c_0 – максимальная концентрация элемента; нормировка концентрации осуществлялась для каждого элемента отдельно

Отметим, что при смене чередования слоев заметных изменений в диффузионных профилях не происходит (см., например, рис. 3б в [34]), что объясняется незначительным отличием в величине макронапряжений, действующих вдоль границы раздела.

Фазовый состав образцов, определенный рентгенографическим методом, в исходном состоянии является двухфазным (ГПУ-Co+ГЦК-Ni), а после отжига – твердым ГЦК раствором в соответствии с диаграммой состояния для массивных образцов.

Системы Co/Cr/П, Co/Ni/П и Cr/Ni(∞). Исходя из диаграммы состояния (Cr-Co) и (Cr-Ni) имеют неограниченную растворимость и образуют непрерывный ряд твердых растворов и при относительно высоких температурах (около 900 К) промежуточные фазы Co_3Cr , Co_2Cr и Co_3Cr_2 , которые нами не фиксируются, поскольку отжиг производился до $T \approx 700$ К. Точно так не фиксировался нами и интерметаллид Ni_2Cr , который образуется вблизи $T \approx 860$ К.

Характерными особенностями диффузионных процессов для пленочных систем на основе Cr и Co и Cr и Ni являются следующие:

- наличие горизонтального, слабо выраженного, участка на границе раздела слоев;

- значительное снижение выхода вторичных ионов с поверхности верхнего слоя (при конденсации пленки на массивный кристалл этот эффект иногда (Cr/Ni(∞)) выражен слабее), что можно объяснить наличием вакансий и инородных атомов на поверхности;

- после отжига пленочной системы всегда фиксируются на внешних поверхностях атомы другого слоя (это имеет место во всех исследованных нами системах);

- в случае системы Co/Cr/П диффузия атомов Co в Cr идет менее интенсивно по сравнению с диффузией Cr в Co, что связано с образованием на поверхности раздела оксида Cr_2O_3 , который выступает стопором для атомов Co;

- в системе на основе Cr и Ni в массивный Ni диффузия атомов Cr происходит менее интенсивно по сравнению с пленкой Ni.

Исследование фазового состава электронографическим методом показывает, что пленки Co/Cr/P и Cr/Ni/P имеют двухфазный состав и в исходном состоянии и после отжига (в последнем случае при отжиге образуется Cr₂O₃, хотя в первой системе - Cr₂O). Но, поскольку параметры решетки для хрома и никеля увеличены на 0,002-0,003 нм, то надо полагать, что в системе Cr/Ni образуются твердые ОЦК (Cr-Ni) и ГЦК (Ni-Cr) растров.

Система Cu/Cr/P. Результаты исследования этой пленочной системы наиболее полно представлены в работах С. И. Сидоренко и сотр. [30-31]. Это позволило им установить ряд особенностей диффузионных процессов. Одна из них - ограничение скорости диффузии - связана с процессами окисления слоев. Установлено также, что доминирующей является зернограничная диффузия, т.к. взаимная растворимость Cu и Cr в массивных образцах меньше 0,1 ат. % [38] (диаграмма состояния эвтектического типа), хотя в пленочной системе при рекристаллизации зерен Cu происходит «захлопывание» атомов Cr в объеме зерен Cu до концентрации 20 ат. %. В то же время слабая рекристаллизация зерен Cr не приводит к подобному «захлопыванию» атомов Cu. Сильная диффузия атомов Cu в слой Cr связана с относительно большей площадью зерен в пленке Cr.

Исследования [37] методом ВИМС показали, что пленочная система Cu/Cr/P содержит определенное количество CuO и CrO, хотя электронографически это оксиды не фиксируются. В глубине слоев количество этих оксидов не значительно. Диффузионные профили, представленные в [37] показывают, что в неотожженных образцах сохраняются индивидуальность отдельных слоев, но после отжига до 700 К компоненты неоднородно распределяются по толщине и между слоями отсутствует резкая граница. Взаимосвязь диффузи-

онных процессов и электрофизических свойств будет обсуждаться в пункте 2.3.3.

Система Ni/Fe/P. Известно [38], что диаграмма состояния (Fe-Ni) в высокотемпературной части (700-1770 К) характеризуется непрерывным рядом твердых растворов между γ -Fe и Ni (при $c_{Ni} > 10$ ат.%) или между α -Fe и Ni (при $c_{Ni} < 30$ ат.%). Низкотемпературная часть диаграммы состояния изучена еще недостаточно, хотя известно об образовании промежуточной фазы FeNi₃ со структурой типа AuCu₃ (T<790 К), а также предварительные результаты об образовании промежуточных фаз FeNi типа AuCu (T<556 К) и Fe₂Cu (пермаллой), структурный тип которой еще не установлен (T<510 К). Температурные и концентрационные интервалы существования последних двух фаз установлены не точно.

Электронографические исследования однослойных пленок Ni и Fe позволили определить параметры решетки ГЦК Ni ($a=0,356 \pm 0,002$ нм) и ОЦК Fe ($a=0,284 \pm 0,002$ нм) с незначительным количеством (фиксируется лишь одна слабая линия (3.1.1)) Fe₂O₄. При термообработке двухслойных пленок Ni/Fe до T \approx 873 К их фазовый состав отвечает ГЦК Ni + ОЦК Fe + следы Fe₂O₄. Существенные изменения происходят при T>1000 К, когда начинается образование твердого раствора (т.р.) γ -(Fe-Ni) с параметром решетки $a=0,353-0,357$ нм и оксидов Fe₂O₄ и Fe₂O₃. Таблица 2.1 дает представление о фазовом составе двухслойных пленок при T \approx 1073 К. Таким образом, нами фиксируется два из трех оксидов Fe, которые наблюдаются в массивных образцах системы (Fe-O) [38] - магнетит (Fe₂O₄) и гематит (Fe₂O₃). Вюстит, близкий за химическим составом до FeO, который образуется при T \approx 1703 - 1708 К и распадается при T \approx 803 К нами не фиксируется, поскольку температурный интервал обработки $\Delta T=300-1500$ К. Попытка поднять температуру до 2000 К с помощью электронного пучка также не позволила наблюдать FeO, т.к. в этом случае имеет место высокая скорость нагревания, и оксиды почти не образуются.

Таблица 2.1

Расчет электронограммы от отожженной до 1070 К пленки Ni/Fe

№/№	l, в.о.	d, нм	hkl	a, нм	Фазовый склад
1	Сл	0,298	220	0,842	Fe ₂ O ₄
2	Д.сл	0,254	331	0,842	Fe ₂ O ₄
3	Д.сл	0,222	-	-	Fe ₂ O ₃
4	Дс	0,206	111	0,356	γ -(Fe-Ni)
5	Сл	0,201	110	0,284	α -Fe
6	Д.сл	0,182	-	-	Fe ₂ O ₃
7	Ср	0,177	220	0,354	γ -(Fe-Ni)
8	Сл	0,149	440	0,843	Fe ₂ O ₄
9	С	0,126	220	0,356	γ -(Fe-Ni)
10	Д.сл	0,118	533	0,839	Fe ₂ O ₄
11	С	0,108	311	0,358	γ -(Fe-Ni)

Исследования диффузионных процессов были проведены в интервале 300 – 1473 К. Примеры диффузионных профилей для трех температур

представлены на рис. 2.3, а результаты обработки в пункте 2.3.2.

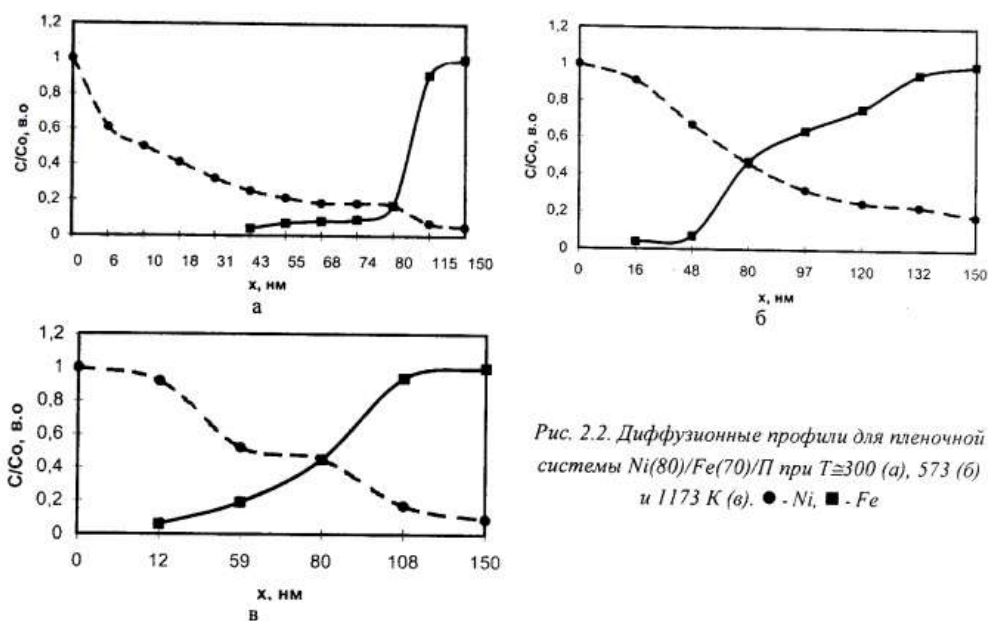


Рис. 2.2. Диффузионные профили для пленочной системы Ni(80)/Fe(70)/П при $T \approx 300$ (а), 573 (б) и 1173 К (в). ● - Ni, ■ - Fe

2.3.2. Оценка коэффициентов диффузии

Так как в пленочных системах могут иметь место все три типа диффузионных кинетик, то для оценки эффективного коэффициента диффузии можно воспользоваться соотношениями (2.3) и (2.5). Произведенные расчеты показали, что в пленочных системах на основе Cr и Co; Cr и Ni; Co и Ni при отжиге в интервале температур 300 – 800 К ($t \approx 600$ с) величина D имеет порядок 10^{-16} – 10^{-17} м²/с. Вместе с тем, в системах Cr/Cu/П и Ni/Fe/П величина D на 2-3 порядка меньше. По-

скольку эти две системы наиболее широко изучены нами, то остановимся более детально на полученных результатах.

Во-первых, в случае системы Cu/Cr/П было изучено влияние двух факторов на диффузию: среднего размера кристаллитов в пленке Cu при постоянном его значении в пленке Cr и температуры отжига. Таблица 2.2 иллюстрирует эффект этих двух параметров на эффективный коэффициент зернограничной диффузии.

Таблица 2.2

Зависимость D от температуры отжига и среднего размера кристаллитов в пленке Cu

Система (d, нм/ L, нм)	Т, К	Эффективный коэффициент диффузии $D \cdot 10^{30}$ м ² /с	
		Cr→Cu	Cu→Cr
$Cr(60/30)/Cu(30/80)$	300	2,7	23,0
	570	6,6	20,4
	770	9,8	29,3
$Cr(60/30)/Cu(50/110)$	300	2,2	8,0
	570	4,9	9,9
	770	8,1	17,7
$Cr(60/30)/Cu(70/120)$	300	2,1	5,5
	570	4,1	6,4
	770	6,4	13,6

Приведенные данные иллюстрируют РЭ коэффициента $D_{Cu \rightarrow Cu}$ от среднего размера кристаллитов в пленке Cu. Как и следовало ожидать, увеличение L приводит к некоторому уменьшению D , т.к. при зернограничной диффузии массоперенос будет уменьшаться при уменьшении общей площади границ зерен. Остается непонятной причина зависимости $D_{Cu \rightarrow Cr}$ от L (или d) пленки Cu. Отметим также, что наши данные неплохо согласуются с величинами $D_{Cu \rightarrow Cr}$ (570 K) $\approx 4,5 \cdot 10^{-19}$ м²/с и $D_{Cr \rightarrow Cu}$ (570 K) $\approx 3,1 \cdot 10^{-19}$ м²/с [31], хотя отличаются на 2-3 порядка с данными [24,30].

Используя данные таблицы 2.2 для системы Cr(60)/Cu(50)/Ti, нами были записаны уравнения диффузии:

$$D(T)_{Cr \rightarrow Cu} = 1,4 \cdot 10^{-19} \exp(-4642/RT),$$

$$D(T)_{Cu \rightarrow Cr} = 2,0 \cdot 10^{-19} \exp(-2246/RT).$$

Анализируя полученные данные, можно отметить, что причину разногласия величин D необходимо связывать с образованием барьерных слоев из оксидов Cu и Cr и различной степенью дисперсности исследуемых разными авторами образцов.

В случае системы Ni/Fe/Ti была также изучена температурная зависимость величины D (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Зависимость эффективных коэффициентов диффузии от температуры

T, K	$D_{Ni \rightarrow Fe} \cdot 10^{-19}$ м ² /с	$D_{Fe \rightarrow Ni} \cdot 10^{-19}$ м ² /с
300	58,4	55,8
573	6,0	2,8
873	4,8	2,0
1173	2,4	2,2
1473	3,3	2,3

Соответственно уравнения диффузии имеют вид:

$$D(T)_{Ni \rightarrow Fe} = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \exp(-9531/RT),$$

$$D(T)_{Fe \rightarrow Ni} = (0,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \exp(-10432/RT).$$

2.3.3. Влияние диффузионных процессов на электрофизические свойства

Теория проводимости двухслойных моно- и поликристаллических пленок в условиях взаимной диффузии металлов и при произвольном соотношении между толщинами слоев и СДСП была предложена в работе [39]. В случае монокристаллических образцов после отжига вблизи границы раздела возникает слой инородных атомов толщиной $x_r \sim (D_{cr}t)^{1/2}$, который рассеивает электроны.

В этом случае размерные эффекты будут определяться не толщиной d_1 слоя, а толщиной чистой области $d_1 - x_r$. При распределении компонент по толщине d_1 и d_2 проводимость двухслойной системы может быть описана теми же соотношениями, что имеют место при $t=0$, но с уменьшенной СДСП.

Расчет проводимости двухслойных поликристаллических пленок авторы [39] осуществляли в рамках модели МШ, представив коэффициент рассеяния электронов на ГЗ в виде:

$$R'_1 = R_1 + \gamma_1 c_1(x, t), \quad (2.6)$$

где R'_1 - коэффициент рассеяния при концентрации атомов другого слоя (c_1) на ГЗ, а γ_1 - коэффициент пропорциональности.

Важность теоретических соотношений [39] состоит в том, что они позволяют рассчитать D_1 и D_2 путем сравнения экспериментальных и расчетных величин проводимости. В ряде работ [15,36,37,40] была осуществлена попытка оценить влияние диффузионных процессов на термический коэффициент сопротивления и коэффициент тензочувствительности таких пленочных систем: Cr и Co, Ni и Co, Cr и Ni [15,36]; Cr и Cu [37]; Ti и Co и Ti и Ni [40]. Авторы этих работ производили сравнение экспериментальных величин β или γ_1 с расчетными по соотношениям (1.12), (1.14) и (1.21). Оказалось, что расчетные величины в целом на (30-50)% выше экспериментальных, хотя разница $\Delta\beta$ зависит от температурного интервала изменений (например, в системе Cu/Cr/Ti [37] относительное изменение β составляет (33-54)% при $\Delta T_1=300-400$ K (18-24)% при $\Delta T_2=500-600$ K). Но, что интересно, в неотожженных образцах Cu/Cr/Ti эти изменения составляют величину в несколько процентов. Можно попытаться проанализировать причины указанных различий. Сравнение зависимостей $\beta(d)$ для однослойных пленок, полученных в безмасляном вакууме ($\sim 10^{-4}-10^{-5}$ Па) и технологическом ($\sim 10^{-3}-10^{-1}$ Па), создаваемом диффузионным насосом, позволяет сделать вывод, что технологический фактор может оказать влияние в сторону уменьшения β на 15-20%. Влияние остаточных газов на электрофизические свойства проявляется в появлении дополнительных локализованных энергетических уровней за пределами зоны проводимости, что и обуславливает уменьшение величины β . Рис. 2.3 иллюстрирует влияние растворенных газов в пленке Ti на величину β на примере двух- и трехслойной пленочной системы на основе Ti и Ni.

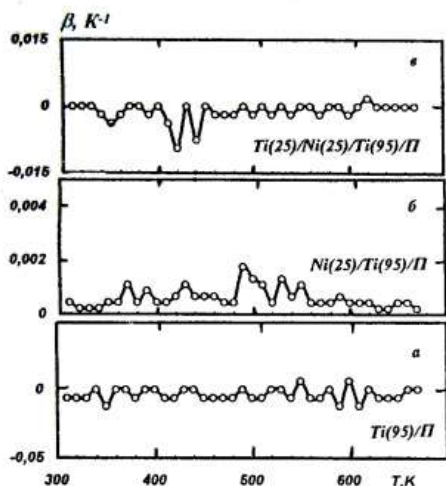


Рис. 2.3. Зависимость $\beta(T)$ при последовательном наращивании слоев Ni и Ti

Поскольку в пленке Ti образуются частицы TiO_2 , а пленки Ni сравнительно чистые, то добавление второго слоя Ni приводит к положительной величине β , а третьего слоя Ti – к последующему уменьшению.

Надо отметить, что на границе раздела образуются частицы Ni_3Ti , которые каким-то образом будут также влиять на величину β . Очевидно, что этот фактор учесть сложнее всего. Третьим фактором, влияющим на β (или γ_i), является сегрегация атомов на ГЗ, что обуславливает увеличение или уменьшение (соотношения (2.6)) коэффициента зернограничного рассеяния. При $\gamma_i > 0$ величина β в целом уменьшается, а при $\gamma_i < 0$ – наоборот. Знание знака и величины γ_i позволило бы произвести достаточно точную оценку изменения β , но на данный момент – это неразрешимая задача. Очевидно, что некоторый вклад в $\Delta\beta$ (на уровне (1-2)%) дают макронапряжения термического и структурного происхождения, действующие вдоль границы раздела слоев.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ СЛОВА

Если сконденсировать пленочные системы в хороших вакуумных условиях, произвести надлежащим образом термообработку для сведения до минимума уровня макронапряжений, то появляется возможность учесть в «чистом виде» влияние диффузионных процессов на электрофизические свойства. Их взаимосвязь состоит в том, что термообработка обуславливает уменьшение зернограничной поверхностной энергии в результате залечивания ЗГ дефектов атомами другого элемента. Здесь возможна ситуация, когда величина

R' станет меньше R ($\gamma_i < 0$), и β будет возрастать. Но, в принципе, не исключена противоположная ситуация ($\gamma_i > 0$) и β будет уменьшаться. Задача нахождения знака и величины γ_i приобретает чрезвычайную важность.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Л.Чопра. Электрофизические явления в тонких пленках. Москва: "Мир", 1972, 434 с.
2. Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Размерные структурные эффекты. М.: "Атомиздат", 1977, 264 с.
3. A.F.Mayadas, M.Shatzkes // Phys. Rev. B. 1970, V.1, №4, p.1382-1389.
4. C.R.Tellier, A.J.Tosser. Size effect in thin films. Amsterdam-Oxford-New-York: "Elsevier Scientific Publ. Company", 1982, 310 p.
5. І.Ю.Проценко, В.А. Саенко. Тонкі металеві плівки (технологія і властивості). Суми: „СумДУ”, 2002, 187 с.
6. З.В.Стасюк, А.І.Лопатинський // Фізика і хімія твердого тіла. 2001, Т.2, №4, с.521-542.
7. Б.И.Белевцев, Ю.Ф.Комник, В.И.Однокозов // ФТТ. 1984, Т.26, №11, с.3274-3279.
8. И.Е.Проценко // Изв. вузов. Физика. 1988, №6, с.42-47.
9. Ю.М.Овчаренко, Н.М.Опанасюк, І.Ю. Проценко та ін. // УФЖ. 1997, Т.42, №7, с.826-830.
10. О.А.Білоус, Л.В.Дехтярук, А.М.Чорноус // Металлофиз. новейшие технол. 2001, Т.23, №1, с.43-50.
11. О.А.Білоус, Л.В.Дехтярук, С.І.Проценко, А.М.Чорноус // Вісник СумДУ, 2001, №3-4, с.67-73.
12. A.M.Chornous, N.M.Opanasyuk, A.D.Pogrebnyak et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000, V.39, p.2, №123, p. L1320 - L1323.
13. О.Б.Ласюченко, І.Ю.Проценко, В.А.Хворост, А.М.Чорноус // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". Харьков: "ННЦ ХФТИ". 2001, с.122-125.
14. О.А.Білоус, І.Ю.Проценко, А.М.Чорноус // ФіХТТ. 2002, (прийнято до друку).
15. І.Protsenko, L.Odnodvoretz, A.Chornous // Металлофиз.нейшие технол. 1998, Т.20, №1, с.36-44.
16. R.Dimmich // Thin Solid Films. 1988, V.158, №1, p.13-24.
17. Л.В.Одноворець, С.І.Проценко, А.М.Чорноус // Вісник СумДУ. 1999, №12-13, с. 18-21.
18. Л.В.Дехтярук, Ю.О.Колісниченко // УФЖ. 2002, Т.42, №9, с.1094-1101.
19. З.Г.Мейскин // Фізика тонких пленок. Москва: "Мир", 1978, Т.VII. с.106-179.
20. F.Khater, M.El-Hiti // Phys.Stat. Sol.(a). 1988, V.108, №1, p.241-249.

21. А.И.Кузьменко, С.В.Петренко, И.Е.Проценко // ВАНТ. 1990, №2(10), с. 87-89.
22. О.Lasyuchenko, L.Odnodvoretz, I.Protsenko // Cryst. Res. Technol. 2000, V.35, №3, p.329-332.
23. К.Уивер. Диффузия в металлических пленках // Физика тонких пленок / Под. Ред. М.Х.Франкомба и Р.У.Гофмана. М.: „Мир”, 1973, Т.6, с. 334-388.
24. Дж. Бэнглин, Дж. Поут. Взаимодиффузия в системах металл-металл // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: „Мир”, 1982, с. 309-360.
25. Дж. Мейер, Дж. Поут. Методы определения профилей концентрации // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: „Мир”, 1982, с. 122-162.
26. Л. Фельдман, Дж. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: 1989, 342 с.
27. И. Каур, В. Густ. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: „Машиностроение”, 1991, 446 с.
28. И.И. Климачев, Т.В. Литвинова, С.И. Сидоренко // Микроэлектроника. 1994, Т.23, вып.2, с. 91-95.
29. С.М. Волошко, И.Н. Макеева, С.И. Сидоренко // Металлофизика. 1993, Т.15, вып.8, с. 61-70.
30. С.М. Волошко, С.И. Сидоренко, И.Н. Макеева // Металлофиз. новейшие технол. 1994, Т.16, №10, с. 61-67.
31. С.М. Волошко. Массоперенос у поверхневих шарах та на межах розділу плоскошарових систем на основі перехідних металів // Автореферат на ... д.ф.-м.н. Київ: ІТП НАНУ, 1998, 29 с.
32. Э.М. Шпилевский, М.Э. Шпилевский // Сборник докладов 12 Международного симпозиума „Тонкие пленки в электронике”. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001, с. 246 - 249.
33. K.M. Chow, W.Y. Ng, L.K. Yeng // Surf. Coat. Technol. 1998, V.99, P.161-170.
34. I.Protsenko, S.Petrenko, L. Odnodvoretz et all. // Cryst. Res. Technol. 1995, V. 30, №8, P. 1077-1081.
35. И.Е. Проценко, С.В. Петренко, А.Н. Черноус и др. // ВАНТ. 1994, №1 (27), с. 88-90.
36. І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, І.О. Шпетний // Науковий вісник Ужгородського університету. 2001, вип.10, с. 199-206.
37. Л.В. Оdnodvoretz, С.И. Проценко, А.И. Салтыкова // Металлофиз. новейшие технол. 1999, Т. 21, №8, с.71-74.
38. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: „Машиностроение”, 1997, Т.2, с.520-524; 112-114.
39. Л.В. Дехтярук, Ю.А. Колесниченко // ФММ. 1993, Т.75, №5, с.21-30.
40. И.Е. Проценко, А.Н. Черноус, О.В. Шовкопляс // ВАНТ. 1998, вып.2,3, с.102-106.

THE FORMATION OF PHASES, DIFFUSION PROCESSES AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF MULTI-LAYERS FILMS COMPOSITION

I.Yu.Protsenko, V.A.Hvorost, A.M.Chornous
Sumy State University, Sumy, Ukraine

The results of theoretical and experimental researches of electroconductivity, thermal coefficient of resistance and coefficient of longitudinal strain sensitivity of one- and multi-layers films on basis of transition d-metals was represented. The question of the interdiffusion and formation of phases in films composition metal/metal was considered.