

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА
ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПЛІВОК ТИТАНУ****В.А. Соломаха, А.М. Черноус***Сумський державний університет, вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007**e-mai: protsenko@aph.sumdu.edu.ua*

У роботі досліджено фазовий склад, кристалічну структуру та електрофізичні властивості плівок титану після термообробки до 920 К. Показано, що на температурній залежності питомого опору мають місце особливості, пов'язані із процесами окислення у плівкових зразках, а температура окислення плівок є розмірно-залежною.

ВСТУП

Розвиток сучасних технологій мікроприладобудування не можна уявити без інтенсивного використання наноструктур та наноконпозицій. В останньому випадку це обумовлює великий інтерес до вивчення твердофазних реакцій та дифузійних процесів в таких структурах, оскільки саме вони є одним з основних факторів, що впливає на інтенсивність відмов, які виникають під час експлуатації мікроелектронних приладів і впливають на їх надійність [1-3]. Крім цього використання тонкоплівкових систем перспективне з точки зору можливості твердофазного синтезу нових матеріалів, таких як інтерметаліди та сполуки з новими властивостями [4]. Вибір для дослідження тонких плівок Ti обумовлено наступними чинниками. По-перше, вони широко використовуються у сучасних технологіях мікроелектроніки як адгезивний чи захисний шар для мідних провідників [1-3]. Титан має відносно високу адгезію за рахунок того, що легко формує хімічні сполуки з матеріалами сусідніми шарів і оксиди. По-друге, не зважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню тих чи інших властивостей тонких плівок Ti [5-11], деякі важливі аспекти фазоутворення під час їх термообробки та розмірні ефекти в електрофізичних властивостях висвітлені не в повному обсязі. Інформація про це значно спростила б розуміння процесів, що протікають у багатшарових системах, одним з компонентів яких є Ti. Дана робота присвячена вивченню електрофізичних властивостей плівок Ti в умовах хімічної взаємодії з газами залишкової атмосфери.

1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівкові зразки було отримано методом електронно-променевого випаровування матеріалу у вакуумі 10^{-4} - 10^{-5} Па зі швидкістю $\cong 1$ нм/с. Перед конденсацією плівки проводилось попереднє розпилення титану на заслінку для підвищення ступеню вакууму. Для дослідження електрофізичних властивостей як підкладки використовувалися поліровані пластини полікору ВК-100, на які попередньо було напилено контактні площадки у вигляді двошарової системи Cu/Cr/П (П – підкладка). При цьому шар хрому товщиною $d \cong 50$ нм забезпечував адгезію з підкладкою, а верхній шар міді ($\cong 200$ нм) – низький опір контакту. До контактних майданчиків підводилися притискні зонди з ніхрому. Для досліджень фазового складу зразків одночасно отримували також плівки на підкладках з (100) NaCl, вкритих тонким шаром вуглецю.

Відпалювання плівок проводилось в температурному інтервалі $T = 300-920$ К протягом двох-трьох циклів за схемою „нагрівання охолодження” у вакуумі 10^{-4} Па. Вимірювання опору під час

термообробки здійснювалось цифровим вольтметром В7-23. Значення температури визначалося за допомогою хромель-алюмелевої термопари.

Фазовий склад та кристалічна структура вивчалась методами електроннографії та просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125 К). Для цього препаровані плівкові зразки на мідній сітці відпалювалися у вакуумній камері з витримкою при певних фіксованих температурах протягом 5 хвилин та наступним охолодженням до кімнатної температури. Розшифровка електроннограм проводилась за методикою, описаною у [12].

2 ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Як відомо з досить великої кількості літературних даних про фазоутворення в тонких плівках титану [5-11], конденсати цього металу представляють собою сильний гетер і активно взаємодіють з парами води, киснем та іншими газами залишкової атмосфери. При цьому автори вказаних робіт відзначають великий вплив параметрів отримання плівок на їх фазовий склад та кристалічну структуру.

Типові експериментальні результати ілюструють рисунки 1 і 2, а у таблиці 1 наведено дані розшифровки електроннограм від плівок після відпалювання до різних температур.

Таблиця 1 – Фазовий склад плівки Ti товщиною 50 нм при різних температурах відпалювання

Температура відпалювання, К												Фаза	d_0 , нм [13,14]
Невідп.	450		600		700		800		900				
d , нм	hkl	d , нм	hkl	d , нм	hkl	d , нм	hkl	d , нм	hkl	d , нм	hkl		
										0,322	110	TiO ₂	0,324
0,255	100	0,255	100	0,256	100	0,255	100	0,256	100	0,252	100	ГЦП-Ti	0,256
											101	TiO ₂	0,249
										0,245	111	ГЦК-TiO	0,245
0,233	002	0,233	002	0,235	002	0,236	002					ГЦП-Ti	0,234
0,223	101	0,223	101	0,224	101	0,225	101	0,226	101			ГЦП-Ti	0,223
						0,210	200	0,210	200	0,213	200	ГЦК-TiO	0,212
										0,202	210	TiO ₂	0,205
0,173	102	0,173	102	0,173	102	0,173	102	0,176	102			ГЦП-Ti	0,172
										0,167	211	TiO ₂	0,169
0,147	110	0,147	110	0,147	110	0,147	110	0,148	110			ГЦП-Ti	0,147
										0,141	310	TiO ₂	0,145
0,134	103	0,134	103	0,134	103			0,137	103			ГЦП-Ti	0,133
0,128	200	0,128	200							0,128	200	ГЦП-Ti	0,128

d , d_0 – міжплосинні відстані для плівкових і масивних зразків відповідно

У невідпаленому стані зразки мають фазовий склад, який відповідає дрібнодисперсному ГЦП-Ti. Середній розмір зерен при цьому становить $\approx 5-10$ нм. Відпалювання до температур $T_e=600$ К не призводить до суттєвої зміни фазового складу. При підвищенні температури термообробки на електроннограмах можна спостерігати появу кілець від оксидної фази TiO зі слабкою інтенсивністю. Після досягнення $T_e=800$ К інтенсивність цих кілець збільшується, що свідчить про зростання кількості TiO у плівці. На електронно-мікроскопічних знімках (рис.2) можна спостерігати темні кристали оксиду розміром приблизно 15 нм. При цьому середній розмір зерна ГЦП-Ti становить 15-20 нм. Підвищення температури відпалювання до $T_e=900$ К призводить до появи вищих оксидів титану. Подібні результати було отримано і авторами роботи [5]. Отже, можна зробити висновок про те, що термообробка

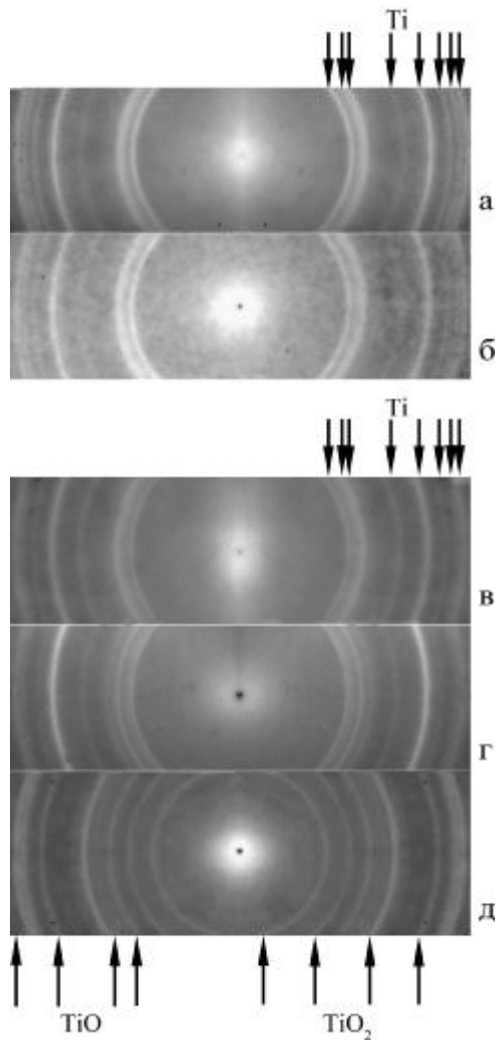


Рисунок 1 – Електронограми від плівкового зразка Ti товщиною 50 нм. Температури відпалювання, K : 300 (а), 450(б), 700(в), 800 (г), 900 (д)

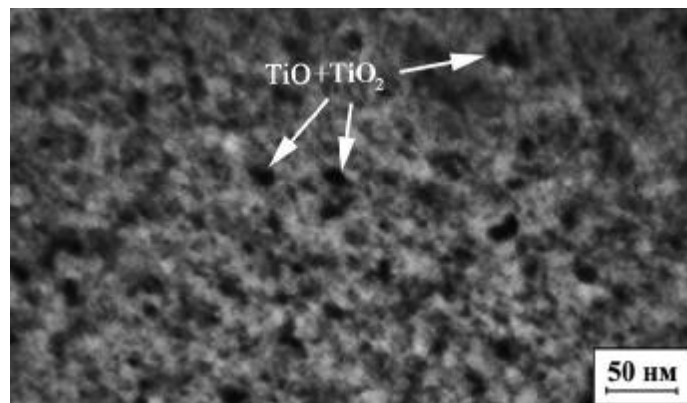


Рисунок 2 – Кристалічна структура плівки Ti $d=50$ нм після термообробки до температури $T_0=800$ K

плівки титану в умовах взаємодії з залишковою атмосферою призводить до таких фазових перетворень:



3 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Розглянемо результати з електрофізичних властивостей тонких плівки титану під впливом термообробки. Розмістивши отримані залежності питомого опору від температури $\rho(T)$ у порядку зростання товщини зразка (рис.3) можна відмітити наступне. Під час першого циклу відпалювання на кривій $\rho(T)$ спостерігається максимум (рис. 3 а-в), величина якого $\Delta\rho$ зменшується зі збільшенням товщини плівки і зникає при $d > 60$ нм. З аналізу даних про температуру T_{max} , при якій спостерігається максимум на залежності $\rho(T)$ для зразків різної товщини (табл. 2), витікає, що вона також є розмірно залежною.

Таблиця 2 – Розмірна залежність T_{max} на кривій $\rho(T)$

Товщина плівки, нм	Температура максимуму, К
45	620
54	680
55	685
60	810
70	-
150	-

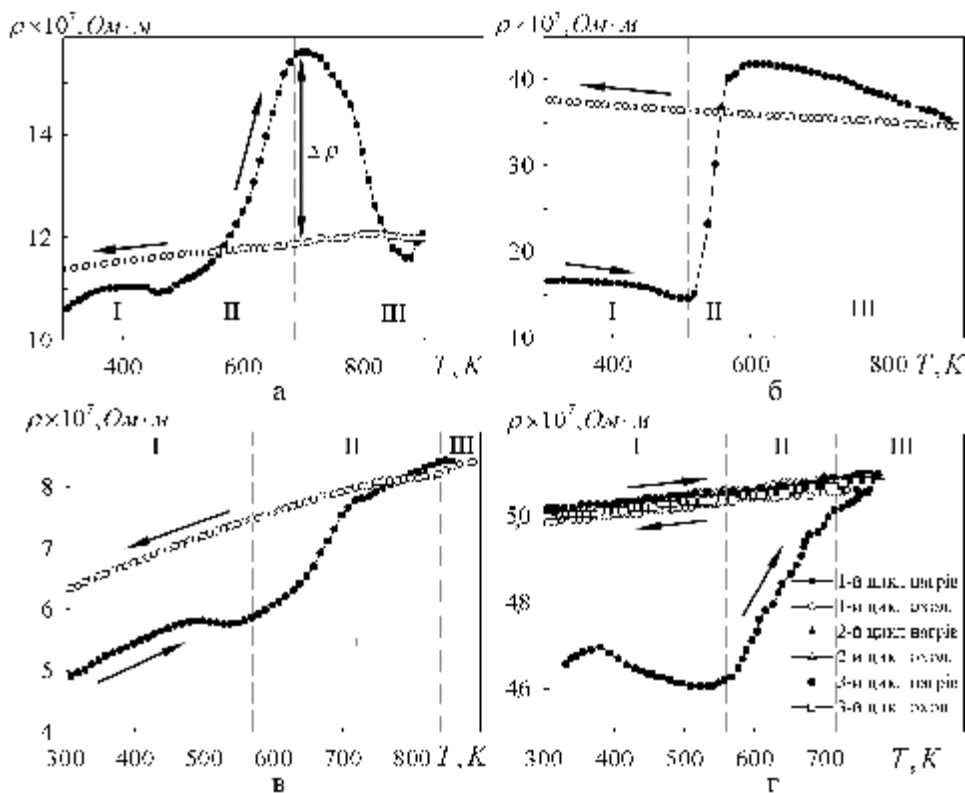


Рисунок 3 – Температурна залежність питомого опору плівки Ti. Товщини, нм: а – 45, б – 55, в – 60, г – 70

На рис.3, г наведено температурну залежність питомого опору для зразка товщиною $d=70$ нм. На кривій $\rho(T)$ протягом першого циклу відпалювання можна виділити три ділянки. На першій з них, що лежить у діапазоні 300-560 К спостерігається спочатку характерне для металів деяке збільшення питомого опору з температурою, а потім різке його зменшення, яке може бути пояснене процесами заліковування дефектів кристалічної структури зразка, що призводить до зменшення питомого опору плівки. Це припущення підтверджується даними роботи [9], в якій вказано, що процес заліковування дефектів в плівках Ti відбувається саме в цьому діапазоні температур. На другій ділянці (560-710 К) спостерігається різке зростання опору зразка з температурою, що може бути пояснено окислювальними процесами в плівці, а саме, як свідчать дані електронографії, – утворення TiO.

Під час наступного охолодження можна спостерігати майже лінійне зменшення питомого опору, характерне для плівок металів. Це додатково вказує на те, що окислення плівки було лише частковим. На наступних циклах термообробки залежність $\rho(T)$ має лінійний характер, а отримані криві майже співпадають з кривою охолодження для першого циклу (рис. 3,г). Це свідчить про майже повну стабілізацію електрофізичних властивостей плівки та про відсутність у ній подальших фазових перетворень під час першого циклу відпалювання до температури 800 К. Подібна картина спостерігалась і для інших товщин, тому надалі будемо розглядати лише характерні криві протягом першого циклу відпалювання.

На рис.3,в наведено температурну залежність опору для плівки титану товщиною $d=60$ нм. Порівнюючи її вигляд з попередньо розглянутою, необхідно відмітити наступне. Залежність $\rho(T)$ для нагрівання під час першого циклу термообробки має подібний характер, проте третя ділянка залежності більш виражена, що можна пояснити меншою товщиною плівки і, як наслідок, більшим впливом процесів окислення на її електрофізичні властивості. При цьому зворотній хід кривої, як і в попередньому випадку, має металевий характер.

Для плівок ще меншої товщини аналіз типових залежностей (рис.3,а,б) вказує на наступне. Перш за все, необхідно відмітити відносно високе значення питомого опору плівки одразу після конденсації. Причиною цього є часткове окислення плівки під час її одержання в результаті взаємодії з газами залишкової атмосфери, про що свідчать результати електронографічних досліджень. Звертає на себе увагу значне відносне збільшення питомого опору на другій ділянці, що можна пояснити дією двох факторів: зворотною дифузією атомів водню з кристалітів оксидів; утворенням дефектних типів TiO з вакансіями по атомам Ti та O. Наступне після T_{max} зменшення опору можна пояснити «анігіляцією» вказаних дефектних типів TiO і переходом до «нормального» оксиду TiO з частково металевим характером провідності.

На основі експериментальних результатів про температурну залежність опору нами було встановлено, що температура окислення T_{II} є розмірно залежною величиною. На рис. 4,а наведено експериментальні залежності температури початку фазового переходу ГЦП-Ti→TiO, які можна перебудувати у вигляді (рис. 4,б):

$$T_n = T_{n\infty} - \frac{a}{d},$$

де $T_{n\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} T_n$; a – стала, яка відповідає тангенсу кута нахилу залежності

T_n від d^{-1} . Виходячи з залежності T_n від d^{-1} (рис.5,б), було отримано наступні результати $T_{n\infty}=645$ К і $a = 1,4 \cdot 10^3$ К·нм.

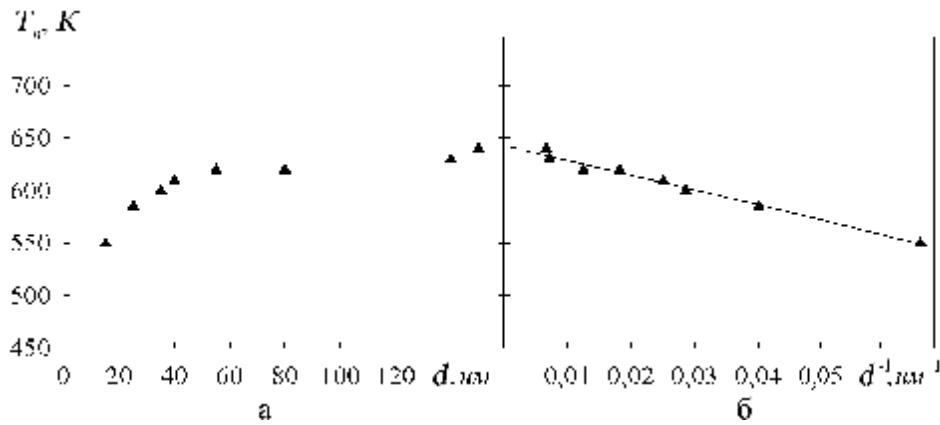


Рисунок 4 – Залежність температури початку хімічного переходу $Ti \rightarrow TiO + TiO_2$ від d (а) та d^{-1} (б)

На рис. 5 наведено залежності опору та ТКО від товщини для двох серій плівок, одну з яких було отримано у вакуумі 10^{-4} Па, іншу – у вакуумі 10^{-5} Па. Як видно з рис. 5, а значення питомого опору плівок обох серій зменшується з ростом товщини виходячи на насичення $\rho_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho$. При цьому залежність для ГЦП-Ti+TiO проходить вище. При перебудові отриманих залежностей $\rho(d)$ в координатах $\rho(d^{-1})$ (рис. 5, б), було отримано наступні результати: $\rho_{\infty}(\text{ГЦП-Ti}) = 7,0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, $\rho_{\infty}(\text{ГЦП-Ti+TiO}) = 7,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м

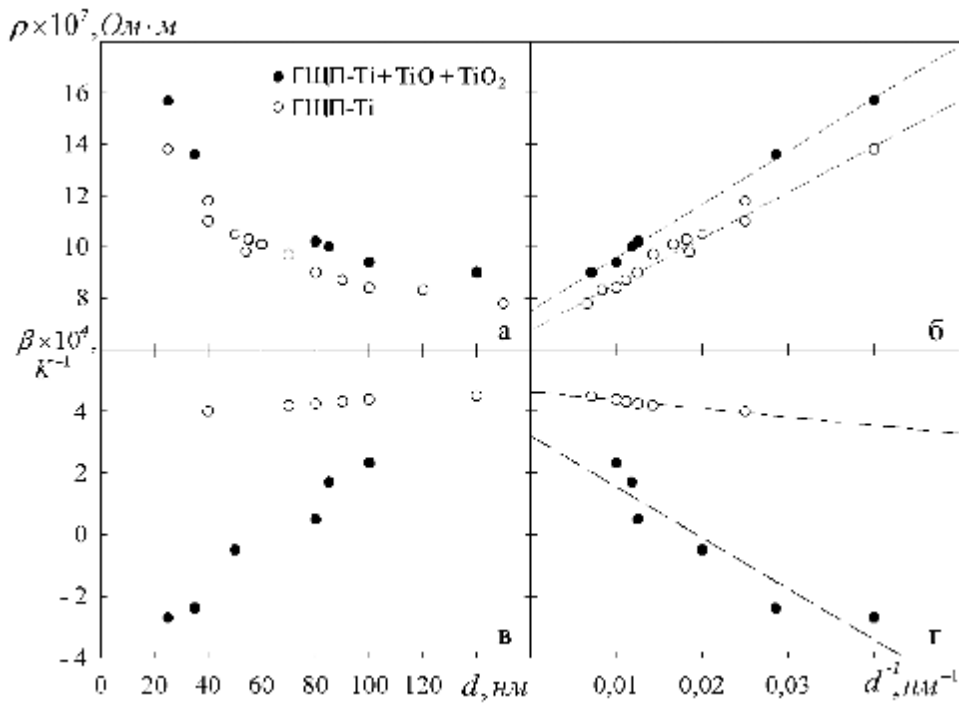


Рисунок 5 – Розмірні залежності питомого опору, та ТКО в координатах $\rho - d$ (а), $\rho - d^{-1}$ (б), $\beta - d$ (в) і $\beta - d^{-1}$ (г)

Для порівняння значення питомого опору для масивного титану становить $\rho_0=4,4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м [14]. Така різниця пов'язана як з проявом дії внутрішнього розмірного ефекту за рахунок розсіювання носіїв заряду на межах зерен, так і з впливом домішкових фаз.

Як видно з даних, наведених на рис.5, в, величина температурного коефіцієнту опору (ТКО) монотонно збільшується з ростом товщини. Проте у випадку чистого ГЦП-Ті його значення змінюється дуже слабо і є лише додатнім. У випадку ж ГЦП-Ті + ТіО при товщині плівки < 60 нм спостерігається від'ємне значення β . Це може бути пояснено збільшенням відносної концентрації оксиду з від'ємним значенням ТКО в плівці при зменшенні її товщини. Перебудова залежностей $\beta(d)$ в координатах $\beta(d^{-1})$ дає можливість визначити $\beta_\infty = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta$, яке становить:

$\beta_\infty(\text{ГЦП-Ті})=4,7 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $\beta_\infty(\text{ГЦП-Ті+ТіО})=3,3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ (для масивного титану $\beta_0=30 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [14]). Порівнюючи відповідні величини ρ , β , ρ_∞ , β_∞ , ρ_0 і β_0 між собою, можна зробити висновок, що ТКО є більш чутливим до процесів оксидування, ніж питомий опір.

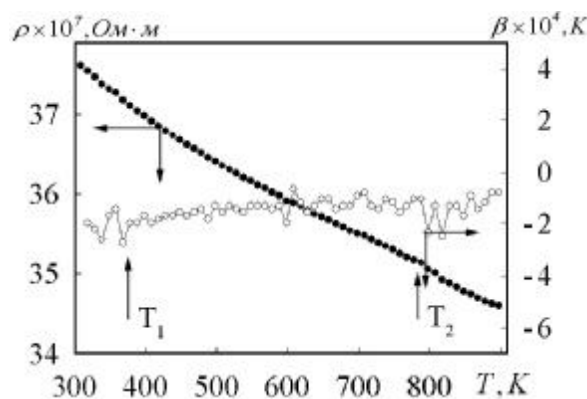


Рисунок 6 – Температурні залежності питомого опору та ТКО для плівки Ті товщиною 45 нм

Питання про температурну залежність ТКО та ρ термостабілізованих плівок ГЦП-Ті проаналізовано у роботі [6]. Ми зупинимось лише на залежності для плівок, для яких ТКО менше нуля. З аналізу даних, представлених на рис. 6, можна зробити наступні висновки. Залежність $\rho(T)$ має монотонний характер, але у точках T_1 та T_2 змінює тангенс кута нахилу. Ці точки зміни куткового коефіцієнту обумовлюють немонотонність на залежності $\beta(T)$.

Таким чином, хід температурних залежностей електрофізичних властивостей частково окислених тонких плівок Ті з $\beta < 0$, обумовлений особливістю зонної структури оксидних фаз Ті.

ВИСНОВКИ

Результати електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень тонких плівок титану після термообробки в умовах взаємодії з газами залишкової атмосфери вказують на наступні фазові перетворення: ГЦП-Ті→ГЦП-Ті+ТіО→ГЦП-Ті+ТіО+ТіО₂.

Товщина плівок титану, ступінь вакууму при їх отриманні і термообробці, впливають на формування фазового складу. При цьому температура окислення має явно виражену розмірну залежність.

Автори виражають глибоку вдячність професору Проценку І.Ю. за обговорення результатів роботи.

Робота виконана у рамках держбюджетної теми №0106U001942 Міністерства освіти та науки України.

SUMMARY

CORRELATION BETWEEN ELECTROPHYSICAL PROPERTIES AND PHASE COMPOSITION OF TITANIUM THIN FILMS

V. Solomakha, A. Chornous

Sumy State University, R.-Korsakov str, 2, Sumy, 40007

protsenko@aph.sumdu.edu.ua

The phase composition, crystal structure and electrophysical properties of films of the Ti after annealing to 920 K are investigated. It is shown, that on temperature dependence of resistivity the features related to processes of an oxidation in thin film samples are represented, and the oxidation temperature is dimensional dependent.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Panjan, B. Navinsek, A. Zabkar et al. TiSi₂ formation during annealing of sputtered Ti, Ti/TiN and TiN_x thin films // Vacuum. – 1990. – V.40. – P. 169-171.
2. M.Y. Kwak, D.H. Shin, T.W. Kang, et al. Characteristics of TiN barrier layer against Cu diffusion // Thin Solid Films. – 1999. – V.339. – P.290-293.
3. Lanford W.A. Alloying of copper for use in microelectronic metallization // Mater. Chem. and Phys. – 1995. – V.41. – P.192-198.
4. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. проф. М.Т.Гладких. – Харьков: ХНУ, 2004. – 276 с.
5. І.Ю. Проценко, О.В. Шовкопляс, Ю.М. Овчаренко та ін. Електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок Cr, Cu, Ni та Ti // ЖФД. – 1998. – Т.2, №1. – С.105-108.
6. В.Б. Лобода, І.Е. Проценко, М.Д. Смолин и др. Исследование размерных и температурных эффектов в тонких пленках переходных металлов // УФЖ. – 1985. – Т.30, №3. – С.435-440.
7. З.З. Зыман, В.Н. Глушко. Получение и структура пленок TiO_x (1,3<X≤1,6) // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – №5. – С. 110-113.
8. І.Ю. Проценко, В.В. Токмань, А.М. Черноус, та ін. Фазоутворення та структурні зміни в двошарових плівкових системах Ti/Co і Ni/(Ti, V, Co, Cr) у процесі ізохронного відпалу // Металлофіз. новітні технології. – 2003. – Т.25, № 3. – С.319-331.
9. С.І. Сидоренко, К.Н. Ту, Ю.А. Макогон и др. Исследование твердофазных реакций в пленочной системе (200нм)Ni/(200нм)Ti на монокристаллическом кремнии (001) // Металлофіз. новітні технології. – 2005. – Т.27, №4. – С.457-467
10. S. Malinov, W. Sha, Voon C.S. In situ high temperature microscopy study of the surface oxidation and phase transformations in titanium alloys // J. of Microscopy. – 2002. – V. 207. – P. 163-168.
11. О.В. Шовкопляс, А.М. Черноус, О.Б. Ласюченко, та ін. Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок титану // Труды Украинского вакуумного общества. – Харьков: УВО, 1997. – Т.3 – С.533-536.
12. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: Навчальний посібник. – Суми: Видавництво СумДУ, 2007. – 264 с.
13. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под. ред. В.Г. Самсонова. – Київ: Наукова думка, 1965. – 870с.
14. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов: Справочник. – Київ: Наукова думка, 1987. – 581 с.
15. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. – Москва: Мир, 1971. –Т.2.–464 с.

Соломаха В.А., асистент кафедри прикладної фізики;

Черноус А.М., доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри прикладної фізики

Надійшла до редакції 28 березня 2008 р.