

ВПЛИВ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК З ПОКРИТТЯМ

*І.Ю. Проценко, проф.; Ю.М. Овчаренко, ст. викл.;
А.М. Черноус, доц.; Т.П. Говорун, пров. фах.*

ВСТУП

У наших попередніх роботах (див., наприклад [1-3]), було показано, що розрахункові на основі співвідношень, приведених в [3,4], та експериментальні значення температурного коефіцієнта опору (ТКО) двошарових та багатошарових плівок збігаються з точністю до 50-70%. Проведений аналіз свідчить про те, що основними факторами, які впливають на відмінність значень ТКО, є процеси взаємної дифузії атомів. Вони зумовлюють зміну коефіцієнтів проходження і розсіювання на міжфазних і міжкристалічних межах, що не суперечить висновкам роботи [5]. Теоретичні розрахунки ТКО одношарових плівок Co, Ni, Cr показують, що зміна коефіцієнта розсіювання на межі зерна на 10% внаслідок дифузії чужорідних атомів призводить до зміни ТКО на 18, 8 і 20% відповідно.

Експериментально визначити, як змінюються параметри електроперенесення та електрофізичні властивості при локалізації в межах зерен атомів іншого типу, можна, провівши дослідження плівок покриттям (металева плівка, на поверхню якої нанесено шар товщиною $d < 10$ нм з металу або напівпровідника). Поряд з цим такі дослідження актуальними з точки зору модифікації властивостей матеріалів мікроелектроніки. Так, згідно з [6], величина параметра розсіювання електронів на межі зерна пов'язана із рівнем внутрішніх шумів тонкоплівкового провідника. Знаючи, як змінюється коефіцієнт розсіювання завдяки дифузії чужорідних атомів, можна досягти максимальної величини відношення сигнал/шум у заданому частотному інтервалі.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для приготування зразків та проведення експериментів було використана стандартна вакуумна установка з тиском газів залишкових атмосфери величиною $p = 10^{-3} - 10^{-4}$ Па. Плівки Ni та Cr одержувалися методами електронно-променевого та термічного випаровування. Вимірювання товщини плівок здійснювалося за допомогою інтерферометра Лінника. Для отримання тонких покриттів (товщиною $d < 10$ нм) попередньо визначалась швидкість випаровування термічного джерела Ge, яка і дозволяла розрахувати для заданого режиму частоти осадження. При дослідженні тензоефекту використовувались прямокутні підкладки із склотекстоліту, шириною 6-7 мм, довжиною 80 мм і товщиною 1 мм. Деформація до 0,03% плівки з підкладкою проводилась на згин за допомогою мікрогвинта, вмонтованого у вакуумну камеру. Електропровідність плівок вивчалась за методикою, описаною у [7]. Методом електронографічних досліджень плівок Ni, Cr та цих плівок покритих тонким шаром Ge, було виявлено таке. Параметр кристалічності решітки плівок ОЦК Cr та ГЦК Ni є дуже близьким до величини, яка відповідає масивним зразкам, що є якісним підтвердженням відсутності в об'ємі зразка домішкових атомів. Покриття з Ge після конденсації перебуває в аморфному стані, але під час відпалювання кристалізується в решітку типу алмазу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Після термостабілізації електричних властивостей плівок Cr та Ni різної товщини протягом трьох циклів при кімнатній температурі вони покривались шаром Ge, після чого знову проводилось відпалювання. Це дало можливість побудувати розмірні залежності ТКО (див. рис. 1), які свідчать про зменшення температурного коефіцієнта опору плівок з покриттям порівняно з плівками Cr та Ni. Така відмінність може бути пов'язана із зміною коефіцієнта дзеркальності зовнішніх поверхонь (ρ) та коефіцієнтів розсіювання (R) або проходження (τ) межі зерна внаслідок дифузії атомів з покриттям по межах зерен.

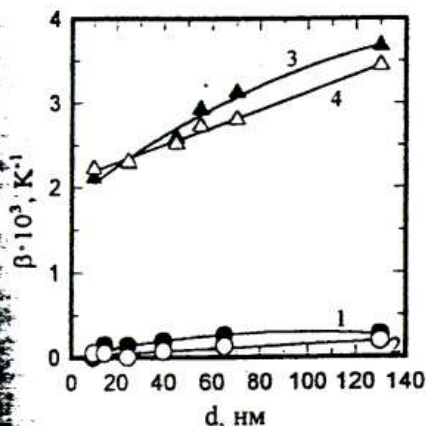


Рисунок 1 - Залежність ТКО β від товщини d для плівок:
1 - Cr; 2 - Ge/Cr; 3 - Ni; 4 - Ge/Ni

Для оцінки зміни зазначених параметрів був проведений їх розрахунок. При цьому були застосовані лінеаризована та ізотропна моделі Тельє, Тоссе і Пішара. Співвідношення та методика обробки залежностей β від d розглядаються нами в роботі [7]. Зазначимо, що тут розрахунки проводились у припущенні про незмінність середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного струму у металевих плівках після нанесення покриття, оскільки немає причини для її помітного збільшення або зменшення (29 нм (Ni) та 124 нм (Cr)).

Одержані результати, наведені в таблиці 1, підтверджують, що зазначені параметри електроперенесення є чутливими до чужорідних атомів. Так, атоми Ge, які локалізуються на межі зерен, частково змінюють дефектну структуру, що зумовлює збільшення її прозорості.

Таблиця 1 - Параметри електроперенесення

Плівки	ρ	τ	R
Ni	0,10	0,78-0,57	0,19-0,35
Ge/Ni	0,14	0,81-0,63	0,17-0,31
Cr	-0	0,61	0,32
Ge/Cr	-0	0,86	0,13

На рисунку 2 показано, як змінюється коефіцієнт поздовжньої тензочутливості γ , плівок Ni та Cr різної товщини від номера деформаційного циклу „навантаження - зняття - навантаження”. Плівкові зразки Ni та Cr деформувались у вакуумі протягом п'яти та чотирьох циклів відповідно. Для всіх плівок без покриття коефіцієнт γ , зменшується із збільшенням номера деформаційного циклу, виходячи на

деяке асимптотичне значення після 3-5 циклів. Отримані результати не суперечать уявленням про тензорезистивний ефект у металевих плівках. Далі зразки покривались тонким шаром Ge, після чого проводились тричотири деформаційні цикли. Наявність покриття здебільшого приводить до збільшення коефіцієнта поздовжньої тензочутливості на п'ятому-шостому циклах. На наступних циклах "навантаження - зняття - навантаження" величина γ_t зменшується, прямує до певного стабільного значення.

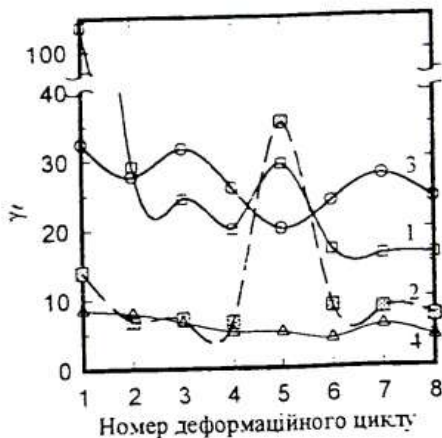


Рисунок 2 - Залежність коефіцієнта поздовжньої тензочутливості γ_t від номера деформаційного циклу: 1, 2 - Cr; 3, 4 - Ni.
Товщина, нм: 45(1, 3), 100(2), 120(4)

На наш погляд, після 1-2-го деформаційних циклів плівки з покриттям відбувається зерномежова дифузія атомів покриття у базову плівку, що спочатку приводить до зменшення коефіцієнта проходження межі зерна носіями електричного струму і, як наслідок, - збільшення коефіцієнта тензочутливості. На наступних деформаційних циклах відбувається заліковування дефектів (пізніше буде зроблено застереження про можливість такого процесу), що тепер збільшує коефіцієнт проходження межі зерна носіями електричного струму і зменшує коефіцієнт γ_t .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Із наведених вище експериментальних результатів випливає, що висока чутливість макроскопічних характеристик металевих плівок та їх мікроскопічних параметрів до чужорідних атомів у вигляді покриття чи адсорбованого шару дозволяє говорити про новий клас матеріалів - металеві плівки з покриттям. Такі матеріали можуть конкурувати з одношаровими плівками, оскільки шляхом нанесення покриття можна модифікувати електричні властивості і тим самим отримувати елементи з необхідними характеристиками.

Одержані нами результати можуть бути пояснені тим, що існує дифузія атомів покриття по межах зерен Ni та Cr у процесі термообробки або деформації, яка приводить до заліковування дефектної структури останніх. Проаналізуємо можливість реалізації такого механізму з точки зору термодинаміки.

Відзначимо, що останнім часом почали розвиватися підходи в рамках статистично-термодинамічної теорії, які розглядають явища переміщення атомів через міжфазні межі. Так, авторами [8] на основі аналізу процесу сегрегації домішок заміщення при їх переході через міжфазну межу SiO/Si з використанням статистично-термодинамічної теорії дефектних кристалів отримане кінетичне рівняння, яке описує сегрегаційний потік

атомів через межу поділу при нерівноважних умовах. Кількість частинок, які в одному напрямку (наприклад, з покриття) перетинають межу поділу, залежить від частоти коливань атомів, відстані між атомами та їх концентрації, ймовірності існування вакансій в базовому шарі та ймовірності успішного перескакування частинки через потенційний бар'єр за одне коливання.

Якщо процес заліковування дефектів на межах зерен атомами покриття відбувається, то згідно з властивостями термодинамічних потенціалів зміна вільної енергії Гельмгольца $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ (ΔE - зміна внутрішньої енергії системи; T - температура; ΔS - зміна ентропії) повинна бути від'ємною і проходити через мінімум при ізотермоізохорному процесі наближення системи до стану рівноваги. Дійсно, у півці з покриттям, яка відпалюється при певній температурі, згідно з експериментальними даними відбуваються процеси дифузії атомів покриття по межах зерен в об'єм базової півки, що, безперечно, приводить до збільшення ентропії S системи та зменшення вільної енергії F внаслідок наближення зразка до стану термодинамічної рівноваги. Можна очікувати, що при деформації півки також буде відбуватися дифузія атомів покриття за рахунок зменшення висоти потенціальних бар'єрів. Залежно від величини деформації термодинамічна рівновага може настати або після завершення дифузійних процесів, або ж пізніше, коли атоми покриття, які брали участь у дифузії, частково залікують дефектну структуру меж зерен базової півки. У своїх міркуваннях припустимо, що заліковування дефектів відбувається і на основі цього з'ясуємо умови, за яких це можливо. Знайдемо зміну вільної енергії F системи покриття/півка внаслідок дифузійних процесів та процесів заліковування дефектів. Будемо вважати, що базова півка має розмір кристалітів такий, щоб виконувалась умова моноблоковості, а площа поверхні півки є значно меншою за площу меж зерен, що дає право знехтувати кількістю дефектів на поверхні півки порівняно з кількістю дефектів на межах зерен. Схема структури такої півки зразу після конденсації покриття подана на рис. 3а.

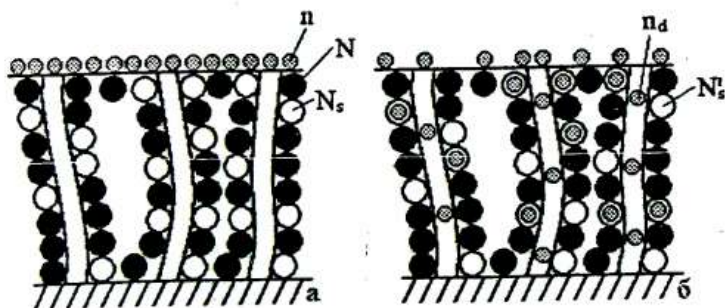


Рисунок 3 - Механізм заліковування дефектів у півках:
 а - структура півки відразу після конденсації покриття;
 б - структура півки після закінчення дифузійних процесів та процесів заліковування дефектів

Нехай n - кількість атомів покриття; N - кількість атомів базової півки, які формують межі зерен; N_s - рівноважна кількість вакансій на межі зерен.

Згідно з означенням статистична ентропія визначається співвідношенням

$$S = k \ln W,$$

де k - стала Больцмана; W - термодинамічна ймовірність (кількість мікростанів, які визначають макростан системи).

Тоді ентропія системи до початку процесів дифузії та заліковування дефектів

$$S_1 = k \ln \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!},$$

а вільна енергія

$$F_1 = E_1 - kT \ln \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!},$$

де E_1 - внутрішня енергія плівки до початку процесів дифузії та заліковування дефектів.

Після дифузії атомів покриття та заліковування дефектів у процесі деформації або відпалювання (рис. 36) вільна енергія буде визначатись за співвідношенням

$$F_2 = E_2 - kT \ln \frac{N! n_d!}{(N - N_2)! (n_d - N_2 + N_2)! (N_2 - N_2)!},$$

де E_2 - внутрішня енергія плівки після завершення процесів дифузії та заліковування дефектів; N_2 - кількість дефектів, яка залишилась після заліковування; n_d - кількість атомів покриття, які взяли участь у дифузії (може бути розрахована на основі співвідношення, отриманого у роботі [8]).

Таким чином,

$$\Delta F = F_2 - F_1 = -\varepsilon (N_2 - N_1) - kT \ln \frac{(N - N_2)! N_2! n_d!}{(N - N_1)! (n_d - N_2 + N_2)! (N_2 - N_1)!},$$

де ε - енергія заліковування одного дефекту (знак „-“ означає, що при заліковуванні дефекту енергія виділяється).

Якщо врахувати той факт, що $n \ll N$, можлива ситуація, коли практично всі атоми покриття будуть брати участь у дифузійних процесах та заліковуванні дефектів. З огляду на це

$$n_d = n = N_2 - N_1,$$

$$\Delta F = -\varepsilon (N_2 - N_1) - kT \ln \frac{(N - N_2)! N_2!}{(N - N_1)! N_1!}.$$

Скориставшись наближеною формулою Стирлінга

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

(або $\ln n! = n \ln n - n$, оскільки $n \ln n \gg \frac{1}{2} \ln 2\pi n$),

після математичних перетворень одержуємо

$$\Delta F = -\varepsilon (N_2 - N_1) - kT \left[\begin{aligned} &(N - N_2) \ln (N - N_2) + N_2 \ln N_2 - \\ &-(N - N_1) \ln (N - N_1) - N_1 - N_1 \ln N_1 + N_1 \end{aligned} \right].$$

Рівноважну концентрацію дефектів N_1 знаходимо з умови $\frac{\partial \Delta F}{\partial N_1} = 0$,

$$\text{тобто } \frac{\partial \Delta F}{\partial N_i} = \varepsilon - kT \left[\ln(N - N_i) + 1 - 1 - \ln N_i - 1 \right] \approx \varepsilon - kT \ln \frac{N - N_i}{N_i} = 0$$

[де враховано, що $\ln(N - N_i) \gg 1$ та $\ln N_i \gg 1$].

Оскільки $N \gg N_i$, одержуємо остаточне співвідношення

$$N_i = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (1)$$

Аналогічним методом можна знайти рівноважну концентрацію дефектів N_i :

$$N_i = N e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2)$$

де E — енергія утворення дефекту.

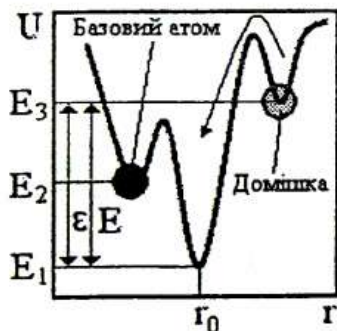


Рисунок 4 — Якісна залежність потенціальної енергії U атомів базової плівки та домішки залежно від відстані Γ до бездефектного положення Γ_0

Якщо заліковування дефектів відбувається, то $N_i < N_i$, а це можливо лише за умови, коли енергія заліковування дефекту чужорідним атомом більша за енергію утворення дефекту атомом базової плівки, тобто $\varepsilon > E$.

Рисунок 4 наочно ілюструє цю умову, а саме: атом покриття, який продифундував на межі зерна до місця знаходження дефекту, буде знаходитись на певному дефектному енергетичному рівні E_3 . Якщо цей рівень знаходиться вище дефектного рівня E_2 атома базової плівки, то при достатній енергії активації заліковування дефектів процес заліковування може мати місце.

Одержані нами експериментальні результати та запропонована дифузійна модель впливу тонкого напівпровідникового покриття Ge на чутливість плівок Cr та Ni узгоджуються з теоретичними розрахунками, поданими у роботі [5], в якій показано, що коефіцієнт проходження меж зерен носіями електричного струму резонансно залежить від параметрів, що характеризують саму межу та її оточення, а наявність домішкових атомів може не тільки погіршити, але й покращити електрофізичні властивості плівок.

ВИСНОВОК

Експериментально показано, що нанесення покриття з Ge товщиною менше 10 нм на металеві плівки Cr та Ni приводить до зменшення електропровідності та коефіцієнта позадозв'язної тензочутливості. У рамках термодинамічного підходу проаналізовано питання про заліковування дефектів на межах зерен атомами покриття внаслідок

дифузії. Показано, що дифузія атомів покриття у базову плівку приводить до збільшення прозорості меж зерен для носіїв електричного струму.

SUMMARY

The electroconductivity and tensosensitivity Cr and Ni films with thin overlayer Ge has been researched. The thermal coefficient of resistance and coefficient of longitudinal strain sensitivity increase after condensation overlayer. This result is related to the processes of diffusion of Ge atoms on boundaries of Ni and Cr grains with the further heating of defects. This conducts to the increase of coefficient of passing boundaries of grains by electric current carrier.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Овчаренко Ю.М., Проценко С.І., Черноус А.М., Шовкопляс О.В. Особливості розмірного ефекту в електропровідності двошарових плівок з відмінним температурним коефіцієнтом опору// Вісник СумДУ.- 1997.- №1(7).- С.95-99.
2. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Шпетний І.О. Електрофізичні властивості двошарових плівок на основі Co, Cr, Ni в умовах взаємної дифузії атомів// Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.- 2001.- №10.- С.199-206.
3. Protsenko I., Odnodvoretz L., Chornous A., Electroconductivity and tensosensitivity of multilayer films// Металлофиз. новейшие технол.- 1998.- Т.20, №1.- С.36-44.
4. Dimmich R. Electrical conductance and temperature coefficient of double-layer films// Thin Solid Films.- 1988.- V.158, №1.- P.13-24.
5. Брагинский Л.С., Романов Д.А. Структурный резонанс прохождения электроном межкристаллической границы// ФТТ.- 1995.- Т.37, №7.- С.2122-2126.
6. Маргулис В.А., Гайдук Е.А., Смолянов Н.А. Автокорреляционная функция и спектральная плотность равновесных токовых флуктуаций в поликристаллических металлических плёнках// Сборник докладов 12-го Международного симпозиума "Тонкие плёнки в электротехнике".- Харьков: МСПЭ-12.- 2001.- С.33-37.
7. Овчаренко Ю.М., Опанасюк Н.М., Проценко І.Ю., Шовкопляс О.В. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірного ефектів// УФЖ.- 1997.- Т.42, №7.- С.826-830.
8. Афония Н.Н. Анализ сегрегации примесей замещения на межфазной границе диоксид кремния-кремний// Конденсированные среды и межфазные границы.- 1999.- Т.1, №3.- С.241-244.

Надійшла до редколегії 12 лютого 2002р.

УДК 543.51

СПОСТЕРЕЖЕННЯ АТОМНИХ КЛАСТЕРІВ МЕТОДОМ ВТОРИННОЇ ІОННОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

С.І. Проценко, асп.; В.В. Токмань, інж.; І.О. Шпетний, асп.;
Н.І. Шумакова, с.н.с.

ВСТУП

Дослідження фізичних властивостей, з'ясування механізмів взаємодії у малих атомних агрегаціях (кластерах) є надзвичайно актуальною проблемою, оскільки фундаментальні явища в конденсованих середовищах починають виявлятися при колективній взаємодії певної мінімальної кількості атомів. Таким чином, вивчаючи різні властивості, особливо електронні, можна дати відповідь на запитання: з якого розміру кластер можна вважати масивним зразком? Основну інформацію про властивості кластерів на даний час отримують методами квантової хімії [1,2]. При вивченні електронних властивостей кластерів їх розглядають [1] як велику молекулу. Для отримання енергетичних характеристик

розв'язують стаціонарне рівняння Шредингера у наближенні нерухомих ядер. Оскільки результати розрахунків залежать від вибору виду гамільтоніана і молекулярних орбіталей, то було запропоновано ряд методів розв'язування даної задачі. Зокрема, це самоузгоджений метод Хатрі-Фока, методи Хюккеля, метод Слетера і Джонса (т.з. X_α -метод) та деякі інші (див., наприклад [3]).

Згідно з [1], X_α -метод надзвичайно успішно був застосований до різних металевих кластерів Me_n , де $Me=Li, Be, Ni, Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Pt, Nb, Mo, W, Ta$ та ін., а n для різних Me змінювалося від 2 до 13. Було отримано, що уже шестиатомні кластери мають елементи електронної структури масивного металу, причому стабільність кластерів зростає при переході від лінійних до плоских та від плоских до об'ємних конфігурацій атомів.

Як буде показано нижче, будова кластерів значною мірою визначається так званими ізотопними ефектами. Довгий час вважалося [4], що термодинамічні, дифузійні, кінетичні ізотопні ефекти обумовлені різною масою ізотопів (це ядерно-масова селективність [2]). Причини інших ізотопних ефектів було проаналізовано у монографії [5]. Зокрема, відхилення ізотопних відношень від природної розповсюдженості елементів відбувається з декількох причин: фракціонування ізотопів у зразку до аналізу (мова йде про різні величини коефіцієнтів самодифузії чи дифузії ізотопів); у процесі розпилення матеріалу та іонізації ізотопів (мається на увазі дещо різна теплота випарування та іонізації); збігу ліній мас-спектра із дуже близькими масами; інструментальних спотворень ізотопних відношень; нелінійної дискримінації ліній від ізотопів великих мас. Поряд з цим у ряді експериментальних ситуацій виявляє себе ядерно-спінова селективність, або магнітний ізотопний ефект [2]. Вона виявляється залежно від швидкості хімічної реакції спіну, магнітного моменту та орієнтації ядра реагентних частинок. Згідно з [2], хімічні реакції селективні за електронним спіном (продукт реакції повинен мати спин, що дорівнює повному спіну реагентів). Дана спінова заборона може бути знята за рахунок магнітної взаємодії. Хоча вона мала енергію, але може переключити хімічну реакцію із спинзабороненого на спиндозволений канал. У цьому полягає суть магнітного ізотопного ефекту (MIE). Роль магнітної взаємодії на прикладі мезоскопічного кластера V_{15} вивчалась у роботі [6].

Мета даної роботи полягає у вивченні методом мас-спектрометричних досліджень плівкових матеріалів можливості утворення кластерів типу $Me_1 \cdot Me_2$, $(Me_1 \cdot Me_2)_n$, Me_n , MeO і Me_nO_m (n і m - число атомів) і визначенні ролі MIE у цьому процесі.

1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИБІР ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Плівкові зразки $Ti/Co/P$ (P -підкладка), на основі Cu, Cr і Sc та $Co/Cu/P$ отримувалися у технологічному вакуумі $\sim 10^{-3}+10^{-4}$ Па (установка ВУП 5М), а $Cr/Ni/P$, $Cr/Ni(\infty)$ і $Ni/Cr(\infty)$ (символ " ∞ " означає окиснений зразок) - у вакуумі $\sim 10^{-4}+10^{-5}$ Па (лабораторна установка на основі магніторозрядного насоса НМДО - 160 [7]). Покриття Cr і Ni на Cr . 3 (Cr/Fe) отримувалися методами вакуумної конденсації або електрохімічного осадження [8]. Їх опромінення здійснювалося пучком протонів з енергією 1,2 МеВ.

Мас-спектрометричні дослідження методом ВМС здійснювалися на приладі МС 7201М.

Деталі експериментальної процедури описані детально в роботах [7,8,9].