

## СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК МОЛІБДЕНУ

**І.П. Бурик, Є.А.Білинський, Л.В. Одноворець**

*Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007*

*Наведені результати дослідження структурно-фазового стану та електрофізичних властивостей (питомий опір, температурний коефіцієнт опору, коефіцієнт поздовжньої тензочутливості) нанокристалічних плівок молібдену, отриманих у технологічному вакуумі. На основі електронно-мікроскопічних досліджень відмічено активну взаємодію молібдену з вуглецевими компонентами мінеральних масел та зроблено висновок про утворення карбідів молібдену в плівках, отриманих при швидкостях конденсації  $\omega < 0,8$  нм/с і відпалених у вакуумі.*

### ВСТУП

Нанокристалічні (НК) тонкоплівкові матеріали становлять значний інтерес з точки зору не тільки подальшого розвитку сучасного приладобудування та сенсорної техніки, а й для більш глибокого розуміння фундаментальних проблем матеріалознавства. Поєднання в них особливостей колективної та індивідуальної поведінки зерен обумовлює ряд властивостей, які не характерні ні для масивних зразків (дроти, стрічки, пластини та ін.), ні для субмікроскопічних (СМК) плівок. Поряд з цим вагомих прояв розмірних ефектів [1] суттєво покращує тензочутливість плівкових матеріалів [2]. Слід зазначити, що досить складним завданням залишається вивчення механічних властивостей плівок [3], оскільки відразу після конденсації, внаслідок дії термічних та структурних макронапружень, вони знаходяться у напружено-деформованому стані. Залежно від властивостей матеріалу підкладки та плівки на зразок можуть діяти сили стискування або розтягу. Незважаючи на те, що вивченню тензочутливості плівкових матеріалів присвячена велика кількість робіт [4,5], деякі проблеми залишаються невирішеними, оскільки спостерігається певна неузгодженість результатів різних авторів. У поданій роботі наведені результати досліджень мікроструктури, термо- і тензорезистивних властивостей нанокристалічних тонких плівок молібдену з метою вибору та застосування їх як компонент багатопшарових плівкових систем для створення високочутливих термостабільних елементів тензодатчиків. Також продовжується започаткований авторами [5] розгляд питань про величину та знак деформаційних коефіцієнтів середньої довжини вільного пробігу ( $\lambda_0$ ) електронів провідності.

### МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

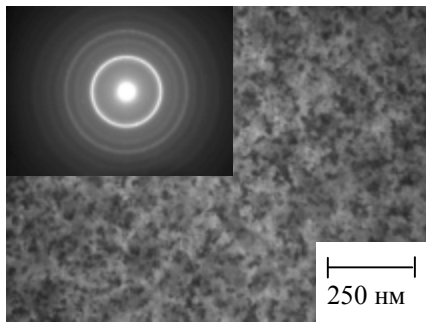
Тонкоплівкові зразки молібдену отримували шляхом конденсації металевих пари на спеціально виготовлені підкладки, залежно від мети досліджень. Випарування проводили електронно-променевим методом у робочій камері установки ВУП - 5М (вакуум  $\sim 10^{-3}$  Па). Швидкість конденсації  $\omega$  розраховували за кінцевою товщиною  $d$ , визначеною методом кварцового резонатора, та часом осадження. Дослідження електрофізичних властивостей також проводили у технологічному вакуумі. Відомо, що для отримання структурованих плівкових зразків для кожного металу існує оптимальна температура підкладки  $T_n$  [6]. Але у нашому випадку вона була обмежена термостійкістю політетрафторетілену (400-450 К), з якого виготовляли підкладки для дослідження тензочутливості. На рис.1 наведені типові результати

дослідження кристалічної структури та електрофізичних властивостей плівок молибдену.

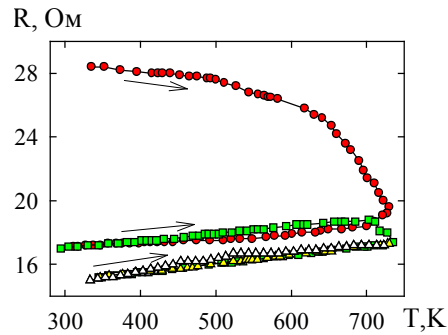
Дослідження структурно-фазового стану зразків здійснювалося на просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Результати досліджень наведені на рис.1,а. Як підкладки (П) використовували аморфні плівки вуглецю, розташовані паралельно із датчиками для вимірювання опору.

Для вивчення терморезистивних властивостей плівок використовували підкладки у вигляді відполірованих скляних пластин із вплавленими молибденовими електродами. Максимальна температура відпалювання ( $T_0$ ) не перевищувала 750 К, оскільки при більш високих температурах з'являється слабка іонна провідність скла. З метою стабілізації терморезистивних властивостей та рекристалізаційних процесів плівкові зразки проходили термообробку за схемою "нагрівання $\leftrightarrow$ охолодження" з постійною швидкістю 3-5К/хв в інтервалі температур 300 - 750 К. Температуру контролювали за допомогою цифрового мультиметра UT70В при використанні хромель – алюмелевої термопари. Електричний опір плівок вимірювали за двочисловою схемою мультиметром UT70D. Експериментальні дані з приладів передавалися з інтервалом 2 хв на персональний комп'ютер (інтерфейс RS232) та записувалась у вигляді залежностей опору від температури  $R(T)$  (рис.1,б). Розрахунок термічного коефіцієнта опору  $\beta$  здійснювався за співвідношенням

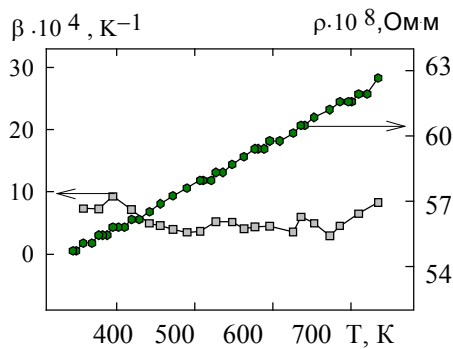
$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}, \text{ де інтервал становив величину } \Delta T=20\text{К (рис. 1,в).}$$



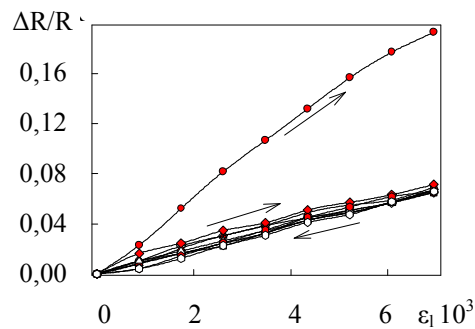
а



б



в



г

Рисунок 1 – Мікроструктура та електронограма  $Mo(45)/П$  після відпалювання до  $T_0=750\text{ К}$ (а), температурна залежність опору (б), питомого опору та ТКО (в)  $Mo(45)/П$ , деформаційна залежність відносної зміни опору  $Mo(25)/\text{тефлон}$  (г)

Дослідження тензорезистивних властивостей плівкових матеріалів проводили за допомогою деформаційного пристрою, сконструйованого на базі мікрометра. Деформацію типу поздовжній розтяг в інтервалі до 1 % з кроком 0,05% проводили за схемою "навантаження↔зняття навантаження". Графічні залежності опору від поздовжньої деформації  $R(\varepsilon_l)$  перебудовували у координатах відносної зміни опору від деформації  $\Delta R/R(\varepsilon_l)$  (рис.1, г) і за тангенсом кута нахилу визначали коефіцієнт поздовжньої тензочутливості  $\gamma_l$  на всьому деформаційному інтервалі.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Електронографічні дослідження (табл.1) дали змогу встановити, що плівкові зразки молібдену мають ОЦК структуру з додатковими дифракційними максимумами ГП структури, поява яких обумовлена утворенням карбиду  $Mo_2C$ . Це відбувається внаслідок взаємодії атомів молібдену з вуглецевими компонентами мінеральних масел при конденсації зі швидкостями  $\omega < 0,8$  нм/с у вакуумних установках з дифузійним відкачуванням.

Таблиця 1 – Розшифрування електронограми плівки молібдену після відпалювання до  $T_e = 750$  К у вакуумі  $\sim 10^{-3}$  Па

№	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	hkl	a, нм	c, нм	Фазовий склад
1	сл.	0,261	100	0,302	0,474	ГП - $Mo_2C$
2	Д.С.	0,222	110	0,314	-	ОЦК - Мо
3	сл.	0,174	102	-	-	ГП - $Mo_2C$
4	ср.	0,156	200	0,312	-	ОЦК - Мо
5	сл.	0,149	110	0,302	0,474	ГП - $Mo_2C$
6	Д.сл.	0,130	200	0,301	0,473	ГП - $Mo_2C$
7	ср.	0,128	211	0,313	-	ОЦК - Мо
8	сл.	0,111	220	0,314	-	ОЦК - Мо
9	сл.	0,099	310	0,313	-	ОЦК - Мо
10	Д.сл.	0,091	222	0,314	-	ОЦК - Мо
11	сл.	0,083	321	0,313	-	ОЦК - Мо
Д.С.- дуже сильна, ср. – середня, сл. – слабка, Д.сл. – дуже слабка				$\bar{a}_x = 0,314 \pm \pm 0,001$ $\bar{a}_z = 0,302 \pm 0,001$	$\bar{c} = 0,474 \pm \pm 0,001$	ОЦК - Мо + ГП - $Mo_2C$

Згідно з даними роботи [7] вуглець в об'ємі конденсату знаходиться у вигляді карбиду. Електронографічні дослідження, проведені авторами [8], показали, що при цьому утворюється метастабільний карбід  $MoC$  з ГЦК структурою ( $a = 0,422$  нм). При відпалюванні в інтервалі температур 870-1070 К у вакуумі  $\sim 10^{-3}$  Па відбувається перехід ГЦК-Мо у фазу  $Mo_2C$  з гексагональною решіткою ( $a_z = 0,302$  нм,  $c_z = 0,474$  нм) [8]. Таким чином, зроблено висновок про те, що отримання відносно чистих плівок молібдену в вакуумних системах з дифузійним відкачуванням можливе при швидкостях конденсації  $\omega > 1,6$  нм/с.

При дослідженні температурної залежності опору було отримано, що на першому циклі відпалювання плівок молібдену (рис.1, б) відразу спостерігається зменшення опору, що пов'язано із залікуванням дефектів. Подальша термообробка призводить до стабілізації властивостей та типової для металевих плівок температурної залежності опору, питомого опору і ТКО (рис. 1, б, в).

Результати електрофізичних досліджень були оброблені на основі співвідношень лінеаризованої та ізотропної моделей для ТКО [1]. Були визначені такі параметри електроперенесення: середня довжина вільного пробігу (СДВП) електронів  $\lambda_0 = 41,9$  нм; коефіцієнт розсіювання на межах зерен  $R = 0,72$ ; коефіцієнт дзеркальності  $p = 0,002$  (таблиця 2).

Оскільки модель ізотропного розсіювання не дозволяла одночасно визначити величину трьох параметрів, то було задане фіксоване значення коефіцієнта дзеркальності  $p = 0,01 - 0,05$ . Вибір відбувався, виходячи з тих міркувань, що коефіцієнт дзеркальності у дрібнодисперсних плівках Мо не повинен перебільшувати отриманого для попередньо розглянутих зразків, які мають значно більший розмір зерна, і, таким чином, завищене значення  $\lambda_0$  пояснюється тим, що  $p$  відрізняється від 0. Отримані нами значення коефіцієнта  $R$  узгоджуються з результатами інших авторів: 0,8 – 0,9 [2], 0,61 [6] та 0,61 – 0,66 [8]. Величина коефіцієнта Пуасона  $\mu=0,32$  [9] відповідає масивним зразкам.

Таблиця 2 – Розмірні залежності питомого опору, ТКО та КТ для плівок Мо

d, нм	$\rho \cdot 10^8$ , Ом·м	$\beta \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup> ( $\Delta T=300-750$ К)	$\gamma_\ell$	$\gamma_\ell^p$	$\eta_{\lambda_0\ell}$	$\Delta\lambda_{0\ell}$ , нм
20	65,4	0,40	13,70	12,08	-	-
30	55,8	0,52	9,80	8,18	-	-
40	50,5	0,58	8,60	6,98	-	-
60	47,7	0,64	7,60	5,98	-	-
$\infty$	38,9	0,76	4,71	3,09	2,09	-7,0
*	5,03	4,70	0,88 [5]	-0,74[5] 0,80 [9]	-1,74 -0,20	+5,8 +6,8

$\infty$  - асимптотичне значення при  $d \rightarrow \infty$ ; \* - масивні зразки;

$\eta_{\lambda_0\ell}$  - деформаційний коефіцієнт СДВП;  $\Delta\lambda_{0\ell}$  - зміна СДВП при

деформації  $\Delta\varepsilon_\ell = 0,008$

Розрахунки параметрів електроперенесення для тензочутливості показують, що величина  $|\Delta\lambda_0|$  приблизно однакова для масивних дрітків і плівок (таблиця 2), а зміна знака пояснюється великим впливом зерномежового розсіювання електронів у досліджуваних плівкових зразках. Таким чином, можна зробити припущення про те, що при деформації нанокристалічних тонкоплівкових зразків молібдену внаслідок суттєвого зерномежового розсіювання відбувається зменшення СДВП електронів провідності.

Робота виконана в рамках спільного науково-технічного проекту між Сумським державним університетом та Університетом Барода у м. Ваходара (Індія).

## SUMMARY

### STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE Mo FILMS

*I.P.Buryk, Ye.A.Bilyns'kyi, L.V.Odnodvoretz*

*Sumy State University, R.Korsakov Street, 2, Sumy, Ukraine, 40007*

*Results of research of the structural-phase state and electrophysical properties (resistivity, temperature coefficient of resistance and strain coefficient of resistivity) of the nanocrystalline films of molybdenum, with condensated in the technological vacuum, is presented. On the basis of electronic-microscopic researches active co-operation of molybdenum is marked with the carbon components of mineral butters and a conclusion is done about formation of carbide of molybdenum in films, which were condensate at rate  $\varpi < 0,8$  nm/s after annealing in a vacuum.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Проценко І.Ю., Сасенко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості). – Суми: СумДУ, 2002. – 187 с.
2. Петренко С.В., Проценко І.Е., Шамоля В.Г. Эффект тензочувствительности в дисперсных металлических пленках // *Металлы*. - 1989. - №1. - С.180 - 186.
3. Забіла Є.О., Проценко І.Ю. Методика вивчення тензорезистивних властивостей плівок хрому при відносно малих і великих деформаціях // *УФЖ*. - 2005. - Т.50, №7.- С.729 - 736.
4. Великодній Д.В., Гричановська Т.М., Оdnодворець Л.В. та ін. Тензочутливість металевих плівок: теоретичні моделі, експериментальні результати, застосування (огляд) // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка*. – 2007. - №1. – С.5 – 51.
5. Бурик І.П., Великодній Д.В., Оdnодворець Л.В. та ін. Деякі особливості тензорезистивного ефекту в металевих дрютах при їх пластичній деформації // *ФХТТ*. – 2006. – Т.7, №2. – С.241 – 244.
6. Білоус О.А., Токмань В.В., Черноус А.М. Вплив товщини конденсатів Ni,Cu та Mo на структурні характеристики // *Тонкі плівки в електроніці*. – Харків: ННЦ ХФТИ, 2001. – С. 177–181.
7. Суrow Ю.И., Молодежникова С.А. Структурно-фазовые превращения в вакуумно-осажденных пленках молибдена с ГЦК-структурой при отжиге // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. – 1990. - Т. 6. - С.1333-1334.
8. Проценко І.Е., Яременко А.В. Исследование структуры и электрофизических свойств тонких пленок молибдена // *Металлофизика*. – 1982. – Т.4, №1. – С.71–75.
9. Kuczynski G.C. Effect of elastic strain on the electrical resistance of metals // *Phys. Rev.* – 1954. – V.94, №1. – P.61-64.

**Бурик І.П.**, здобувач кафедри прикладної фізики СумДУ;

**Білинський Є.А.**, студент фізико-технічного факультету СумДУ;

**Оdnодворець Л.В.**, доцент кафедри прикладної фізики СумДУ

*Надійшла до редакції 10 грудня 2007 р.*