

**Сумський державний університет**

На правах рукопису

**Говорун Тетяна Павлівна**

УДК 539.216.2

**РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ В ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ ПЛІВОК  
Cu, Ni ТА Co З ТОНКИМ МЕТАЛЕВИМ АБО ДІЕЛЕКТРИЧНИМ  
ПОКРИТТЯМ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

доктор фізико-математичних наук,

професор **Чорноус Анатолій Миколайович**

**СУМИ 2009**

## ЗМІСТ

	стор.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1 РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)</b> .....	10
1.1. Поверхнєве розсіювання носіїв заряду.....	10
1.2. Зерномежове розсіювання носіїв заряду.....	18
1.3. Вплив дифузії інорідних атомів на зміну умов розсіювання на ме- жах зерен .....	20
Висновки до Розділу 1.....	30
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	32
2.1. Методика отримання зразків та дослідження їх електрофізичних властивостей.....	33
2.2. Методика дослідження структурних характеристик та елементного складу.....	40
Висновки до Розділу 2.....	49
<b>РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ</b> .....	50
3.1. Фазовий склад та кристалічна структура одношарових плівок Cu, Ni і Co.....	50
3.2. Структурно-фазовий склад плівок Cu, Ni і Co з тонким металевим покриттям та двошарових плівок на основі цих металів.....	59
3.3. Фазовий склад, кристалічна структура та дифузійні процеси у мета- левих плівках з тонким покриттям із SiO <sub>2</sub> .....	69
3.4. Дифузійні процеси у плівках з тонким металевим покриттям.....	74
3.5. Дослідження топології поверхні методом АСМ.....	82

Висновки до Розділу 3.....	88
<b>РОЗДІЛ 4 РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРО- ПЕРЕНЕСЕННЯ.....</b>	<b>89</b>
4.1. Експериментальні результати з температурної залежності електро- фізичних властивостей.....	89
4.1.1. Плівки Cu і плівки Cu з покриттям із Ni або SiO <sub>2</sub> .....	90
4.1.2. Плівки Ni та плівки Ni з покриттям із Cu або SiO <sub>2</sub> .....	94
4.1.3. Плівки Co та плівки Co з покриттям із Ni або SiO <sub>2</sub> .....	98
4.2. Розмірні залежності ТКО.....	102
4.3. Розрахунок параметрів електроперенесення.....	109
4.4. Обговорення результатів.....	124
Висновки до Розділу 4.....	131
<b>РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК З ПОКРИТТЯМ.....</b>	<b>133</b>
5.1. Дослідження зерномежевої дифузії резистометричним методом	133
5.2. Використання модифікованої моделі Маядаса-Шатцкеса для дослідження провідності полікристалічних плівок з тонким по- криттям.....	142
Висновки до Розділу 5.....	147
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>149</b>
<b>ПРИМІТКИ.....</b>	<b>152</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>153</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Одно- та багатошарові плівки металів набули досить широкого використання у сучасній мікроелектроніці, спінтроніці, мікросенсорній техніці [1-3] тощо. На електрофізичні властивості елементів із плівкових матеріалів [4-5], таких як багатошарові системи, впливає ряд факторів. Зокрема, вони визначаються ступенем взаємної розчинності атомів сусідніх шарів [6-7], і, навіть у випадку незначної взаємної розчинності, вплив зерномежової дифузії на електрофізичні властивості при відносно низьких температурах експлуатації приладів може бути досить суттєвим. Дифузія іноридних атомів призводить до зміни умов розсіювання електронів на межах зерен [8-10], а нанесення тонкого покриття на поверхню дозволяє змінювати умови поверхневого розсіювання носіїв заряду [11].

У літературі не існує однозначної думки про характер і ступінь впливу процесів дифузії на величину коефіцієнтів розсіювання і проходження меж зерен електронами провідності. Це питання актуальне з точки зору аналізу результатів апробації теоретичних моделей розмірного ефекту електропровідності і температурного коефіцієнта опору (ТКО) металевих плівкових систем [12-19]. Відповідність розрахункових і експериментальних значень відіграє велику роль при прогнозуванні електрофізичних властивостей елементів на основі багатошарових плівкових матеріалів. Коректно встановити вплив іноридних атомів на умови розсіювання носіїв заряду на межах зерен у плівках металів (компонентах плівкових систем) можливо, провівши дослідження електрофізичних властивостей плівок із тонким покриттям з ефективною товщиною в декілька моношарів. Також потрібно відмітити, що такі матеріали, як плівки з покриттям, можуть конкурувати з одношаровими плівками, оскільки шляхом нанесення покриття (або на вільну зовнішню поверхню, або на підкладку перед конденсацією плівки) можна модифікувати електричні властивості і тим самим отримати елементи мікро- і наноелектроніки з необхідними характеристиками. Тому дослідження розмірних ефектів у електрофі-



зичних властивостях плівок з тонким покриттям становить самостійну актуальну задачу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету у рамках держбюджетних тем № 0103U000773 «Вплив статичної деформації і температури на електрофізичні властивості багатошарових плівкових систем» (2003-2005 рр.), № 0106U001942 «Формування кристалічної структури і електрофізичних властивостей плівкових матеріалів на основі багатошарових плівкових систем» (2006-2008 рр.) та спільного проекту науково-технічного співробітництва «Дифузійні процеси і транспортні властивості мультишарів і тонких плівок» між Сумським державним університетом і Інститутом ядерної фізики ПАН (м. Краків, Польща) (договір №М/18-2004 від 29 березня 2004 р.) (2004-2005 рр.). Здобувач брав участь у виконанні зазначених НДР як виконавець наукових досліджень та у підготовці проміжних і заключних звітів.

**Мета і задачі досліджень.** Мета дисертації полягає у встановленні впливу дифузійних процесів на електрофізичні властивості (питомий опір, температурний коефіцієнт опору) та параметри електроперенесення (коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь, коефіцієнти проходження і розсіювання меж зерен) плівок Cu, Co (Ni) з тонким покриттям із Ni (Cu) або SiO<sub>2</sub>.

Для досягнення мети роботи було вирішено наступні задачі:

- розроблена методика і сконструйовано необхідне експериментальне обладнання для дослідження електрофізичних властивостей плівок металів з покриттям на підкладках з полікору;
- досліджені структурні характеристики та елементний склад зразків методами просвічуючої електронної мікроскопії, електронографії, атомно-силової мікроскопії та вторинної іонної мас-спектрометрії;
- вивчені електрофізичні властивості плівок без або з покриттям як при термоциклюванні в інтервалі температур 300-650 К, так і в процесі відпалювання при постійній температурі;

– проведено розрахунок параметрів електроперенесення шляхом обробки розмірних залежностей ТКО з використанням лінеаризованої моделі та моделі ізотропного розсіювання Тельє, Тоссе і Пішар;

– проведено апробацію асимптотичного співвідношення запропонованої теоретичної моделі для питомої провідності крупнозернистих плівок металів з покриттям.

**Об'єкт дослідження** – розмірні ефекти в електрофізичних властивостях плівок металів з тонким покриттям та дифузійні процеси в системі покриття/плівка.

**Предмет дослідження** – температурні і розмірні залежності питомого опору і температурного коефіцієнту опору (ТКО) та вплив на параметри електроперенесення у плівках Cu, Co (Ni) з тонким покриттям із Ni (Cu) або SiO<sub>2</sub> в умовах дифузії атомів.

**Методи дослідження** – конденсація металів і SiO<sub>2</sub> у вакуумі термічним і електронно-променевим способами; метод резистометрії для вимірювання електричного опору в умовах термоцилювання та відпалювання при постійній температурі ; просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) і атомно-силова мікроскопія (АСМ); вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС); метод теоретичного аналізу.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Проведені у роботі комплексне експериментальне і теоретичне дослідження розмірних ефектів в електрофізичних властивостях плівок Cu, Ni і Co із тонким металевим або діелектричним покриттям з ефективною товщиною в декілька моношарів дозволили отримати такі нові результати:

1. Уперше встановлено, що після нанесення тонкого покриття із Ni на плівки Cu і Co та покриття із Cu на плівки Ni з подальшою термообробкою величина їх ТКО при температурах визначення від 100 до 650 К зменшується на 5-20% залежно від товщини і складу базисної плівки та температури, що обумовлено зміною умов розсіювання на зовнішніх і внутрішніх межах базисних плівок.
2. Уперше встановлено, що наявність на зовнішній поверхні плівок Cu, Ni і Co покриття із SiO<sub>2</sub> впливає на умови розсіювання на них носіїв заряду, зокрема:

– дзеркальність поверхні у плівках Cu зростає від  $0,29 \pm 0,02$  до  $0,41 \pm 0,02$  ( $T=150$  K) та від  $0,25 \pm 0,02$  до  $0,39 \pm 0,02$  ( $T=360$  K), що є головною причиною збільшення ТКО зразків;

– для плівок Ni і Co спостерігається зменшення коефіцієнта дзеркальності при  $T=300$  K, від  $0,19 \pm 0,02$  до  $0,11 \pm 0,02$  та від  $0,11 \pm 0,02$  до  $0,02 \pm 0,02$  відповідно.

3. Уперше шляхом обробки експериментальних розмірних залежностей ТКО і питомого опору для плівок Cu, Co (Ni) з тонким покриттям із Ni (Cu) або SiO<sub>2</sub>, показано, що величина коефіцієнта розсіювання межі зерна може як збільшуватися, так і зменшуватися, зокрема:

– у базисних плівках Cu і Ni за рахунок зерномежової дифузії атомів тонкого покриття із Ni і Cu відповідно зростає дефектність меж зерен, що спричиняє збільшення їх розсіювальної здатності;

– у плівках Co за рахунок дифузії атомів Ni відбувається заліковування дефектів на межах зерен, що викликає збільшення їх прозорості для електронів;

– у плівках Cu з покриттям із SiO<sub>2</sub> внаслідок захищеності поверхні шаром оксиду знижується проникність у межу зерна атомів газів залишкової атмосфери, що приводить до покращання прозорості меж зерен для електронів;

– у плівках Ni з покриттям із SiO<sub>2</sub> за рахунок дифузійної взаємодії вздовж меж зерен формується незначна кількість низькотемпературних силіцидів, що збільшує зерномежовий коефіцієнт розсіювання електронів.

4. При застосуванні резистометричного методу для вивчення низькотемпературної зерномежової дифузії у плівках Cu, Co (Ni) з тонким покриттям із Ni (Cu), показано, що значення ефективного коефіцієнта зерномежової дифузії становить величину порядку  $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с, що співрозмірно з величинами, розрахованими на основі результатів мас-спектрометричних досліджень, та свідчить про домінування зерномежової дифузії у плівках над об'ємною.

5. Уперше здійснено апробацію асимптотичного співвідношення для питомої провідності (опору) полікристалічних плівок металів з тонким металевим покриттям, яке було отримане на основі теорії Маядаса-Шатцкеса. Показано, що експе-

риментальні значення питомого опору відповідають розрахунковим з точністю до 8%.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані у роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Фундаментальне значення результатів полягає у розширенні уявлень про розмірні ефекти в електрофізичних властивостях плівок металів, на поверхню яких нанесене тонке металеве або діелектричне покриття з ефективною товщиною в декілька моношарів. У даному контексті важливе більш глибоке розуміння питання про зміну умов розсіювання на межах зерен за рахунок дифузії інохідних атомів. Встановлені закономірності можуть бути використані для пояснень і прогнозування електрофізичних властивостей багат шарових плівкових систем, які знайшли практичне використання у сучасному мікроприладобудуванні. У роботі показано, що нанесення певної контрольованої кількості інохідних атомів покриття може дати можливість виготовляти елементи із заздалегідь визначеними характеристиками та модифікувати матеріали мікро- і наноелектроніки, створюючи зразки плівкових матеріалів з тими чи іншими необхідними електрофізичними властивостями.

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, проведенні експериментальних досліджень та обробці їх результатів. Автор особисто отримувала зразки плівок Cu, Ni та Co з тонким покриттям із металів та SiO<sub>2</sub>, проводила експерименти, пов'язані із дослідженням температурної залежності опору, дифузійних процесів, електронною мікроскопією і електронною графією. Постановку задач досліджень, розробку методик проведення експериментів та обговорення і узагальнення результатів здійснено спільно із науковим керівником д-ром фіз.-мат. наук, проф. Чорноусом А.М. Дослідження плівкових зразків методом АСМ було здійснено за участі доцента Проценка С.І. Спільно із доцентами Салтиковою А.І. та Шпетним І.О. було проведено дослідження дифузійних процесів методом вторинної іонної мас-спектрометрії. В обговоренні результатів цієї роботи брав участь проф. Проценка І.Ю. Модель для провідності полікристалічних плівок з покриттям, асимптотичне співвідношення якої було апробовано у роботі, розроблено спільно із д-ром фіз.-мат. наук Дехтя-

руком Л.В. Особисто автором підготовлено статті [22, 25, 26], тези доповідей [27-37], у статтях [20, 21, 23, 24] написано окремі розділи. Основна частина результатів доповідалася на наукових конференціях і семінарах.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на таких наукових конференціях: Всеросійському семінарі „Нелінійні процеси і проблеми самоорганізації у сучасному матеріалознавстві” (Воронеж, 2004 р.), X, XI та XII Міжнародних конференціях „Фізика і технологія тонких плівок” (Івано-Франківськ, 2005, 2007, 2009 рр.), Харківських нанотехнологічних Асамблеях (Харків, 2007, 2008 рр.), науково-технічних конференціях викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету СумДУ (Суми 2002-2008 рр.).

**Публікації.** Основні матеріали дисертації відображені у 18 [20-37] публікаціях, в тому числі 5 [20-24] у фахових виданнях, що входять до переліку ВАК України, 2 статті у нефахових виданнях [25, 26] та 11 [27-37] тезах доповідей на наукових конференціях. Назви 11 робіт наведені у списку опублікованих праць у авторефераті.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 189 найменувань. Дисертацію викладено на 173 сторінках друкованого тексту, вона містить 68 рисунків і 20 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

#### 1.1. Поверхнєве розсіювання носіїв заряду

Розглянемо теоретичні основи поверхневого розсіювання носіїв струму у плівках металів. Характер розсіювання носіїв на поверхні визначається її станом. Поверхня називається ідеальною, якщо є трансляційна симетрія в атомному масштабі та атоми поверхневого шару розташовані так само, як і в об'ємі. Ідеальна поверхня розсіює вільні носії струму когерентно. Для них вона є нескінченною дифракційною решіткою. При такому розсіюванні зберігається енергія носія і тангенціальна складова квазіімпульсу. Таким чином, з огляду на хвильову природу носіїв струму, можна вважати, що їх дзеркальне відбивання можливе в тих випадках, коли поверхня збігається з однією з кристалографічних площин матеріалу і не містить дефектів [11].

Неідеальна поверхня містить дефекти – атоми заміщення і міжвузлові атоми, вакансії, ступені, тераси, дислокації, тощо. З огляду на це реальна поверхня не є ідеальною. У металах поверхня може мати механічні ушкодження, бути покритою плівкою окислу або адсорбованої речовини, мати іншу, ніж в об'ємі, кристалічну структуру. Наявність будь-яких дефектів призводить до некогерентного внеску в розсіювання носіїв струму і зменшує ймовірність їх дзеркального відбивання. Таким чином, у полікристалічних плівках, коли поверхня складається з набору випадковим чином орієнтованих мікрочастінок, важко очікувати дзеркального відбивання носіїв електричного струму від неї [11].

Поверхнєве розсіювання носіїв струму помітно впливає на електрофізичні властивості плівок, якщо їх товщина близька або менша середньої довжиною вільного пробігу (СДВП) електронів [5, 38, 6]. У таких зразках збільшується внесок поверхневого розсіювання у загальний їх опір за рахунок того, що електрони час-

тіше розсіюються поверхнею, ніж це відбувається у масивних зразках. У результаті виникає зовнішній розмірний ефект у електропровідності [5, 38].

Розсіювання електронів на поверхні в теоріях електрофізичних властивостей тонких плівок описується коефіцієнтом дзеркальності -  $p$ . Фізичний зміст коефіцієнта дзеркальності полягає в тому, що він показує, яка доля електронів, що попала на поверхню, розсіюється із збереженням енергії та тангенційної складової квазіімпульсу [38]. Параметр дзеркальності може змінюватись від 0 до 1. Рядом авторів (див., наприклад, [39]) розглядається питання про те, як впливає на величину коефіцієнта дзеркальності ступінь дисперсності кристалітів у полікристалічних плівках. Так у [39], було показано (рис. 1.1), що для дрібнодисперсних плівок із середнім розміром зерна  $\leq 40$  нм величина коефіцієнта дзеркальності є меншою 0,1. Для плівок із середнім розміром зерна 80-350 нм величина  $p$  дорівнює 0,1-0,2. Для епітаксійних плівок коефіцієнт дзеркальності складає  $p \approx 0,6$  [39].

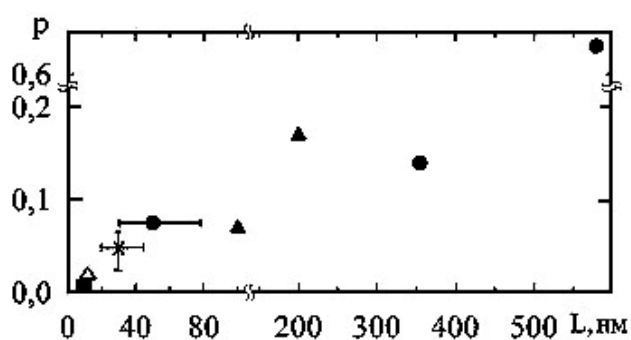


Рис. 1.1. Вплив середнього розміру зерна на коефіцієнт дзеркальності у плівках [39]: ● – Cu; ▲, Δ – Ni; ■ – Mo; × – Co

Перша послідовна теорія, яка описує залежність електропровідності тонких монокристалічних металевих плівок та враховує зовнішній розмірний ефект, була запропонована Фуксом (1938 р.) та розвинена Зондгеймером (1950-1952 рр.) (теорія ФЗ) (див. цитовану в [38] літературу). Фукс розглянув зоммерфельдівський газ вільних електронів, що знаходиться в плоскопаралельному металевому зразку, і розрахував розмірну залежність його питомої провідності.

Асимптотичні співвідношення теорії ФЗ достатньо коректно [5, 38, 14, 15] описують експериментальні результати про питомий опір монокристалічних плівок металів та полікристалічних плівкових зразків у випадку, коли розмір зерна у напрямку протікання струму більший або дорівнює товщині зразка (так званих моноблочних по товщині плівок).

Розглянемо деякі результати робіт, в яких вивчався вплив тонкого покриття на електрофізичні властивості плівкових зразків за рахунок зміни умов поверхневого розсіювання. Одні із перших досліджень плівок з покриттям були проведені Лукасом (див. цитовану в [38] літературу), де у відпалених плівках Au після нанесення зверху плівки іншого матеріалу спостерігалось підвищення опору приблизно на  $\sim 10\%$ . Це пояснюється автором тим що, покриття призводить до зміни мікроструктури поверхневого шару базисних плівок і обумовлює зміну характеру розсіювання носіїв електричного струму на поверхні. Чопрою та Рандлетом [38] було досліджено вплив тонкого покриття з того ж самого матеріалу на питомий опір базисних плівок Au, Ag, Cu і Al (товщиною  $d < 10$  нм). Ними також спостерігалась зміна опору при нанесенні покриття.

Електрофізичні властивості плівок міді з підшаром хрому ( $0 < d < 8$  нм) розглянуті у роботі [8]. Показано, що ТКО плівок міді зменшується із збільшенням товщини підшару хрому, проходячи через мінімум при  $d_{Cr} \approx 5$  нм для свіжосконденсованих плівкових зразків та при  $d_{Cr} = 1$  нм для термостабілізованих плівок. Це автори [8] пов'язують зі збільшенням розсіювання поверхні, бо плівка Cr має острівцевий характер. Обробка результатів експериментальних досліджень за розмірною залежністю питомого опору проводилася з використанням теорії Фукса-Зондгеймера.

Вивчаючи вплив острівцевих покриттів срібла, заліза та хрому на величину температури, при якій спостерігається мінімум питомого опору у плівках вісмуту, автори роботи [9] відзначають, що незначне збільшення опору плівок на початковій стадії конденсації Ag викликане, ймовірно, зменшенням дзеркальності поверхні. Але розрахунок  $p$  у роботі не проводився. Нанесення острівцевого покриття може призвести до зміни концентрації носіїв електричного заряду через різницю роботи виходу із острівців і базисної плівки та за рахунок деформації базисної плівки при зростанні острівців.

Авторами роботи [40] також спостерігалось зменшення електричного опору базисної плівки Cr після нанесення моношару покриття Cu. При цьому різке зменшення спостерігалось при товщини плівок міді не більше 5 нм.



Одним із цікавих аспектів є вплив тонкого покриття на зміну енергії рівня Фермі. Так, автори роботи [41] при дослідженні плівкових систем Fe/Cr і Fe/Cr/Fe із товщиною шару Fe від одного моношару до 1-2 нм, спостерігали, що в результаті дифузійної взаємодії Fe і Cr та внаслідок утворення твердого розчину, відбувається зростання рівню Фермі для шару хрому. Це призводить до змін електричного опору і відповідно електрофізичних властивостей. У роботі [42] було проведено дослідження впливу покриття із Ni від до 8 моношарів на енергію рівня Фермі базисних плівкових зразків Cu та було зроблено висновок, що при товщині покриття 5 моношарів зміна енергії Фермі має максимальне значення. Це призводить до погіршення розсіювання електронів на межах зерен.

Докладний теоретичний аналіз процесу розсіювання носіїв струму на поверхні металевих плівок здійснений у роботі [11]. Автори роблять висновок про те, що нанесення контрольованої кількості домішок дозволяє змінювати характер поверхневого розсіювання. Так було показано, що нанесення острівцевої плівки Ag на поверхню (110) W збільшує величину магнітоопору тонкої пластини вольфраму, що, як вважають автори [11], відбувається за рахунок збільшення дифузності відбивання електронів, тобто зменшення коефіцієнта дзеркальності зовнішньої поверхні.

У роботі [43] розглядається кінетика росту полімерного покриття на монокристалічній плівці Cu, поверхня якої орієнтована по площині (100). Дослідження *in situ* методом резистометрії при одночасному вимірюванні нерезонансного коефіцієнта відбиття інфрачервоного випромінювання забезпечило неруйнівне вивчення в реальному часі кінетики адсорбції на поверхні тонких металевих плівок. Ці два методи доповнюють один одного і дозволяють досліджувати явище адсорбції як одного, так і декількох шарів. Величина адсорбції для першого моношару у 40 разів менша, ніж для послідовних шарів, та не перевищує декількох відсотків. Обмежена або низька адсорбція першого шару обумовлена енергетикою поверхні, оскільки слабкозв'язаний стан пов'язаний з відсутністю пасток на поверхні. Процеси, що проявляються в адсорбованому шарі, ведуть до підвищення ефективності «заманювання» атомів у пастки та, після досягнення кластерами критичного ро-

зміру, відбувається швидкий ріст покриття. Показано, що нанесення одного моношару полімеру, наприклад, при температурі підкладки 125 К призводить до збільшення електричного опору плівки міді на 2% та зменшення коефіцієнта відбиття світла на 0,5% ( рис 1.2).

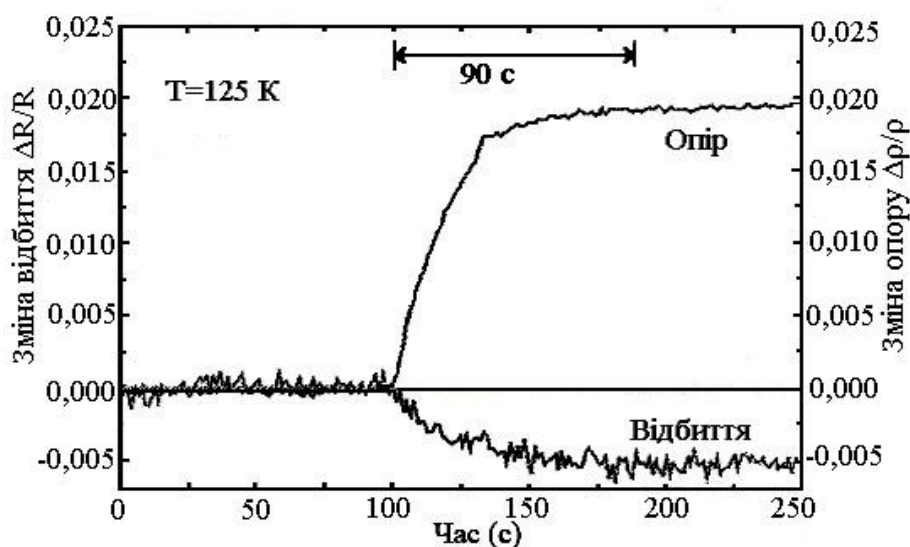


Рис. 1.2. Вплив покриття полімеру на коефіцієнт відбиття та електричний опір плівки Cu товщиною 50 нм при температурі підкладки 125К [43]

Аналізуючи результати роботи [43] в цілому можна відмітити, що різке збільшення електричного опору (до декілька відсотків ) та різке зменшення коефіцієнта відбиття світла відбувається при утворенні на поверхні острівцевого покриття. При зростанні острівців у суцільний моношар та послідуєчому нарощуванні шарів фактично не відбувається збільшення опору. Збільшення електричного опору пов'язане із зменшенням коефіцієнта дзеркальності для електронів провідності зовнішньої поверхні плівки.

Аналогічно на умови розсіювання носіїв заряду на зовнішніх межах впливає утворення на них острівцевого покриття не тільки з діелектричних матеріалів, але і із металевих. Зокрема авторами [44] показано, що при нанесенні тонкого острівцевого покриття із Co на плівку Cu її опір спочатку збільшується, що обумовлено утворенням острівців Co, а після зростання острівців у суцільний шар опір зменшується. При отриманні тонкого покриття із Cu на поверхні плівки Co острівці не утворюються і, як наслідок, не спостерігається збільшення опору плівок Co.

У роботі [45] досліджено електропровідність тонких плівок Cr з покриттям із Ge. Після нанесення германієвого покриття на плівки хрому товщиною близько 10 нм спостерігалось зменшення питомого опору приблизно на 10%. Максимальне зменшення питомого опору було зафіксовано для плівки хрому товщиною 3 нм, у яких за рахунок нанесення покриття відбувалось зменшення опору на 40%.

Одним з пояснень, отриманого у роботі [45] результату, є зміна умов розсіювання на зовнішній поверхні плівки Cr. У цьому випадку слід очікувати покращення умов розсіювання за рахунок зростання дзеркальності поверхні. Автори статті [45] розглядають наступні механізми провідності для пояснення результату:

- модель паралельного з'єднання провідників, яка базується на припущенні про незалежність струмів, що течуть через компоненти двошарової плівки;
- утворення між Cr і Ge проміжної фази, яка при паралельному з'єднанні призводить до зменшення питомого опору;
- дифузія Cr у, можливо, частково аморфну плівку Ge, у результаті чого формується відносно товста проміжна фаза з високою провідністю;
- зміна магнітної структури Cr, завдяки нанесенню германієвого покриття, що може привести до зменшення антиферомагнітних властивостей хрому і, як наслідок, до зменшення електричного опору;
- екситонний механізм провідності.

Відмітимо, що збільшення коефіцієнта дзеркальності зовнішньої поверхні плівок Ni, спостерігалось і авторами [10], після нанесення тонкого шару Ge.

В роботі [46] досліджувались плівки Cu, поверхні яких орієнтовані по площині (100). На поверхню було нанесено один або два моношари нікелю. Авторами було детально обговорено питання про релаксацію поверхні, дисперсію поверхневих фононів та зміну міжатомної взаємодії після нанесення адсорбованих моношарів. Розрахунок у випадку одного моношару Ni показав, що відстань між поверхневими шарами  $d_{Ni-Cu}$  зменшується на 9,6% в порівнянні з міжплощинною відстанню в об'ємній міді. У випадку двох моношарів Ni перша міжплощинна відстань  $d_{Ni(s)-Cu(i)}$  ( $s$  – поверхня,  $i$  - інтерфейс) менша, ніж у об'ємному нікелі на 3,7%, а відстань між підкладкою та інтерфейсним адсорбційним шаром нікелю

зменшується і практично відповідає міжплощинній відстані в плівках нікелю. Тобто нанесення покриття із одного моношару Ni призводить до значної релаксації поверхні, а при збільшенні товщини покриття і віддалення поверхневого шару від базисної плівки Cu релаксація в поверхневому шарі зменшується. Автори [46] приходять до висновку, що відбувається збільшення силових сталих між першими двома шарами у порівнянні з об'ємними значеннями, змінюються умови інтерфейсного розсіювання, а саме, відбувається значне ослаблення міжатомної взаємодії в інтерфейсному шарі нікелю.

Підсумовуючи вище наведене, можна сказати, що наявність тонкого покриття із металу, напівпровідника чи діелектрика на поверхні базисної металевої плівки призводить до зміни умов її поверхневого розсіювання. Значення коефіцієнта дзеркальності при нанесенні тонкого покриття може як зменшуватись, так і збільшуватись, тобто можливі випадки і погіршення, і покращення умов розсіювання на зовнішніх поверхнях.

Змінити дзеркальність зовнішніх поверхонь плівок можна також, коли нанести покриття на підкладку перед нанесенням плівки. У роботах [47-51] вивчались електрофізичні властивості в ультратонких плівках міді, золота срібла та свинцю, що були нанесені на поліровані скляні підкладки ( $T_{IT}=78-90$  К) з попередньо напиленим підшаром германію товщиною до 6 нм. Відпалювання плівок відбувалось при температурі 370 К.

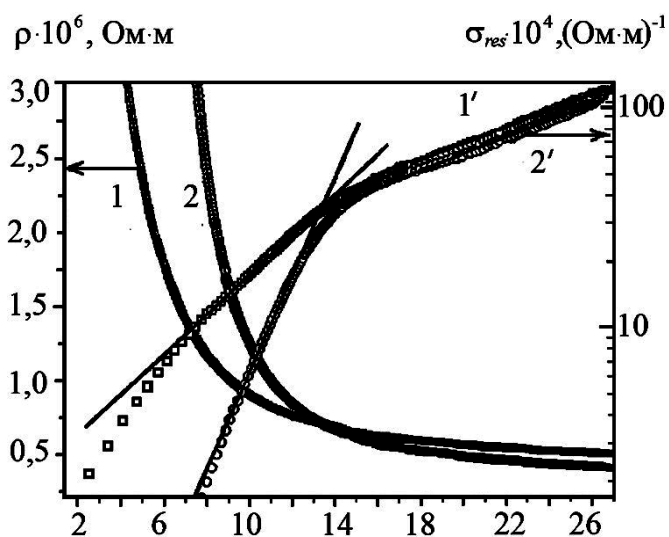


Рис. 1.3. Розмірні залежності питомого опору  $\rho$  та залишкової провідності  $\sigma_{res}=(\rho-\rho_{\infty})^{-1}$  плівок міді  $T=78$  К. 1 та 1' – плівки міді, осаджені на скло, попередньо покриті підшаром Ge ( $d=1$  нм); 2 та 2' – плівки міді, осаджені на скло [47]

Відмітимо, що наявність сурфактантного підшару із германію на діелектричній підкладці дозволяє сформувати електросуцільні плівки металів ефективною товщиною 2-3 нм. Це не можна зробити на діелектричних підкладках, оскільки сила поверхневого натягу призводить до коагуляції зародків металу на підкладці, що призводить до формування острівцевих плівок [49, 50]. Коротко зупинимось на результатах для плівок Cu. На рисунку 1.3 проілюстрована розмірна залежність питомого опору та залишкової провідності  $\sigma_{res}=(\rho-\rho_{\infty})^{-1}$  для плівок Cu від товщини [47]. Проаналізуємо приведену залежність. При  $d>14$  нм величина і питомого опору, і залишкової провідності практично співпадають для плівок Cu, отриманих на скляній підкладці, і для плівок Cu, що нанесені на підшар із Ge. Автори [47] пов'язують це з тим, що при збільшенні товщини плівок змінюється внесок різних механізмів розсіювання у питомий опір (провідність), а саме об'ємні механізми починають переважати поверхневі. В області відносно товстих плівок міді автори [47] розраховали СДВП ( $\lambda$ ) та питомий опір  $\rho_{\infty}$  (при  $d\rightarrow\infty$ ), використовуючи теорію ФЗ. У результаті було отримано при  $T=78$  К  $\lambda=12-14$  нм, а  $\rho_{\infty}=(10,2-12,3)\cdot 10^{-8}$  Ом·м. В області ультратонких плівок ( $\lambda>d$ ) внесок поверхневого розсіювання суттєво перевищує вплив об'ємного. Як видно з рисунка, питомий опір плівок Cu/П має більше значення, ніж питомий опір плівок Cu/Ge/П. Відповідно залишкова провідність менша для Cu/П. Цей результат представляється закономірним, оскільки плівки на сурфактантних підкладках мають меншу амплітуду поверхневих неоднорідностей.

Згідно моделі Намба (див. цитовану у [48] літературу), вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей із середньою амплітудою  $h$  на питомий опір плівок проявляється при товщинах співрозмірних з  $h$ . А оскільки при  $d<\lambda$  основним механізмом розсіювання електронів є поверхневе розсіювання, то слід очікувати зростання питомого опору. Таким чином, авторами робіт [47-51] на основі системних досліджень плівок металів на діелектричних підкладках і сурфактантних підшарах, показано, що наявність і товщина останнього дозволяє керувати поверхневим розсіюванням електронів через збільшення дзеркальності зовнішніх поверхонь плівки.

## 1.2. Зерномежове розсіювання носіїв заряду

У полікристалічних плівкових зразках значний внесок у величину електрофізичних властивостей дає, поряд з поверхневим розсіюванням, розсіювання на межах зерен, що обумовлює прояв дії внутрішнього розмірного ефекту (РЕ).

Так, автор [52] робить спробу описати внутрішній РЕ в електропровідності моноблочних полікристалічних плівок, пов'язуючи між собою висоту потенціального бар'єру та коефіцієнт проходження межі зерна. У роботі [53] було показано, що зерномежовий опір не залежить від СДВП носіїв струму в об'ємі зразка. В подальшому вони продовжили свої дослідження при довільному значенні коефіцієнта проходження та коефіцієнта розсіювання на межі кристалів полікристалічного металу [54]. Авторами [55] при вивченні проходження носіїв заряду межі поділу двох одномірних металевих кристалів з різним типом решітки зроблено висновки, що прозорість межі залежить від параметрів, які характеризують її та кристали. Наявність на межі домішкових атомів може як покращити, так і погіршити прозорість меж для електронів провідності.

Врахування внутрішнього розмірного ефекту дає можливість більш повно описати електрофізичні властивості полікристалічних плівок металів. Вивчення внутрішнього розмірного ефекту розпочато Маядасом та Шатцкесом (теорія МШ) [56]. Вони припустили, що межі зерен, на яких відбувається розсіювання носіїв електричного заряду, утворюють сукупність перпендикулярних зовнішнім поверхням плівки хаотично розташованих площин з середньою відстанню, яка відповідає середньому розміру зерна. В теорії МШ розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях плівки описується, як і в теорії ФЗ, коефіцієнтом дзеркальності  $p$ . Розсіювання на внутрішніх межах описується за допомогою параметру зерномежового розсіювання

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} \frac{R}{1 - R}, \quad (1.1)$$

де  $L$  – середній розмір зерна;

$R$  – коефіцієнт розсіювання електронів на межі зерна.

Для обробки експериментальних результатів, зокрема з метою визначення параметрів електроперенесення, найширше застосування (див., наприклад [14, 39, 57]) отримала не теорія МШ, а моделі групи французьких вчених Тельє, Тоссе і Пішар (ТТП) [58-60]. Зокрема, ними були розроблені і обґрунтовані лінеаризована модель та модель ізотропного розсіювання ТТП.

Лінеаризована модель може бути застосована для плівок, у яких розмір кристаліту не менше, ніж товщина плівки ( $L \geq d$ ). Ця умова виконується для крупнодисперсних та моноблочних по товщині плівок. У зв'язку з цим Тельє, Тоссе і Пішар запропонували теоретичну модель ізотропного розсіювання носіїв електричного струму на межі кристалітів. Ця модель може бути застосована для дрібнодисперсних плівок ( $L < d$ ).

Робоче співвідношення лінеаризованої моделі ТТП [4] має вигляд:

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

де  $\beta$  – ТКО плівки;

$$\beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta ;$$

$H(\alpha)$  – функція, яка пов'язана з зерномежовим розсіюванням електронів.

Для моделі ізотропного розсіювання носіїв електричного струму співвідношення наступні [4]:

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

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

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

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

де  $\beta_0$  – ТКО масивного зразка;

$r$  – коефіцієнт проходження межі зерна носієм струму.

Вираз (1.5) може використовуватись при  $r > 0,3$ , а співвідношення (1.6) при всіх значеннях  $r$ .

Вперше апробацію цих моделей ТТП було здійснено Комником [5] на прикладі низькотемпературних плівок свинцю. Згідно висновку, наведеному у [5], моделі ТТП приблизно однаково описують вплив на електрофізичні властивості розсіювання носіїв заряду на межах зерен, але мають істотні відмінності у врахуванні зовнішнього розмірного ефекту. Проаналізувавши отримані дані, автор [5] прийшов до висновку, що в останньому випадку більш ефективною є модель ізотропного розсіювання. Ці висновки підтверджено у роботах [14, 15].

У таблиці 1.1 наведено значення параметрів електроперенесення, отриманих різними авторами, а саме, величину СДВП, коефіцієнта дзеркальності, коефіцієнтів проходження та розсіювання меж зерен у плівках Cu, Ni і Co, які будуть використані у якості базисних плівок у рамках даної роботи.

Для більшості полікристалічних плівкових зразків, згідно [5-6, 14, 15, 61-77], величина СДВП складає декілька десятків нанометрів, значення коефіцієнта дзеркальності – 0-0,2, коефіцієнта проходження міжкристалітних меж – 0,7-0,9, коефіцієнта розсіювання на МЗ – 0,1-0,5.

### **1.3. Вплив дифузії інохідних атомів на зміну умов розсіювання на межах зерен**

Досить значний вплив на характер електрофізичних властивостей плівок металів мають дифузійні процеси та хімічна взаємодія з інохідними атомами під час конденсації та термообробки. Дифузійні процеси призводять до зміни мікроскопічних параметрів, що описують розсіювання носіїв заряду на зовнішніх і внутрішніх межах та в об'ємі зерен [6]. Дослідженню дифузійних процесів у металевих плівках у літературі приділяється достатньо велика увага (див., наприклад, [78-92] та інші). Переважна більшість авторів робіт такого типу використовують для вивчення дифузійних процесів прилади з іонним зондом. Із аналізу літературних даних можна зробити висновок про те, що густина меж зерен суттєво впливає на протікання дифузійних процесів. Зменшення розміру зерен у плівках у порівнянні з масивними зразками підвищує концентрацію меж зерен (МЗ), вздовж яких



Таблиця 1.1

Параметри електроперенесення для одношарових плівок Cu, Ni і Co

Плі- вка	$T, K$	$d, nm$	$\lambda(1-p),$ нм	$p$	$R$	$r$	Примітка
	2	3	4	5	6	7	8
Cu	300	20-100	20,8-24,7	0	-	-	[65], $P \sim 10^{-6}$ Па модель ФЗ
	303	1-165	39,7-40,3	0	-	-	[66], $P \sim 10^{-3}$ Па модель ФЗ
	300	47-350	34,5	0	-	-	[67], $P \sim 10^{-3}$ Па модель ФЗ
	300	180-400	83	0,14	0,05	0,93	[6], модель ТПП
	300	55-175	83	-	0,35-0,42	-	[77]
	320	30-120	38,7	0	0,44	0,45	[62]
	470	30-120	35,4	0	0,50	0,37	[62]
	320	20-190	23,3-38,7	0	0,35-0,42	-	[70], $P \sim 10^{-3}$ Па, лінеаризована модель ТПП
	320	40-100	38,7	0,09	0,30-0,60	0,70-0,40	[75], $P \sim 10^{-3}$ Па, модель ізотроп- ного розсію- вання ТПП
-	<250 >250	-	-	0,35 0,52	-	[63], модель МШ	
Ni	303	-	27	0,18	-	-	[68], $P \sim 10^{-3}$ Па модель ФЗ
	300	50-400	32	0	0,31-0,75	-	[71], $P \sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$ Па, лінеаризована модель ТПП
	300	50-400	-	0,08	0,26-0,68	-	[71], $P \sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$ Па, мо- дель ізотроп- ного розсію- вання ТПП
	293	30-120	29-39	-	0,11-0,40	0,88-0,50	[69], $P \sim 10^{-6}$ - $10^{-7}$ Па, модель ефек- тивної СДВП

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Ni	373	25-90	29	0,1	0,19-0,35	0,78-0,57	[73], $P \sim 10^{-6}$ Па, модель ефек- тивної СДВП
	293	30-110	30-36	0	0,10-0,40	-	[75], $P \sim 10^{-8}$ Па, модель ефек- тивної СДВП
	300	-	29	0,10	0,19-0,35	-	[61], $P \sim 10^{-4}$ Па
	300	50-230	31,7		0,38-0,43	-	[77]
	373	25-90	29,0	0,10	0,19-0,35	0,78-0,57	[62]
	293	30-110	30-36	0	0,10-0,40	-	[62]
	300	50-400	32	0,08	0,26-0,68	0,72-0,18	[6], модель ТТП
Co	320	50-100	45,3-58,7	-	0,27-0,40	-	[76], модель ТТП ефекти- вної СДВП
	300	20-90	36,5	-	0,10-0,41	-	[70], лінеари- зована модель ТТП
	300	20-90	36,5	0,05	0,12-0,46	0,87-0,53	[70], модель ізотропного розсіювання ТТП
	300	20-90	-	0,001	-	0,99-0,87	[70], тривимі- рна модель ТТП
	320	-	36,5-61	0,05- 0,07	0,13-0,43	-	[61], $P \sim 10^{-3}$ Па
	170- 200	-	41-61	0	0,27-0,40	-	[61], $P \sim 10^{-5}$ Па
	300	20-90	61	0	0,12-0,46	0,87-0,53	[6], модель ТТП

коефіцієнт дифузії має значно більше значення, ніж в об'ємі зразка. Це пов'язано з тим, що енергія активації для зерномежової дифузії у 2-2,5 рази менша, ніж об'ємної. Тому величина ефективного коефіцієнту дифузії в полікристалічних плівках монотонно зростає при зменшенні значення розміру зерна [92]. Також на величину коефіцієнта дифузії у плівках впливає значна кількість дефектів, кристалічної будови товщина окремих шарів і співвідношення між ними та наявність або відсутність бар'єрних шарів.

Слід відмітити, що вивчення дифузії ведеться в напрямку створення на основі експериментальних даних точних моделей, які здатні передбачити протікання процесу дифузії шляхом теоретичного аналізу у масивних і плівкових матеріалах [82, 85-87, 93].

Для полікристалічних тонкоплівкових зразків зерномежова дифузія є основним механізмом масоперенесення при відносно низьких температурах через наявність великої площі меж зерен. Але зерномежова дифузія, у більш широкому понятті, - це такий процес, коли дифузія по МЗ відбувається одночасно із дифузією в об'єм решітки. Тому дифузійні процеси, що відбуваються в тонкоплівкових системах, включають в себе [78, 79]: дифузію вздовж меж кристалів; проникнення дифузанта всередину зерен з утворенням твердих розчинів або інтерметалевих фаз поряд із процесами рекристалізації, що протікають паралельно; вихід атомів одного з компонентів на поверхню з утворенням фази дифундуючого елемента.

Як уже відмічалось, автори основної маси робіт, які нами цитувались, використовували для дослідження дифузії метод ВІМС або електронної оже-спектроскопії. Цікавий метод визначення коефіцієнтів дифузії був запропонований у роботі [80] і використаний у [81]. Так, авторами роботи [80] при дослідженні впливу дифузійних процесів на електричний опір у двошарових плівкових системах на основі Ag та Au було показано, що у процесі зерномежової дифузії опір плівки, обумовлений розсіюванням на фонах та поверхні, не змінюється. Зміни величини опору на межах зерен пов'язані з появою на них електричних зарядів, змінами сил міжатомної взаємодії, коливального спектру та за рахунок утворення

на межах зерен нових фаз. При цьому, проникнення атомів дифузанта в межу зерна може викликати як зменшення опору, так і його збільшення [80].

На перший погляд здавалося б, що дифузія інерідних атомів в межі зерен призводить лише до ще більш хаотичної їх будови, внаслідок чого зменшиться коефіцієнт проходження меж. Але на основі аналізу у рамках термодинамічного підходу [10] зроблено висновок, що також може мати місце процес заліковування дефектів на МЗ атомами покриття, що обумовить збільшення коефіцієнта проходження межі зерен для електронів провідності.

Висновки [10] підтверджуються у роботі [93], де було проведено дослідження електрофізичних властивостей двошарових плівок Cu/Cr в умовах взаємної дифузії. Відмітимо, що Cu і Cr утворюють систему з низькою взаємною розчинністю. Дослідження електроопору плівкових зразків Cu, Cr і Cu/Cr/П (П - підкладка) показали, що при термічному відпалюванні їх опір зменшується, причому найбільш сильно в плівках Cu. Головною причиною такої зміни опору і, відповідно, ТКО є процеси взаємної дифузії елементів, що було підтверджено авторами [93] і мас-спектрометричними дослідженнями методом ВІМС. Невідпалені плівки в значній мірі зберігають індивідуальність шарів, але в термостабільних зразках компоненти неоднорідно розподіляються по товщині і тому вони відносяться до багатошарових вакуумних конденсатів, в яких відсутня різка границя між шарами. Термообробка приводить до дифузійних процесів, рухомою силою яких буде зменшення зерномежової поверхневої енергії в результаті насичення МЗ атомами іншого елемента, що робить межі зерен більш досконаліми. З точки зору електрофізичних властивостей цей термодинамічний ефект обумовлює зменшення коефіцієнту зерномежевого розсіювання носіїв електричного струму [93].

В роботі [57] було систематизовано результати теоретичних досліджень транспортних розмірних ефектів у двошарових полікристалічних плівок в залежності від товщини компонентів цих систем. Зроблено висновки, що при малій товщині покриття базисної плівки ( $d_2/d_1 \ll 1$ ), його власний внесок в кінетичні коефіцієнти має невелике значення, однак його абсолютна величина відрізняється від свого значення для одношарової плівки внаслідок можливості розсіювання носіїв

заряду не лише на зовнішній поверхні, але й на межі поділу шарів металу. Наявність домішок у межах зерен призводить до зміни їх розсіювальних властивостей і може як збільшувати (у випадку коли процес дифузії призводить до утворення твердих розчинів) [57], так і зменшувати (якщо атоми дифузанта викликають релаксацію пружних полів біля меж зерен) [57] коефіцієнт розсіювання електронів межами зерен. Проведення дифузійного відпалювання полікристалічного зразка може привести як до збільшення його провідності, та і до зменшення [57], що узгоджується з висновками попередньо процитованих робіт.

Необхідно відмітити, що дослідження явищ, пов'язаних з впливом на електрофізичні властивості дифузійних процесів, дає можливість відповісти на питання наскільки зерномежова дифузія впливає на відповідність експериментальних та розрахункових значень ТКО у багатошарових металевих плівках. Це пов'язано із тим, що останнім часом приділяється певна увага (див., наприклад, [93, 94]) вивченню електрофізичних властивостей багатошарових плівкових систем та мультишарів.

Встановити зв'язок між дифузійними процесами і фазоутворенням з одного боку та електрофізичними властивостями з іншого у двошарових плівкових системах спробували автори багатьох робіт (див., наприклад, [6, 10, 40, 42, 68, 78, 79, 81, 83, 93]). Ними було зроблено наступні висновки. По-перше, опір для двошарових плівок зростає за рахунок процесів взаємної дифузії, а зміна ТКО залежить від складу та ступеню взаємної розчинності компонент плівок, що входять до досліджуваних плівкових систем [6, 78, 83, 87]. По-друге, у плівкових системах із необмеженою розчинністю спостерігається збільшення опору в процесі дифузії, а у системах із інтерметалевими фазами може мати місце різна зміна опору [94-96]. По-третє, обмежені тверді розчини – високоомні [83].

Вплив дифузійних процесів на електрофізичні властивості металевих плівок Ni і Cr з тонким Ge покриттям експериментально досліджено в роботах [10, 34]. Нанесення покриття призвело до зменшення температурного коефіцієнту опору базисних плівок. Така відміна може бути пов'язана зі зміною коефіцієнта дзерка-

льності зовнішніх поверхонь та коефіцієнтів розсіювання або проходження межі зерна, внаслідок дифузії атомів з покриття по межах зерен.

Одержані результати [10, 34] вказують на те, що визначені параметри електроперенесення є чутливими до чужорідних атомів. Так, атоми Ge, які локалізуються на межі зерен, частково заліковують їх дефектну структуру, що обумовлює збільшення її прозорості. Це може бути пояснено існуванням дифузії атомів покриття по межах зерен Ni та Cr у процесі термообробки.

Авторами [10] проаналізовано можливість реалізації такого механізму з точки зору термодинаміки на підставі роботи [97]. Більш докладно зупинимось на теоретичних результатах і висновках роботи [10]. Якщо відбувається процес залікування дефектів на межах зерен домішковими атомами покриття, то згідно властивостей термодинамічних потенціалів зміна вільної енергії Гельмгольца  $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$  ( $\Delta E$ ,  $\Delta S$  – зміни внутрішньої енергії системи та ентропії, відповідно) повинна бути від'ємною і проходити через мінімум при ізотермо-ізохорному процесі наближення системи до стану рівноваги.

У роботі [10] було визначено зміну вільної енергії  $F$  системи покриття/плівка за рахунок процесів взаємної дифузії і залікування дефектів, виходячи з того, що базисна плівка є моноблочною по товщині, а площа її поверхні значно менша за площу МЗ. Це дало підставу знехтувати кількістю дефектів на поверхні плівки у порівнянні з кількістю дефектів на міжкристалічних межах. Схема структури такої плівки зразу після конденсації покриття наведена на рис. 1.4.

При відпалюванні плівки з покриттям за певної температури, згідно експериментальних даних, відбуваються процеси дифузії атомів покриття по межах зерен в об'єм базисної плівки, що відповідно призводить до збільшення ентропії  $S$  системи і зменшення вільної енергії  $F$  внаслідок наближеній зразка до стану термодинамічної рівноваги.

Вважаючи, що залікування дефектів відбувається, було з'ясовано, що це можливо лише при умові, коли енергія залікування дефекту чужорідним атомом більша за енергію утворення дефекту атомом базисної плівки. Рисунок 1.5 дає ілюстрацію цієї умови.

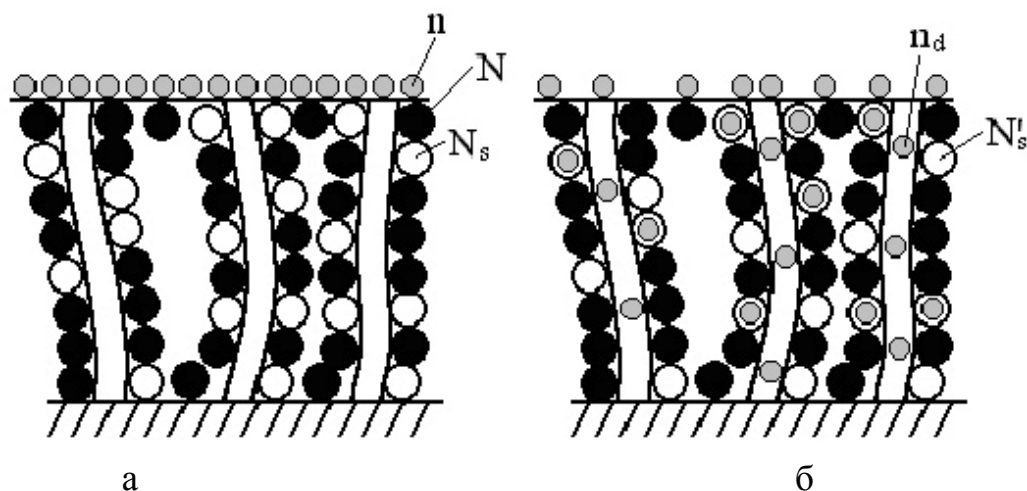


Рис. 1.4. Механізм заліковування дефектів у плівках: а – структура плівки після конденсації покриття; б - структура плівки після закінчення дифузійних процесів та процесів заліковування дефектів [10]

Атом покриття, який продифундував по межі зерна до місця знаходження дефекту, буде знаходитись на певному дефектному енергетичному рівні  $E_3$ , і якщо цей рівень знаходиться вище дефектного рівня  $E_2$  атома базової плівки, то при достатній енергії активації заліковування дефектів цей процес може мати місце.

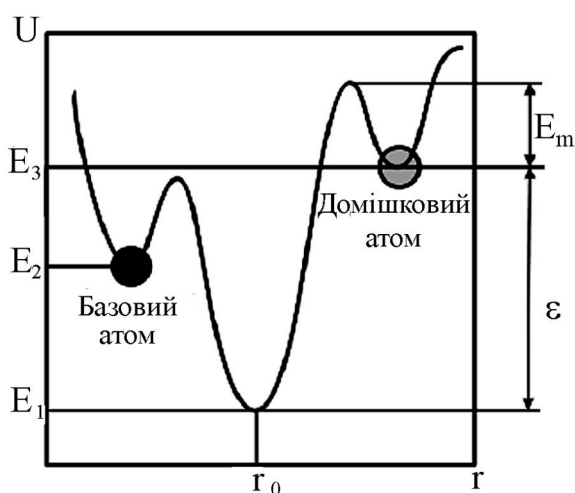


Рис. 1.5. Якісна залежність потенціальної енергії  $U$  атомів базисної плівки та домішки в залежності від відстані  $r$  до бездефектного положення  $r_0$  ( $E_m$ -енергія активації заліковування дефектів) [10]

Згідно означення статистична ентропія визначається співвідношенням:

$$S = k \ln W ,$$

де  $k$  – стала Больцмана;

$W$  – термодинамічна ймовірність, тобто кількість мікростанів, що визначають макростан системи.

Ентропію ( $S_1$ ) і вільну енергію ( $F_1$ ) системи до початку дифузійних процесів та заліковування дефектів можна виразити такими формулами:

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

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

де  $N$  – кількість атомів базисної плівки, що формують межу зерна;

$N_s$  – рівноважна кількість вакансій на МЗ;

$E_1$  – внутрішня енергія плівки до початку дифузійних процесів та заліковування дефектів.

Після дифузії атомів покриття та заліковування дефектів у процесі термообробки вільна енергія буде визначатись за співвідношенням:

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

де  $E_2$  – внутрішня енергія плівки після завершення дифузійних процесів та заліковування дефектів;

$N'_s$  – 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 [97]).

Таким чином,

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

де  $\varepsilon$  – енергія заліковування одного дефекту, а знак “–” означає, що при заліковуванні дефекту енергія виділяється.



Якщо загальна кількість атомів покриття  $n \ll N$ , то невиняткова така ситуація, коли практично всі атоми покриття будуть приймати участь у дифузійних процесах і заліковуванні дефектів. З урахуванням цього  $n_d = n = N_s - N'_s$ , тоді

$$\Delta F = -\varepsilon(N_s - N'_s) - kT \ln \frac{(N - N_s)! N_s!}{(N - N'_s)! N'_s!}.$$

Якщо використати формулу Стірлінга  $n! \cong \sqrt{2\pi n} (n/e)^n$ , (або  $\ln n! \approx n \ln n - n$ , оскільки  $n \ln n \gg (\ln 2\pi n)/2$ ), то після математичних перетворень було отримано:

$$\Delta F = -\varepsilon(N_s - N'_s) - kT \left[ (N - N_s) \ln(N - N_s) + N_s \ln N_s - (N - N'_s) \ln(N - N'_s) - N'_s - N'_s \ln N'_s + N_s \right]$$

Виходячи із умови  $\partial \Delta F / \partial N'_s = 0$ , автори [10] визначають рівноважну концентрацію дефектів  $N'_s$ :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial N'_s} = \varepsilon - kT \left[ \ln(N - N'_s) + 1 - 1 - \ln N'_s - 1 \right].$$

Враховуючи, що  $\ln(N - N'_s) \gg 1$  та  $\ln N'_s \gg 1$ :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial N'_s} \cong \varepsilon - kT \ln \frac{N - N'_s}{N'_s} = 0.$$

Оскільки  $N \gg N'_s$ , одержуємо кінцеве співвідношення для кількості дефектів, яка залишилась у межах зерен базисної плівки після заліковування:

$$N'_s = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Подібним чином автори [10] знаходять рівноважну концентрацію вакансій на межах зерен  $N_s$ :

$$N_s = N e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}},$$

де  $\varepsilon_g$  – енергія утворення дефекту.

Якщо заліковування дефектів відбувається, то  $N_s' < N_s$ , а це можливо лише при умові, коли енергія заліковування дефекту чужорідним атомом більша за енергію утворення дефекту атомом базисної плівки, тобто  $\varepsilon > \varepsilon_g$ . Поряд з цим, можливий і процес утворення додаткових дефектів на МЗ внаслідок дифузії атомів покриття у базисну плівку [10].

Із приведених вище експериментальних результатів витікає, 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. Наявність тонкого покриття із напівпровідника, діелектрика чи металу на поверхні призводить до зміни її коефіцієнта дзеркальності, а дифузія атомів покриття по межах зерен змінює коефіцієнти розсіювання і проходження МЗ, що, у свою чергу, впливає на електрофізичні властивості. Величина і знак цієї зміни залежать від матеріалу плівки і покриття. У зв'язку з цим відкриваються перспективи завдяки легуванню невеликою кількістю домішкових атомів межі зерен або завдяки нанесенню тонкого покриття (підшару), створювати зразки з потрібними електрофізичними властивостями. Такі матеріали можуть конкурувати з одношаровими плівками, оскільки шляхом нанесення покриття можна отримати елементи з необхідними характеристиками.

## Висновки до Розділу 1

1. Наявність тонкого покриття із металу, напівпровідника чи діелектрика на поверхні базисної плівки призводить до зміни її поверхневого розсіювання, причому може як зростати, так і зменшуватись коефіцієнт дзеркальності зовнішньої поверхні.

2. Для розрахунку параметрів електроперенесення у плівках металів з покриттям найбільш придатні лінеаризована та ізотропна моделі Тельє, Тоссе, Пішар, які враховують як поверхневе, так і зерномежеве розсіювання носіїв електричного заряду.

3. У літературі відсутні системні дані (отримані на основі експериментальних результатів про електрофізичні властивості) про величину коефіцієнтів розсіювання і проходження меж зерен, на яких сегрегують домішкові атоми металів або напівпровідників.

4. Аналіз на основі термодинамічного підходу показує, що внаслідок дифузії чужорідних атомів по межах зерен можливе як утворення, так і заліковування на них дефектів. Це може призвести до погіршення або покращення умов розсіювання носіїв електричного заряду на міжкристалічних межах.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Узагальнюючи результати літературного огляду, визначимо подальший напрям наших експериментальних досліджень. Як було сказано вище, у літературі не існує системних даних про характер і рівень впливу дифузії інохідних атомів по межах зерен на коефіцієнти розсіювання і проходження МЗ тонких плівок металів. Саме тому метою наших досліджень стало вивчення впливу тонкого покриття із металу або діелектрика на електрофізичні властивості металевих плівок Cu, Ni і Co в умовах прояву зовнішнього і внутрішнього розмірних ефектів.

Вибір металів Cu, Ni і Co як матеріалів базисних плівок обумовлений рядом факторів. По-перше, електрофізичні властивості одношарових плівок цих металів досить повно досліджені, про що свідчать дані приведені в таблиці 1.1. Тому ми можемо мати змогу порівнювати наші дані про величину питомого опору, ТКО та параметрів електроперенесення з відомими літературними джерелами, що зробить наступні наші висновки більш коректними. По-друге, плівки вказаних металів відносно малочутливі до взаємодії із газами залишкової атмосфери: дотримуючись певних умов конденсації у плівках можна сформувавши фазовий стан, який відповідає фазовому стану масивних зразків з досить близькими параметрами кристалічної решітки. По-третє, плівки Cu, Ni і Co, отримані при температурах підкладки, вище за кімнатну, мають різну дисперсність кристалітів. Тобто для них характерно відношення товщини до середнього розміру зерна:  $L > d$  – для плівок Cu;  $L \approx d$  у плівках Ni;  $L < d$  – для плівок Co.

Потрібно також відмітити той факт, що до вивчення різних властивостей плівок Cu, Ni і Co, останнім часом в літературі приділяється велика увага (див., наприклад, [47, 63, 64, 67, 91, 98-104] і т.д.). Такий інтерес обумовлений практичним використанням як чистих плівок цих металів у мікроелектроніці, наноелектроніці, приладобудуванні, так і тим, що плівки Cu, Ni і Co входять до складу багатшарових систем [17-19, 42-44, 105-112] та твердих і надтвердих наноконкомпозитних покриттів [113-114], так і плівкових сплавів [115-118].

Вибір  $\text{SiO}_2$  обумовлено досить широким спектром його використання у мікроелектронних структурах як проміжного шару, підшару, захисного покриття тощо, що пов'язано із його електрофізичними властивостями і термостабільністю.

Вибір таких металевих пар, як Cu і Ni та Ni і Co обумовлений тим, що вони мають високу, але обмежену взаємну розчинність один в одному [7] при відносно низьких температурах  $< 0,3 T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавлення), і частина іноридних атомів залишиться на межах зерен, а частина продифундує в об'єм зерна. У цьому випадку для покриття очікується більш високий коефіцієнт акомодациї, тобто його атоми повинні швидше продифундувати в об'єм плівки, але, оскільки зерномежова дифузія має значно вищу швидкість, ніж об'ємна [92], то слід очікувати зміну умов розсіювання носіїв заряду на межах зерен плівок Cu, Ni і Co внаслідок дифузії по них атомів тонкого металевого покриття. У результаті зерномежової дифузії та подальшої дифузії атомів покриття із МЗ в їх об'єм (з утворенням т.р.) відбувається певна трансформація меж зерен базисних плівок. Тому потрібно очікувати зміну умов розсіювання носіїв заряду на МЗ. Покриття із  $\text{SiO}_2$  не розчиняється в жодному із вибраних нами металів базисного шару, тобто воно повинне залишитись на поверхні, бо є стійкою речовиною, а молекулярний об'єм  $\text{SiO}_2$  більший за атомарний базисних плівок [97]. Тому, у випадку нанесення покриття із  $\text{SiO}_2$ , слід очікувати більший вплив покриття на поверхню базисної плівки, тобто зміну поверхневого розсіювання, а при нанесенні покриття із металів, навпаки, повинне змінюватись розсіювання на внутрішніх поверхнях базисних плівок (на МЗ).

## **2.1. Методика отримання зразків та дослідження їх електрофізичних властивостей [20-22]**

Коректне дослідження впливу покриття різного типу на електричний опір плівок потребує певних високих вимог до якості проведення експерименту. У зв'язку з цим нами було розроблено, виготовлено і випробувано підкладкотримач, який дозволяє:

- розміщувати підкладку, на якій одночасно можна отримати три плівкові зразки з однаковими геометричними параметрами (довжина, ширина і товщина) та вимірювати їх електричний опір;
- нагрівати підкладку від кімнатної температури до 650 К; при чому, зміна температури з часом повинна відбуватися лінійно;
- мати систему механічних заслінок, що дозволяла б перекривати потік парів металу до підкладки та диференціювати напilenня покриттів з металу і діелектрику на різні підкладки.

Конструкцію розроблено для використання у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М (рис.2.1).

Для дослідження електрофізичних властивостей плівок з покриттям в якості підкладок було взято пластинки з полікору ВК-100 розміром 14×20 мм. На підкладки було наплено термічним методом контактні майданчики  $\text{Cu}(150-200)/\text{Cr}(30-50)/\text{П}$  (у дужках вказано товщину в нм) певної конфігурації (рис. 2.2), що дозволяло вимірювати електричний опір трьох досліджуваних плівкових зразків. Шар хрому товщиною 30-50 нм забезпечував добру адгезію з підкладкою, а верхній шар міді товщиною 150-200 нм – низьку електропровідність контакту. Для покращення адгезії контактні майданчики відпалювались при  $T=350-400$  К протягом 7-10 хвилин. Завдяки використанню маски певної геометричної форми на підкладці одержувались три базисні плівки  $\text{Cu}$ , або  $\text{Ni}$ , або  $\text{Co}$  однакової товщини, ширини і довжини. В подальшому одна з них (зазвичай середня) залишалась непокритою і використовувалася для контролю зміни опору плівок із покриттям (див. рис. 2.2). Для вимірювання електричного опору використовувались прижимні контакти з ніхромових пластин. Вимірювання опору проводилося за допомогою цифрових вольтметрів В7-23 і В7-38 з точністю  $\pm 0,01$  Ом.

Заслінка, яка була розроблена і виготовлена з нержавіючої сталі, дозволяла забезпечити необхідні режими експерименту при нанесенні плівок  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  і  $\text{SiO}_2$  термічним методом і плівок  $\text{Co}$  електронно-променевим методом та виконувала функцію додаткового екрану над підкладками у процесі нагріву. Для керування

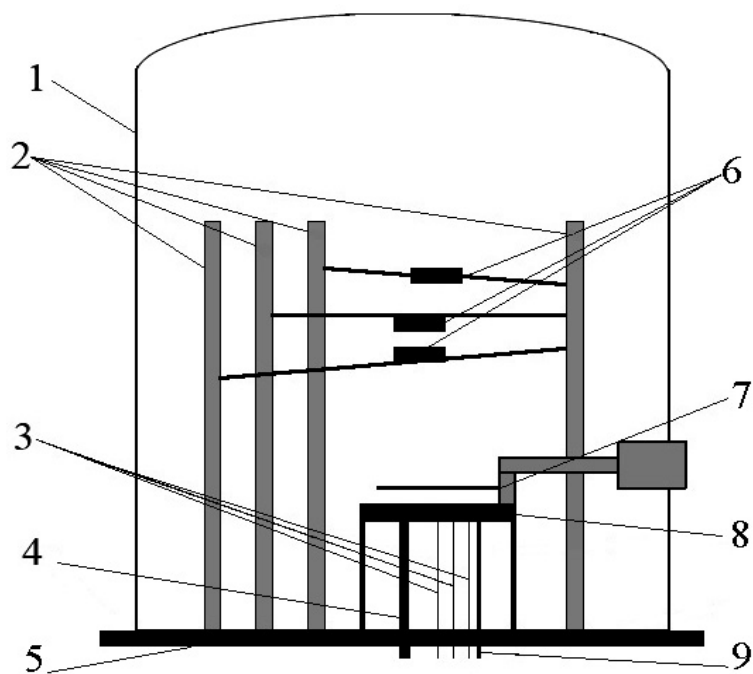


Рис. 2.1. Схематичне зображення устаткування вакуумної камери:

- 1 – ковпак вакуумної камери;
- 2 – штативи, через які відбувається живлення випарників;
- 3 – виводи для вимірювання електричного опору;
- 4 – електричні виводи для підведення напруги до нагрівача;
- 5 – опора вакуумної камери;
- 6 – випарники різного типу: „човник” для Cu, вольфрамовий дріт з наважкою Ni, електронно-променева гармата для Co, кошик для  $\text{SiO}_2$ ;
- 7 – механічна система “заслінок” з важелями керування;
- 8 – підкладкотримач з підкладкою і нагрівачем ;
- 9 – мідь-константанова термопара

заслінкою використовувався стандартний герметичний ввід обертального руху у вакуумній установці ВУП-5М.

Плівки міді отримувались термічним випаровуванням з стандартного випарника типу „човник”. Методика випарування нікелю термічним методом була нами вдосконалена. Через вольфрамовий дріт діаметром 0,5 мм, довжиною 20 мм, на якому було розміщено наважку з нікелевої фольги, пропускали електричний струм від блоку живлення випарника. Запропонована методика дозволяє отримувати плівки нікелю будь-якої товщини (в тому числі тонкі покриття), що залежить від маси наважки на випарнику.

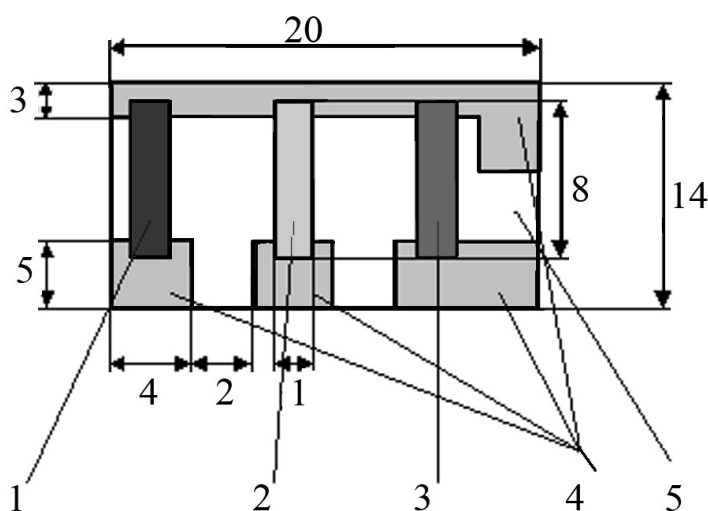


Рис. 2.2. Полікорова підкладка з плівковими зразками (розміри на рисунку вказано в мм):

- 1 – плівка з покриттям із металу;
- 2 – плівка без покриття;
- 3 – плівка з покриттям із  $\text{SiO}_2$ ;
- 4 – контактні площадки;
- 5 – підкладка з полікору ВК-100

Для конденсації плівок  $\text{Co}$  було використано електронно-променеве випарування. Гармата складається з катодного і анодного вузлів, розділених між собою керамічним ізолятором. Матеріал, який випаровується, кріпився до вольфрамового аноду шляхом точкового зварювання. Розігрівання матеріалів до необхідної температури здійснювалось шляхом бомбардування потоком електронів, прискорених різницею потенціалів 1,5 – 2 кВ, які були отримані шляхом термоелектронної емісії з вольфрамової нитки – катоду. Прискорююча напруга до анодного блоку підводилась від переполюсованого блоку живлення БП-100. При отриманні плівок  $\text{SiO}_2$  використовували стандартний конусний кошик, в який засипали порошок діоксиду кремнію. До підкладки кошик був повернутий вершиною конуса. Протилежна її частина закривалась молібденовою фольгою, що дозволило підвищити коефіцієнт корисної дії випарування, оскільки, в процесі нагріву, крупинки



$\text{SiO}_2$  не вилітають через відкриту частину кошика і випаровування проходить в певному, обмеженому вершиною конуса, напрямку.

Під задачу, що була поставлена, було виготовлено мідний підкладкотримач (рис. 2.3), що дозволяв щільно закріпити підкладку, розмістити прижимні контакти, маску, заслінку та керування нею. На підкладкотримачі було змонтовано нагрівач, що представляє собою вольфрамову спіраль та екран з нержавіючої сталі. Нагрівач живиться від джерела електричного струму установки ВУП-5М, що призначений для подібного використання.

Температура підкладки при конденсації є виключно важливим параметром, що впливає на електрофізичні, механічні та структурні характеристики плівкових зразків. У роботі [119] було досліджено електрофізичні властивості плівок міді в інтервалі товщин від 12 до 200 нм, що були отримані при температурі 280 – 350 К. Вимірювання опору після конденсації та при температурі 300 К після термообробки показало, що на залежності опору від температури підкладки спостерігається мінімум при деякій оптимальній температурі, близький до температури Дебая міді. Узагальнюючи результати роботи [119] можна зробити висновок: коли температура підкладки при конденсації плівок є близькою до температури Дебая, то плівки будуть мати мінімальне значення питомого опору та максимальну можливу чистоту при інших рівних умовах конденсації.

У зв'язку з цим, у наших дослідженнях конденсація базисних плівок Cu, Ni та Co проводилась при температурах близьких до температури Дебая для масивних зразків: ( $\Theta_{0D}^{Cu}=343$  К,  $\Theta_{0D}^{Ni}=465$  К,  $\Theta_{0D}^{Co}=385$  К [120]). Слід відмітити те, що подібний підхід був частково використаний у роботі [71]). Температура відпалювання фіксувалася мідь-константовою термопарою, що мала безпосередній контакт з підкладкою, з використанням вольтамперметру М2051 (точність  $\pm 1$  К).

Окрім температури підкладки на електрофізичні властивості і фазовий склад впливають вакуумні умови отримання плівкових зразків, такі, як ступінь вакууму ( $P$ ) і швидкість конденсації ( $\omega$ ). Вказані три фактори визначають величину параметра конденсації  $\alpha=P/(\omega\sqrt{T_H})$  [121]. Нами було враховано висновок

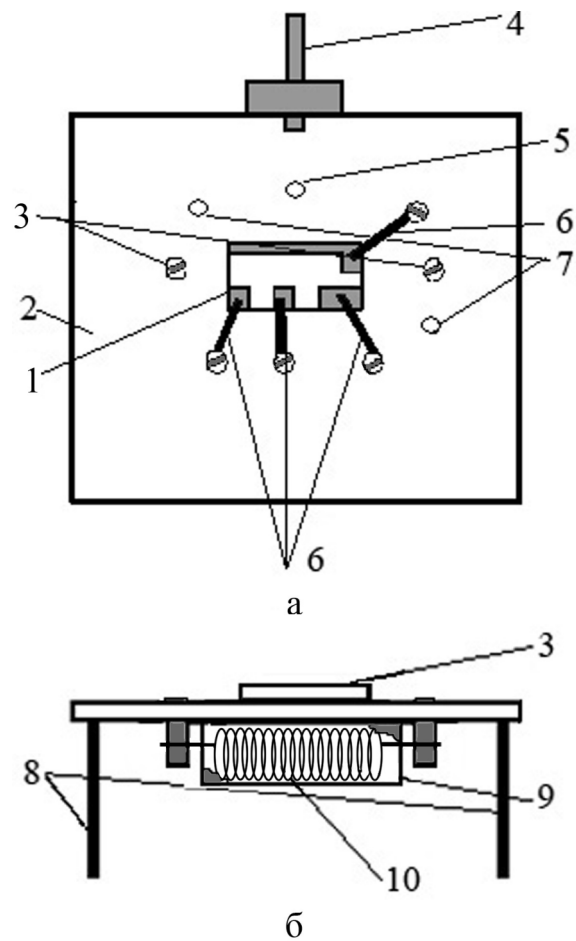


Рис. 2.3. Схематичне зображення підкладкотримача: вид зверху (а), вид збоку (б):

- 1 – підкладка;
- 2 – мідний столик;
- 3 – гвинти нагрівача;
- 4 – важіль керування заслінкою;
- 5 – отвір для гвинта, на якому кріпиться заслінка;
- 6 – прижимні контакти;
- 7 – отвори для гвинтів, що утримують маску;
- 8 – ніжки столика;
- 9 – сталевий екран нагрівача;
- 10 – вольфрамова спіраль нагрівача

роботи [121] при визначенні оптимальних умов отримання плівкових зразків, при яких вони мають фазовий склад, відповідний масивним матеріалам. У наших дослідженнях ступінь вакууму складав  $\sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$  Па.

Швидкість конденсації визначалась за кінцевою товщиною і часом осадження і для плівок Cu, Ni і Co відповідно складала величину 1,5-2,5; 0,4-0,8 та 0,3-0,6 нм/с. Товщина базисних плівок визначалась інтерферометричним методом з використанням приладу МП-4. При  $d > 40$ -50 нм точність вимірювання товщини становить  $\sim 10$ -20%. Ефективна товщина покриттів з металів визначалась за масою наважки, яка випарювалась повністю. У випадку нанесення покриття із SiO<sub>2</sub> використовувався метод кварцевого резонатора [122], що дозволяв отримувати товщину покриття із точністю до 10%.

Схема проведення експериментів для дослідження електрофізичних властивостей була наступною:

1-й етап – отримання трьох плівкових зразків базисної плівки з однаковими геометричними розмірами і товщиною при температурах підкладки близьких до температури Дебая для масивних зразків з наступним охолодженням до кімнатної температури;

2-й етап – відпалювання, без порушення вакууму, плівок за схемою «нагрівання ↔ охолодження» протягом двох-трьох циклів в інтервалі температур 300 – 550 К (Cu), 300-630 К (Ni) и 300 – 650 К (Co) К для термостабілізації електрофізичних властивостей і заліковування дефектів кристалічної будови;

3-й етап – нанесення, без порушення вакууму, термічним способом тонкого покриття із металу ( $d \leq 1$ -2 нм) або SiO<sub>2</sub> з послідуною стабілізацією системи протягом 30 хвилин;

4-й етап – відпалювання, без порушення вакууму, зразків протягом 1-2 циклів в наведених вище інтервалах температур;

5-й етап – охолодження плівок у вакуумі за допомогою рідкого азоту до температур 100-110 К.

Проведення низькотемпературних досліджень відбувалося з використанням спеціально виготовленого столика, який кріпився до судини, що поміщалась у

вакуумній камері установки ВУП-5М та охолоджувалась рідким азотом.

## 2.2. Методика дослідження структурних характеристик та елементного складу

Дослідження структури та фазового складу плівкових зразків проводилося за допомогою просвічуючих електронних мікроскопів ПЕМ-125К та ЕММА-4. Для проведення електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень полікристалічні плівки конденсувались сіточки-підкладки з підшаром вуглецю, товщиною порядку 20 нм. Методика отримання була такою, як для проведення досліджень електрофізичних властивостей аналогічних плівок з тонким покриттям.

Електронографічні дослідження було проведено при роботі мікроскопа в режимі дифракції. Обробка отриманих електронограм включала в себе вимірювання діаметра кілець в двох взаємно перпендикулярних напрямках з розрахунком міжплощинних відстаней ( $d_{hkl}$ ) за формулою:

$$d_{hkl} = \frac{D_{hkl}^0 d_{hkl}^0}{D_{hkl}}, \quad (2.1)$$

де  $h, k, l$  – індекси Міллера;

$d_{hkl}^0$  - міжплощинна відстань еталону;

$D_{hkl}, D_{hkl}^0$  - діаметри дифракційних кілець від досліджуваного і еталонного зразків на електронограмах.

Постійні приладів  $C = D_{hkl}^0 d_{hkl}^0$ , обраховувались за допомогою еталонного зразка з відомими міжплощинними відстанями, у якості якого виступали відпалені плівки Al, товщиною 50-60 нм.

Параметри решітки ( $a, c$ ) обчислювались з використанням відомих співвідношень для кристалітів кубічної та гексагональної сингонії [4, 123]:

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + kh}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}, \quad a_{hk0} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hk0} \sqrt{h^2 + kh + k^2}, \quad c_{001} = l d_{001}. \quad (2.3)$$

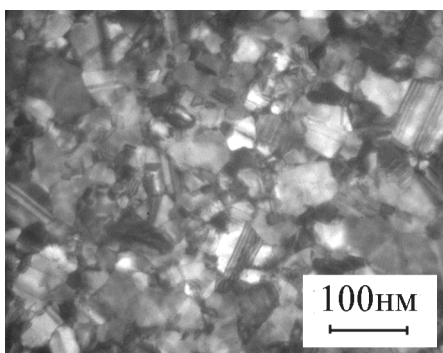
При інтерпретації результатів розшифровки електронограм використовувалися відомі табличні дані [124] про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків Cu, Ni, Co та їх сполук. При розшифровці електронограм використовувалась комп'ютерна програма Proga, що дозволило підвищити точність розрахованих даних проміжку відстані для  $a$  близько на порядок до  $\pm 0,0005$  нм, за рахунок вищої точності вимірювання діаметрів кілець електронограм.

За допомогою отриманих нами електронно-мікроскопічних знімків кристалічної структури було отримано інформацію про форму та розмір кристалітів. Для цього будувалися гістограми у вигляді залежностей  $N=f(L)$ . З них було визначено найбільш ймовірні розміри кристалітів ( $L_n$ ), що відповідають максимумам на залежності  $N=f(L)$ . Щоб знайти середній розмір зерна у площині плівки було використано наступне співвідношення [123]:

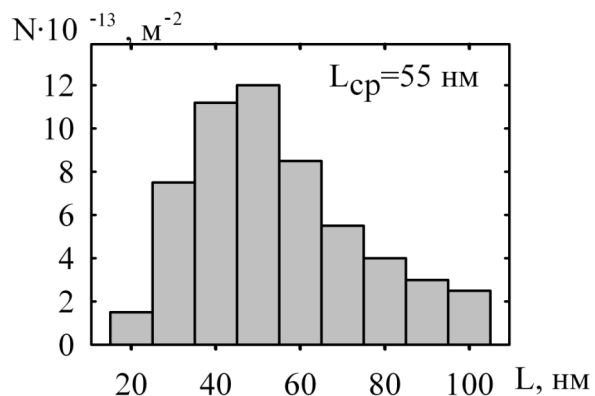
$$L_{cp} = \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots + N_n L_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} \quad (2.9)$$

де  $N_i, L_i$  - концентрація і середнє значення розміру кристалітів в обраному інтервалі  $\Delta L_i$ .

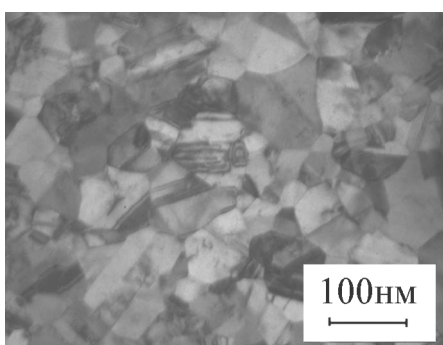
На рисунку 2.4 наведено приклади мікроструктури і гістограм для одношарових зразків базових плівок Cu, Ni та Co. Плівки Cu і Ni є крупнодисперсними, а Co – дрібнодисперсними. Причому у випадку плівок Ni середній розмір зерна  $L$  складає порядку  $d$ . Для плівок Co значення  $L$  слабо залежить від  $d$  і складає для гексагональної фази 17-20 нм, в той час як включення ГЦК фази мають середній розмір близько 5 нм. У плівках Cu розмір  $L$  зростає зі збільшенням  $d$  і в інтервалі товщин  $d=20-70$  нм  $L > d$  ( $L \approx 40-110$  нм). Як буде проілюстровано далі, отримані значення середнього розміру зерна узгоджується з відомими літературними даними [див. наприклад, 62, 71, 125, 126].



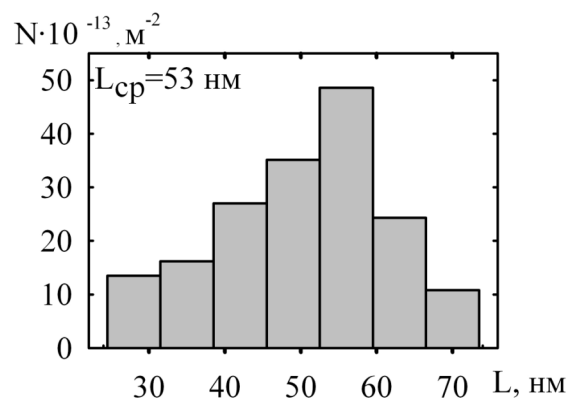
а



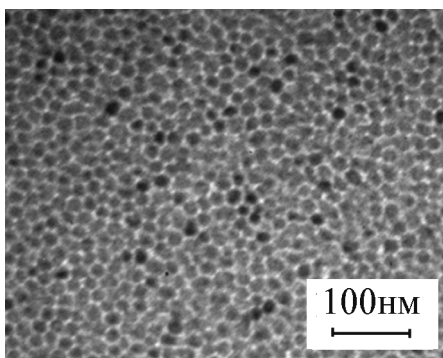
б



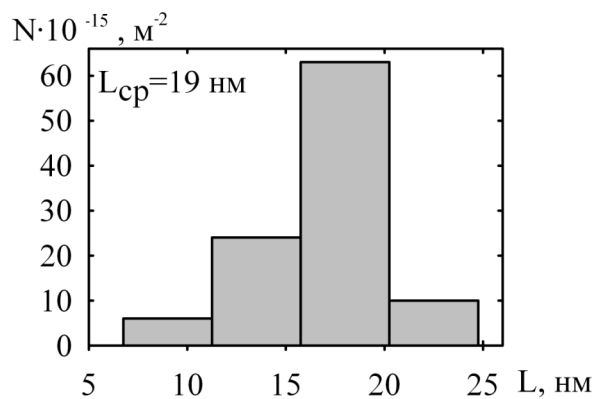
в



г



д



е

Рис. 2.4. Приклади мікроструктури і гістограм для плівок Cu(42)/П (а, б), Ni(52)/П (в, г), і Co(32)/П (д, е). В дужках вказана товщина в нм

Дослідження дифузійних процесів плівкових зразків Cu, Ni і Co з тонким покриттям із Ni (SiO<sub>2</sub>), Cu (SiO<sub>2</sub>), Ni (SiO<sub>2</sub>) відповідно проводилося методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) за допомогою приладу МС-7201М [123]. Під задачу дослідження дифузійних процесів в металевих плівках з тонким покриттям було використано наступну методику отримання плівкових зразків та обчислення експериментальних результатів. У якості підкладок використовувались діелектричні ситалові пластини. Методика отримання плівкових зразків для проведення досліджень дифузійних процесів методом ВІМС була аналогічною тій, що використовувалась при дослідженні електрофізичних властивостей. Тобто базисні плівки конденсувались при температурі, що була близькою до температури Дебая для масивних зразків. Після охолодження зразків до кімнатної температури, проводилася термостабілізація за схемою „нагрівання-охолодження” в інтервалі температур 300 – 550 К (Cu), 300-630 К (Ni) и 300 – 650 К (Co). Наступним етапом було нанесення тонких покриттів (~5 нм) із металів або діоксиду кремнію після чого один із плівкових зразків заданої системи відпалювався у вакуумі при фіксованих значеннях температури для активації процесів дифузії, а інший залишався нетермостабілізованим для проведення порівняльного аналізу методом ВІМС.

Для отримання дифузійних профілів проводився безперервний запис мас-спектрів вторинних іонів по мірі травлення зразків по глибині іонами Ag<sup>+</sup> з енергією 10 кеВ. Розшифровки мас-спектрів вторинних іонів була проведена в три етапи за методикою, що описана в [127]. Коротко зупинимось на цих етапах розшифровки.

На першому етапі встановлювалась наявність піків і складався список їх висот в залежності від масового числа (мас-спектри можуть включати і піки від дво-зарядних атомних іонів). Другий етап був присвячений ідентифікуванню піків мас-спектру на основі вкладів одноатомних, молекулярних і кластерних іонів. Результатом цих двох етапів є отримання переліку ідентифікованих типів іонів і відповідних їм іонних струмів, підсумованих по всіх ізотопних комбінаціях. На третьому етапі складався список ідентифікованих елементів і відповідних їм концентрацій на підставі переліку ідентифікованих типів іонів. При розшифровці мас-

спектрів використовувалась таблиця природної розповсюдженості ізотопів. На завершальному етапі будувались дифузійні профілі залежності відносної концентрації  $c/c_0$  ідентифікованих елементів від товщини  $d$  досліджуваної плівкової системи та проводився розрахунок ефективного коефіцієнта дифузії.

В нашому випадку після нанесення тонкого покриття на базисну плівку та проведення термообробки доцільним було б вивчити топологію мікрорельєфу поверхні таких зразків. Одним із методів, придатним до цього, є атомно-силова мікроскопія (АСМ) [128, 129], що в останній час має досить широке застосування при дослідженні топології поверхні плівкових зразків [130, 131], наноконструкцій [132], а також покриттів [133].

Дослідження методом АСМ невідпалених та відпалених плівкових зразків Ni/Cu/П і SiO<sub>2</sub>/Cu/П здійснювалися в лабораторії фізики поверхні Інституту ядерної фізики ПАН (м. Краків) і описано в [123, 134]. Прилад був сконструйований Я. Леккі (зовнішній вигляд наведено на рис. 2.5) і дозволяє отримати АСМ-зображення в режимі топографії чи профілю поверхні плівкових зразків.

Методика отримання плівкових зразків для проведення досліджень топології поверхні за допомогою АСМ була аналогічною тій, що використовувалась при дослідженні електрофізичних властивостей. У якості підкладок, як і при дослідженні методом ВІМС, використовувались діелектричні силікатові пластини.

Спрощена блок-схема АСМ наведена на рисунку 2.6. Коротко зупинимось на основних моментах принципу дії АСМ. Зразок, який необхідно дослідити, розміщується на поверхні трубки п'єзосканера. Сканер складається з декількох електродів, які дозволяють проводити сканування зразка в напрямку площини  $x$ - $y$  та в напрямку осі  $z$ . Гостра голка розташовується на вільному кінці гнучкої консолі (пружини) та знаходиться у контакті зі зразком. Між голкою та зразком, якщо їх наблизити на певну відстань, виникають механічні сили відштовхування або притягування [123]. Величина сили становить  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Н, а природа обумовлена вандер-ваальсівською взаємодією між атомами. Ці сили можна виміряти за допомогою мікроскопічних інструментів, наприклад, пружини із жорсткістю 1 Н/м. Така



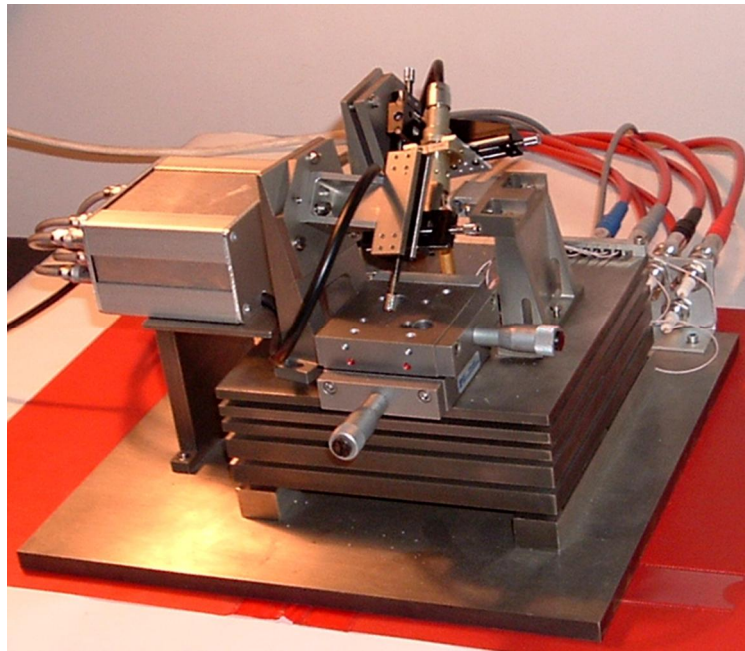


Рис. 2.5. – Зовнішній вигляд приладу атомно-силового мікроскопу [123]

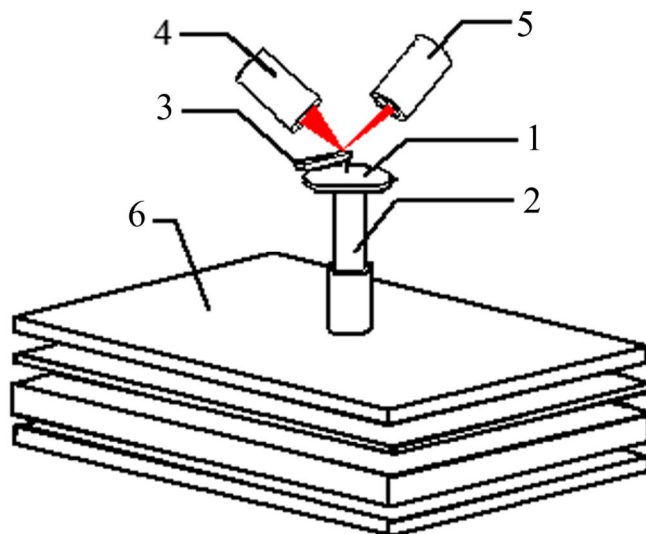


Рис. 2.6. Спрощена блок-схема АСМ:

- 1 - зразок;
- 2 - п'єзосканер;
- 3 - пружина з голкою;
- 4 - напівпровідниковий лазер;
- 5 - детектор;
- 6 - антивібраційна підкладка [123]

пружина під дією  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Н може відхилитися на відстань декілька нанометрів. Для реєстрації зміщення пружини використовується оптичний метод. Промінь від напівпровідникового лазера призмою направляється на задню частину консолі біля її вільного кінця, відхиляючись приблизно на  $10^\circ$  відносно горизонтальної площини. Відбитий промінь від вершини консолі направляється крізь дзеркало на фотоприймач (детектор), який є розділений на чотири частини. Диференційований сигнал від верхніх та нижніх фотодіодів є сигналом атомно-силового мікроскопу, а його величина є мірою відхилення лінії консолі. Топографічні особливості зразка змушують голку змінювати своє положення у вертикальному напрямку, що призводить до зміни напрямку відбитого лазерного променя та відповідно до зміни інтенсивності сигналу приладу. Параметри атомно-силового мікроскопу в першу чергу визначаються жорсткістю пружини. Деформація пружини під дією атомних сил повинна бути значною. Як правило, пружину виготовляють зі стрічки алюмінію розміром  $0,8 \times 0,25 \times 0,5$  мм або з оксиду кремнію, нанесеного на кремній. При виготовленні голки з феромагнітних матеріалів можна вивчати магнітну структуру феромагнетиків з роздільною здатністю декілька нанометрів з одночасним вивченням рельєфу та електронних характеристик [123].

Метод АСМ є досить зручним для дослідження топології поверхні матеріалів мікроелектроніки. Прилад дає можливість спостерігати кристалічну решітку з атомним збільшенням. Перевагою атомного силового мікроскопа над скануючим тунельним мікроскопом є можливість дослідження поверхні діелектричних матеріалів, що ми і застосували в нашому випадку при дослідженні покриття із діоксиду кремнію.

За методикою для обробки результатів АСМ, наведеною в [133-138], за допомогою комп'ютерної програми проводиться обрахунок статистичних даних виходячи із топології поверхні досліджуваного зразка. Найпростішим підходом для описання довільної шорсткості поверхні є застосування функції розподілу висоти та її похідних. Функція розподілу визначає ймовірність знаходження висоти поверхні в проміжку від  $h$  до  $h+dh$ , в той час як її похідні дають інформацію про характер розподілу висоти, її відхилень, асиметрії. Серед розподілів висоти найбільш

часто застосовується розподіл Гауса. Різна поверхнева шорсткість може мати різний розподіл висоти. В цьому класичному підході застосовується ряд статистичних функцій, серед яких: похідна першого порядку  $\langle h \rangle$ , так звана середня поверхнева шорсткість та похідна другого порядку від змінної  $h$ , так звана середня квадратична шорсткість  $\sigma$  та інші [134], включаючи статистичні функції автокореляції  $C(R)$  та кореляційну функцію «висота-висота»  $G(R)$ , які пов'язані між собою ( $R$  це множина позицій точок поверхні, в кожній із яких обраховуються дані статистичні функції).

Із знаходженням статистичних функцій  $G$  і  $C$  та будуються залежності  $G(R)$  і  $C(R)$  [134-136]. На основі отриманих графіків (див. рис. 2.7-2.8) знаходять середній розмір зерна на топографічному знімку поверхні, значення якого відповідає величині першого піка (максимуму) (значення  $R$  на графіку  $G(R)$ ) та першій западині (мінімуму) (значення  $R$  на графіку  $C(R)$ ).

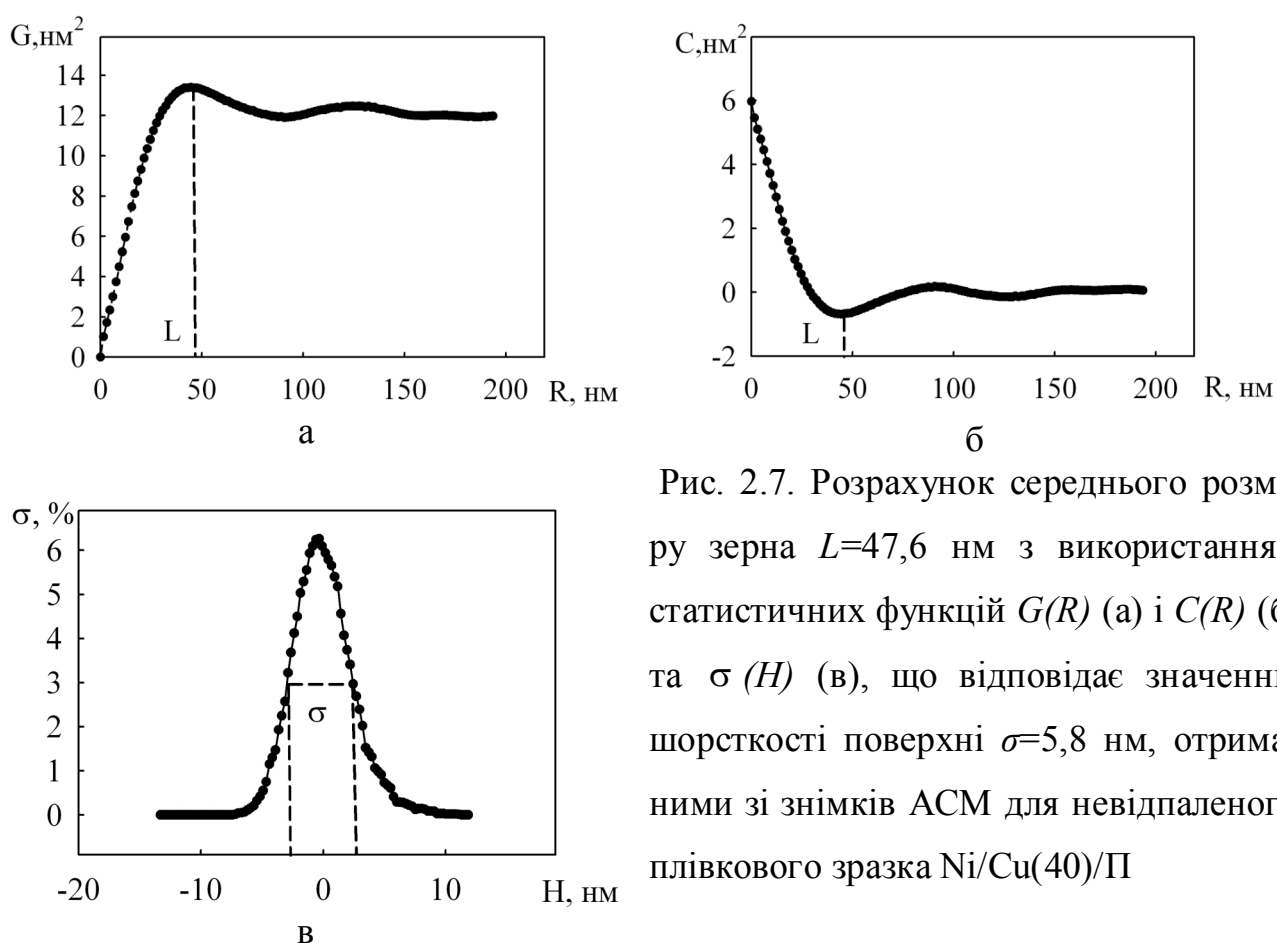


Рис. 2.7. Розрахунок середнього розміру зерна  $L=47,6$  нм з використанням статистичних функцій  $G(R)$  (а) і  $C(R)$  (б) та  $\sigma(H)$  (в), що відповідає значенню шорсткості поверхні  $\sigma=5,8$  нм, отриманими зі знімків АСМ для невідпаленого плівкового зразка Ni/Cu(40)/П

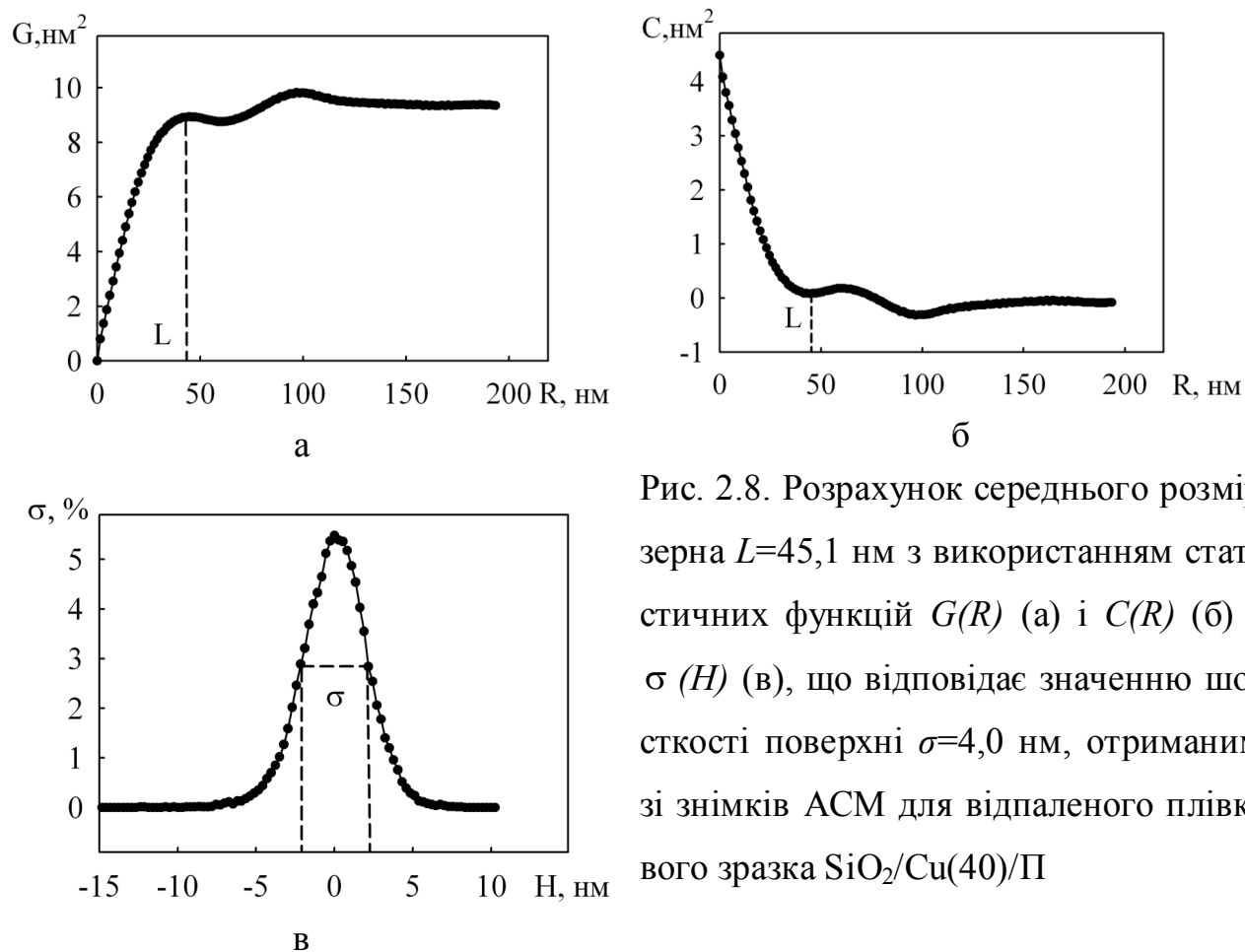


Рис. 2.8. Розрахунок середнього розміру зерна  $L=45,1$  нм з використанням статистичних функцій  $G(R)$  (а) і  $C(R)$  (б) та  $\sigma(H)$  (в), що відповідає значенню шорсткості поверхні  $\sigma=4,0$  нм, отриманими зі знімків АСМ для відпаленого плівкового зразка  $\text{SiO}_2/\text{Cu}(40)/\text{П}$

Причому ці величини на обох графіках однакові. Це і є обрахований нами за допомогою комп'ютерної програми та побудови відповідних залежностей середній розмір зерна.

Величина шорсткості поверхні  $\sigma$  або середня квадратична шорсткість знаходиться також за допомогою тієї ж комп'ютерної програми, і будується графік залежності  $\sigma(H)$  (розподіл Гауса за висотою  $H$  [134-138] ( $H(R)$  – висота поверхні при позиції  $R$ )).

На рисунку 2.7 наведено приклад графіків залежностей  $G(R)$ ,  $C(R)$  і  $\sigma(H)$  для невідпаленого плівкового зразка  $\text{Ni}/\text{Cu}(40)/\text{П}$ . Ці залежності використовувались для знаходження середнього розміру зерна і шорсткості поверхні за наведеною вище методикою. Аналогічні залежності для розрахунку середнього розміру

зерна та шорсткості поверхні в відпаленому плівковому зразку Cu з покриттям із SiO<sub>2</sub> приведено на рисунку 2.8.

## Висновки до Розділу 2

1. На основі літературних даних і поставлених вимог до якості проведення експерименту та під виконання задач дослідження електрофізичних властивостей металевих плівок Cu, Ni та Co з тонким покриттям із металу і SiO<sub>2</sub>, було розроблено необхідну методику та обладнання для проведення експериментів.

2. Визначено умови конденсації, а саме оптимальна температура підкладки для отримання базисних плівок Cu, Ni і Co, що складає  $T_{II} \approx 343$  К (плівки Cu),  $T_{II} \approx 465$  К (плівки Ni),  $T_{II} \approx 385$  К (плівки Co) відповідно.

3. Вдосконалено методику напилення плівок Ni, що дозволило отримувати плівкові зразки методом термічного випарування без використання електронно-променевої гармати, та SiO<sub>2</sub> термічним методом за допомогою стандартного вольфрамового кошика.

## РОЗДІЛ 3

### СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ

При дослідженні впливу тонкого покриття на плівки Cu, Ni і Co, питання про структуру та фазовий склад таких плівкових зразків є досить важливим для коректного розуміння результатів з вивчення електрофізичних властивостей. В зв'язку з цим даний розділ і присвячений висвітленню результатів з вивчення структурно-фазових характеристик одношарових плівок Cu і Co з тонким покриттям із Ni або SiO<sub>2</sub> та Ni з тонким покриттям із Cu або SiO<sub>2</sub> та двошарових плівок на основі цих металів, а також даним про дифузійні процеси в плівкових зразках.

#### **3.1. Фазовий склад та кристалічна структура одношарових плівок Cu, Ni і Co [24]**

Кристалічну структуру та фазовий склад одношарових плівкових зразків Cu, Ni та Co вивчено досить детально (див., наприклад, [70, 83 125, 138-141] та цитовану в них літературу). Але є необхідність вивчення особливостей структурно-фазового складу отриманих нами базисних плівкових зразків в умовах виконання даної роботи для пояснення аналогічних результатів у плівках з покриттям.

На рисунку 3.1 приведено типові знімки кристалічної структури невідпалених та відпалених плівок Cu. Тут і надалі, під поняттям «невідпалена плівка» будемо розуміти наступне: це плівка, отримана при температурі підкладки, близькій до температури Дебая для масивних зразків (питання про обумовленість вибору температуру підкладки досить детально було обговорено в Розділі 2), яка була охолоджена до кімнатної температури та більше не нагрівалась. Плівки, що пройшли термообробку у певному температурному інтервалі, будемо називати відпаленими зразками.

З аналізу вигляду мікрознімків і електроннограм витікає, що термовідпалювання плівок Cu до температури  $T \cong 550$  K обумовлює процеси рекристалізації,

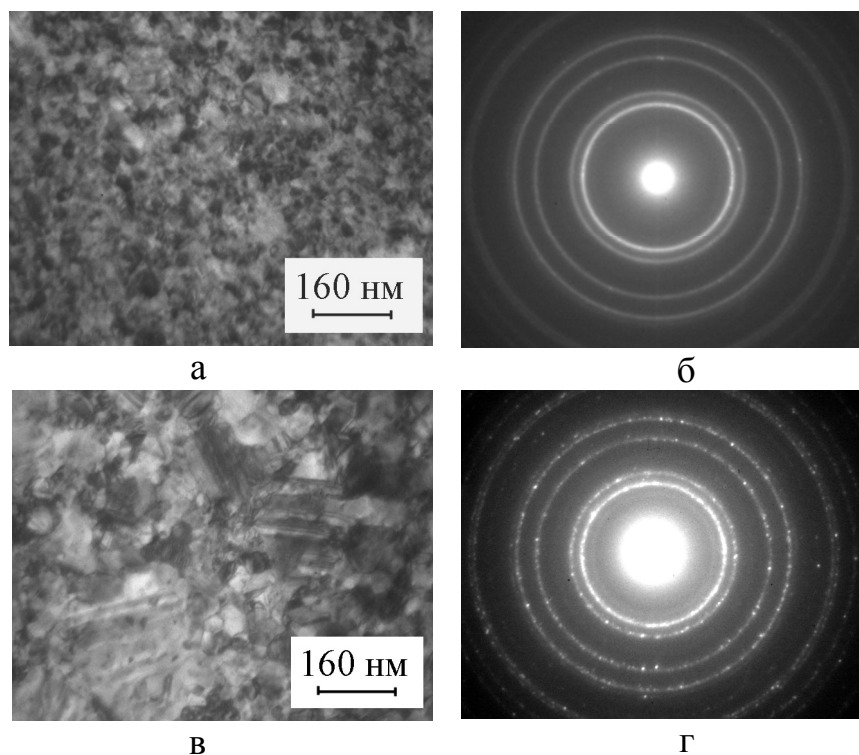


Рис. 3.1. Кристалічна структура та електронограми від плівки Cu(51)/П у невідпаленому (а, б) та відпаленому (в, г) стані

Таблиця 3.1

Розшифрування типової електронограми від одношарової плівки міді

№ п/п	Невідпалена			$T_B=550$ К			$d_{hkl}^0$ , нм [124]
	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	
1	Д.С.	0,2086	111	Д.С.	0,2088	111	0,2080
2	С.	0,1803	200	С.	0,1805	200	0,1798
3	ср.	0,1276	220	ср.	0,1277	220	0,1271
4	ср.	0,1086	311	ср.	0,1088	311	0,1083
$a=0,3612$ нм			$a=0,3612$ нм				
Д.С. – дуже сильна, С. – сильна, ср. – середня Cu - $a_0=0,3615$ нм[120], Cu - $a_0^*=0,3597$ нм, ( $a_0^*$ обраховані за формулою (2.2) для $a$ по табличним даним про $d_{hkl}^0$ (Cu) [124])							

які призводять до збільшення середнього розміру зерен.

Розшифровки електроннограм для невідпалених та відпалених одношарових плівок Cu (табл. 3.1) показують, що плівки мають ГЦК-структуру з параметрами решітки, близькими до масивного матеріалу. Значення міжплощинних відстаней для всіх площин (111), (200), (220) і (311) має дещо більшу величину, ніж у масивних зразках. Використовуючи методику, наведену в Розділі 2, нами було обраховано значення  $a_0$  за даними  $d_{hkl}^0$  [124] і було отримано, що для Cu значення –  $a_0^*=0,3597$  нм.

Отримані нами дані про величину параметра решітки у плівках Cu  $a=0,3612$  нм при  $d=(20-70)$  нм відповідають даним інших авторів, наприклад  $a=(0,359-0,367)$  нм [70],  $a=(0,362-0,364)$  нм [126]. Слід відмітити, що у роботі [126] було проведено дифракційні та електронно-мікроскопічні дослідження плівок Cu у достатньо широкому інтервалі товщини (до 400 нм). Аналізуючи приведений результат про величину міжплощинних відстаней у плівках різної товщини автори [126] роблять висновок, що у більшості випадків величини  $d_{hkl}$  для плівок є дещо більшими, ніж для масивних зразків та фактично не залежать від товщини.

Відмітимо, що фазовий склад плівок міді залежить від швидкості конденсації температури відпалювання. При швидкостях конденсації  $\omega < 0,1$  нм/с автори [142] спостерігали двофазний склад плівок ГЦК-Cu+ГЦК-Cu<sub>2</sub>O як в невідпаленому, так і у відпаленому стані зі збільшеним параметром решітки Cu. Даний результат було пов'язано із розчиненням кристалами газів залишкової атмосфери, в першу чергу атомів кисню, та частково присутністю дефектів кристалічної будови. У нашому випадку ми не спостерігаємо наявності оксидів у плівках міді. Це пов'язано, як з температурою підкладки, при якій нами отримувались базисні плівкові зразки, так і з тим, що наші плівки Cu отримувались при  $\omega = 1,5-2,5$  нм/с. Це відповідає і результатам, отриманим авторами [126]. Термообробка плівок Cu у вакуумі до  $T_B < 700-800$  К не впливає на їх фазовий стан, хоча збільшення температури відпалювання призводить до активних окислювальних процесів.

Тепер зупинимось на даних про середній розмір зерна. Відмітимо, що ці дані дуже важливі, оскільки  $L$  входить у співвідношення теоретичних моделей ТТП (в



явному або неявному вигляді), за якими будуть проводитись розрахунки параметрів електроперенесення. На рис. 3.2 наведено дані про середній розмір зерна для плівок Cu, що були отримані нами і іншими авторами [70, 125, 126]. Аналізуючи ці результати, можна говорити про збільшення середнього розміру зерна з товщиною. У нашому випадку в інтервалі товщин  $d=20-70$  нм середній розмір кристалітів зростає від 40 до 110 нм (див. Розділ 2). Це співпадає з результатами, отриманими іншими авторами (див., наприклад [70, 125, 126]).

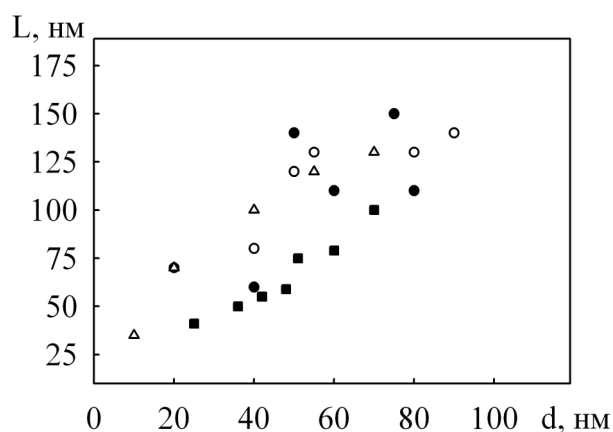


Рис. 3.2. Залежність середнього розміру зерна  $L$  від товщини  $d$  для плівок Cu: ■ - наші дані; ● – дані роботи [126]; ○ – дані роботи [70]; Δ - дані роботи [125]

Щоб краще зрозуміти процеси фазоутворення та дифузійні процеси в плівкових зразках з покриттям, було проведено електронно-мікроскопічні дослідження плівок покриттів, які отримувались на підкладки з вуглецевих плівок при тих же умовах, що і для вивчення електрофізичних властивостей. На рисунку 3.3 наведено кристалічну структуру та електроннограму для відпаленого покриття із Cu ефективною товщиною  $d \sim 2-3$  нм. Як витікає із електронно-мікроскопічних даних зразків мають острівцеву структуру з середнім розміром острівців 43 нм, хоча максимальні острівці мають розмір 100-120 нм. Необхідно відмітити, що острівці заповнюють  $\sim 63\%$  площі знімку.

Зразки покриття із Cu мають міжплощинні відстані та параметр решітки більші за масивні зразки. Так, для площин (111), (200), (220) і (311) значення  $d_{hkl}$  складають 0,2084; 0,1815; 0,1278 і 0,1093 нм, відповідно,  $a=0,3625$  нм. У роботах [143-144] аналізується питання про величину міжплощинних відстаней і параметру решітки у острівцевих плівках. Автори приводять дані, згідно яких ці величини можуть бути мати менше або більше значення у острівцевих плівках, ніж у су-

цільних та масивних зразках. Зростання значення  $d_{hkl}$  і  $a$  пов'язане з поглинанням плівкою газів із залишкової атмосфери [4]. Причина зменшення параметра решітки буде проаналізована трохи пізніше.

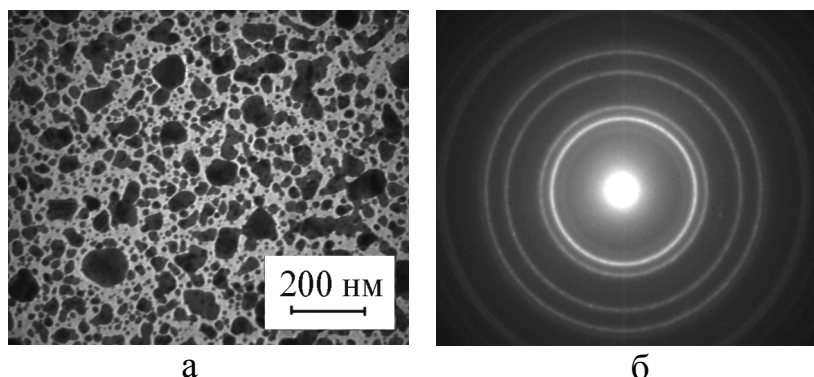


Рис. 3.3 Кристалічна структура (а) та електронограма (б) від відпаленої плівки Cu ефективною товщиною  $d \approx 2-3$  нм

Розглянемо результати дослідження плівок Ni. На рисунку 3.4 приведено отримані нами електронно-мікроскопічні та електронографічні дані про одношарові плівки Ni у невідпаленому та відпаленому стані. Розшифровки електронограм для відпалених та невідпалених одношарових плівок Ni наведено в таблиці 3.2. Вони, як і плівки Cu, мають ГЦК структуру з параметрами решітки, що є близькими до масивного нікелю [124], причому плівки Ni є малочутливими до забруднення домішковими атомами із залишкової атмосфери. У інтервалі товщин 30-60 нм параметр решітки  $a = (0,352-0,353)$  нм. Це узгоджується з даними інших авторів, наприклад, [71, 83, 126, 144-146], де було проведено дослідження плівок Ni у інтервалі товщин до  $d = 400$  нм, що були сконденсовані у вакуумі  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  Па із швидкістю  $\omega = 0,1-0,5$  нм/с при  $T_{II} = 300 - 600$  К. Автори цих робіт спостерігали тільки ГЦК-фазу з параметром решітки  $a = 0,352 \pm 0,001$  нм.

Свіжесконденсовані плівкові зразки є дрібнодисперсними і мають середній розмір зерна порядку  $(0,3-0,5) d$ . Проведення термостабілізації одношарових плівок Ni до температури  $T \approx 630$  К призводить до збільшення середнього розміру зерен, що пов'язане з процесами рекристалізації. Про це можна судити як з мікрознімків, так і з аналізу ширини та інтенсивності ліній на дифракційних картинах до і після відпалювання. Так, після відпалювання ширина ліній на електронограмах стає дещо вужчою, що свідчить про збільшення розміру кристалітів.

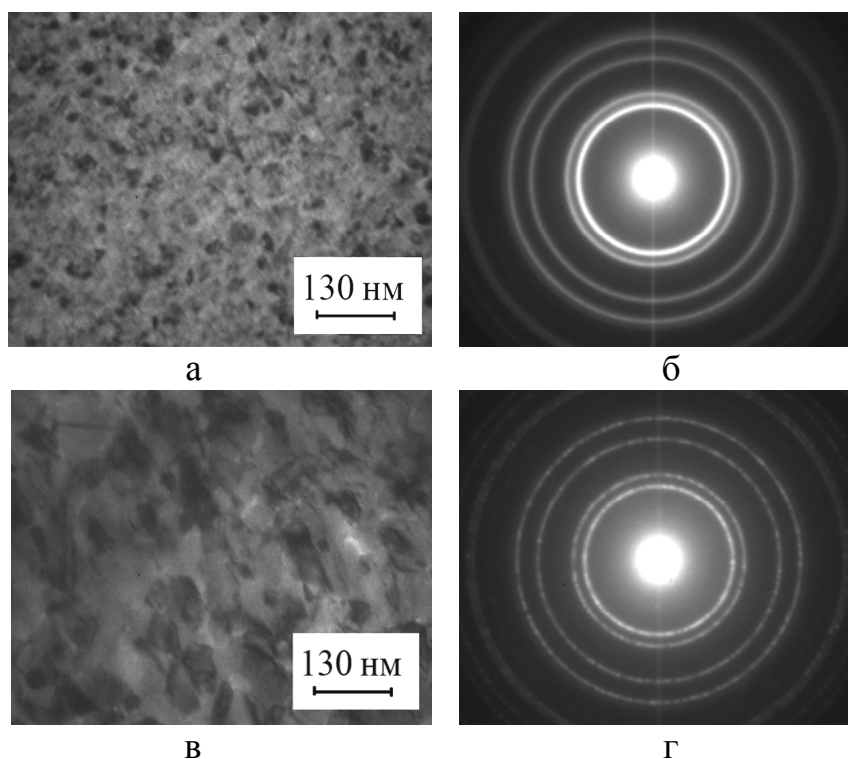


Рис. 3.4. Кристалічна структура та електроннограми від одношарових плівки Ni(60)/П у невідпаленому (а, б) та відпаленому (в, г) стані

Таблиця 3.2

Розшифрування типової електроннограми від одношарової плівки нікелю

№ п/п	Невідпалена			$T_B=630$ К			$d_{hkl}^0$ , нм [124]
	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	
1	Д.С.	0,2041	111	Д.С.	0,2042	111	0,2038
2	С.	0,1760	200	С.	0,1762	200	0,1766
3	ср.	0,1250	220	ср.	0,1248	220	0,1250
4	ср.	0,1061	311	ср.	0,1062	311	0,1067
$a=0,3527$ нм			$a=0,3528$ нм				
Ni- $a_0=0,3524$ нм [120], Ni- $a_0^*=0,3527$ нм, ( $a_0^*$ обраховані за формулою (2.2) для $a$ по табличним даним про $d_{hkl}^0$ (Ni) [124])							

Як і у роботах [126, 146] середній розмір зерна у плівках нікелю (рис. 3.5) має значення порядку товщини плівки. Слід відмітити, що термообробка при  $T_B > 700$  К викликає поглиблення рекристалізаційних процесів. Так, наприклад, в роботі [83], для плівки Ni товщиною 37 нм, відпаленої при температурі  $T_B = 700$  К, середній розмір зерна становить  $L = 38$  нм, а у відпаленої при  $T_B = 800$  К – 50 нм, тобто  $L/d \cong 1$  ( $T_B = 700$  К) та 1,3 ( $T_B = 800$  К). Відпалювання до більш високих температур викликає подальше збільшення кристалів Ni. Це досить наглядно ілюструється не середнім, а максимальним розміром кристалітів. Так, для плівки Ni ( $d = 35$  нм) максимальний розмір зерен становить  $L_{max} \cong 200 \div 250$  нм ( $T_B = 900$  К) або  $L_{max} \cong 500 \div 600$  нм ( $T_B = 1000$  К) [83].

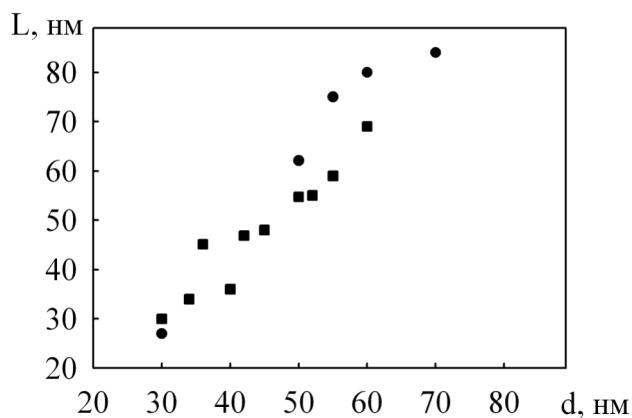


Рис. 3.5. Залежність середнього розміру зерна від товщини для плівок нікелю: ■ – наші дані; ● – дані роботи [126]

Поряд з одношаровими плівковими зразками нікелю нами було досліджено структуру та фазовий склад плівок нікелевого покриття. На рисунку 3.6 наведено кристалічну структуру та електронограму для відпаленого покриття із Ni ефективною товщиною  $d \sim 2-3$  нм, де значення для міжплощинних відстаней майже співпадає із табличними значеннями, за виключенням площини (111), де воно більше і мало величину 0,2051 нм, а параметр решітки трохи вищий за масивний зразок та одношарову плівку Ni і  $a = 0,3534$  нм. Наші результати електронно-мікроскопічних та електронно-графічних досліджень покриттів із Cu і Ni досить добре узгоджуються з висновками роботи [143] і цитованій в ній літературі, в якій авторами вивчались зміни параметрів решітки в острівцевих плівках Cu, Ag, Au, та [144], де було досліджено зміни параметра решітки в малих частинках Al, Cu і Ni при маг-

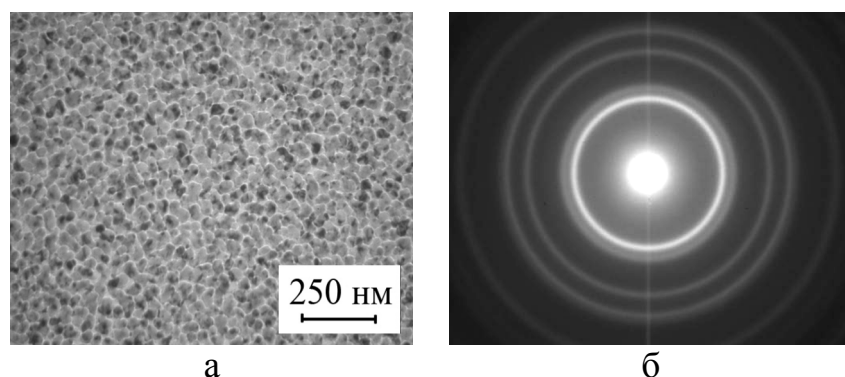


Рис. 3.6. Кристалічна структура (а) та електронограма (б) від відпаленої плівки Ni ефективною товщиною  $d \sim 3-4$  нм

нетронному розпиленні. В роботі [143] виміри для міді проводились при зміні розмірів частинок в широкому інтервалі, для срібла та золота – загалом для невеликих частинок, розмір яких складав порядку ангстрема. В результаті проведення електронно-мікроскопічних досліджень для острівцевих плівок золота і срібла спостерігалось зменшення параметрів решітки при зменшенні розмірів частинок, а для острівцевих плівок міді – збільшення, незмінність або зменшення параметрів решітки зі зменшенням розміру частинок. Причому, зменшення відбувається при достатньо чистих умовах препарування (тиск залишкових газів  $(1-3) \cdot 10^{-9}$  Па, безмасляна відкачка і швидкість конденсації  $\omega \approx 2$  нм/с). Автори роботи [144] проводили дослідження змін параметра решітки в малих частинках Al, Cu и Ni при магнетронному розпиленні і прийшли до наступних висновків: при малих швидкостях осадження ( $\omega \approx 0,8$  нм/с – Cu,  $\omega \approx 0,4$  нм/с – Ni) параметр решітки або збільшується (для Ni) або залишається незмінним (для Cu), що вказує на їх домішкову природу; при великих швидкостях осадження ( $\omega \approx 2-4$  нм/с) і досить чистих вакуумних умовах їх отримання - параметр решітки зменшується зі зменшенням розміру частинок. Із вище зазначеного, можна зробити висновок, що коли вплив газових домішок (в першу чергу хімічно активних газів) має мінімальне значення, то при збільшенні швидкості конденсації параметр решітки зменшується зі зменшенням розміру частинок [143, 144]. Природа такого зменшення пов'язана з тиском Лапласа, який діє з усіх боків на частинку та пояснена у рамках вакансійного механізму розмірного ефекту, виходячи з того, що малі частинки мають збільшену в порівнянні із значенням для масивних зразків концентрацією вакансій в них Це призводить до перетворень об'ємних вакансій у поверхневі [143, 144].

Фазові переходи у плівкових і масивних зразках Co у літературі є досить вивченими [76, 140, 131, 147-151]. Згідно цих літературних джерел, плівки Co, що отримані на аморфних вуглецевих плівках-підкладках та відпалені при максимальній температурі  $T_B=650$  К, мають однофазний склад. У них фіксується низькотемпературна ГЦП-фаза або  $\alpha$ -фаза. Для плівок Co, які отримані на (001) NaCl спостерігається двофазний склад (ГЦП-Co + ГЦК-Co) або ( $\alpha$ -Co +  $\beta$ -Co). Дослідження отриманих в роботі плівок Co показало наступне.

Електронно-мікроскопічні та електроннографічні дослідження одношарових плівкових зразків Co показують, що після термовідпалювання вони нанокристалічні і мають двофазний склад (рис. 3.7). На електроннограмах (табл. 3.3) поряд з лініями, які належать ГЦП-Co, фіксуються дві лінії (111) та (200) для ГЦК-Co. Відбиття, які відповідають  $\beta$ -Co, належать дефектам пакування  $\alpha$ -Co. Це пов'язано з тим, що електронно-оптичні дослідження здійснювалися після охолодження зразків до 300 К, а при цьому відбувається стабілізація ГЦК фази при оберненому мартенситному  $\beta \rightarrow \alpha$  переході. Ці дані відповідають результатам роботи [140], де при конденсації на вуглецеві підкладки в ультратонких та суцільних плівках автори спостерігали низькотемпературну  $\alpha$ -фазу. При температурах підкладки  $T_{II} > 620$  К та ефективних товщинах  $\approx 10$  нм утворювалась і високотемпературна  $\beta$ -фаза.

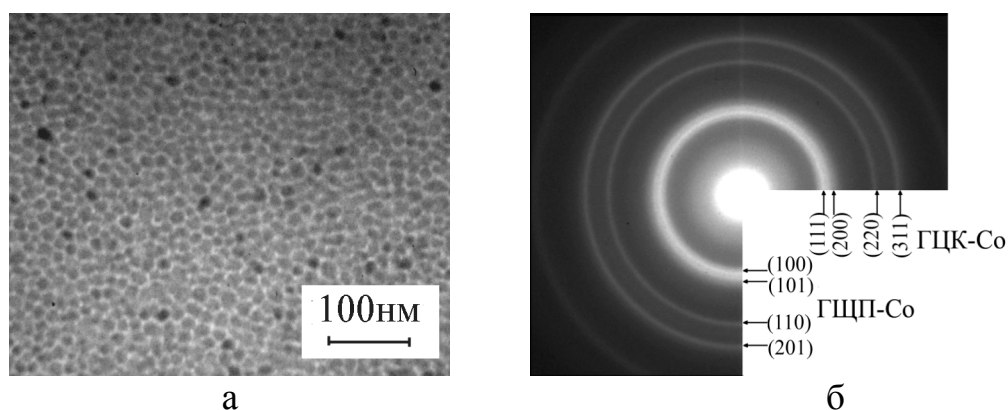


Рис. 3.7. Кристалічна структура (а) та електроннограма (б) від відпаленої одношарової плівки Co(50)/П

Таблиця 3.3

Розшифрування типової електронограми плівки Co після термообробки до 650 К

№ п/п	I, в.о.	$d_{hkl}$ нм	$hkl$	фаза	$d_{hkl}^0$ , нм [124]
1	С.	0,2162	100	$\alpha$	0,2158
2	Д.С.	0,2039	111	$\beta$	0,2037
3	С.	0,1904	101	$\alpha$	0,1915
4	ср.	0,1776	200	$\beta$	0,1773
5	ср.	0,1252	220	$\beta$	0,1250
			110	$\alpha$	
6	ср.	0,1070	311	$\beta$	0,1067
			201	$\alpha$	
$a(\alpha\text{-Co})=0,2478$ нм $a(\beta\text{-Co})=0,3546$ нм					
$\alpha\text{-Co} - a_0=0,2507$ нм; $\beta\text{-Co} - a_0=0,3548$ нм [120]					

Обробка результатів електронно-мікроскопічних досліджень показала, що середній розмір зерна для гексагональної фази становить 17-20 нм, в той час як включення ГЦК фази мають середній розмір близько 5 нм (див. Розділ 2), що підтверджується і іншими авторами, наприклад [140, 141, 147-151].

### 3.2. Структурно-фазовий склад плівок Cu, Ni і Co з тонким металевим покриттям та двошарових плівок на основі цих металів [24]

Рис. 3.8 дає уявлення про кристалічну будову невідпалених та відпалених до температури 550 К плівок Cu з тонким покриттям із нікелю та плівок Ni з мідним покриттям після термообробки до 630 К. Аналіз результатів дослідження структури та фазового складу плівок Cu з тонким покриттям із Ni показав наступне. Для невідпалених і відпалених плівкових зразків міжплощинні відстані і параметр решітки мають дещо менше значення, ніж у плівок Cu без покриття (табл. 3.4). Це пов'язане з дифузійними процесами, за рахунок яких атоми Ni дифундують у шар Cu, як на стадії конденсації, так і термовідпалювання. (Докладніше про це піде

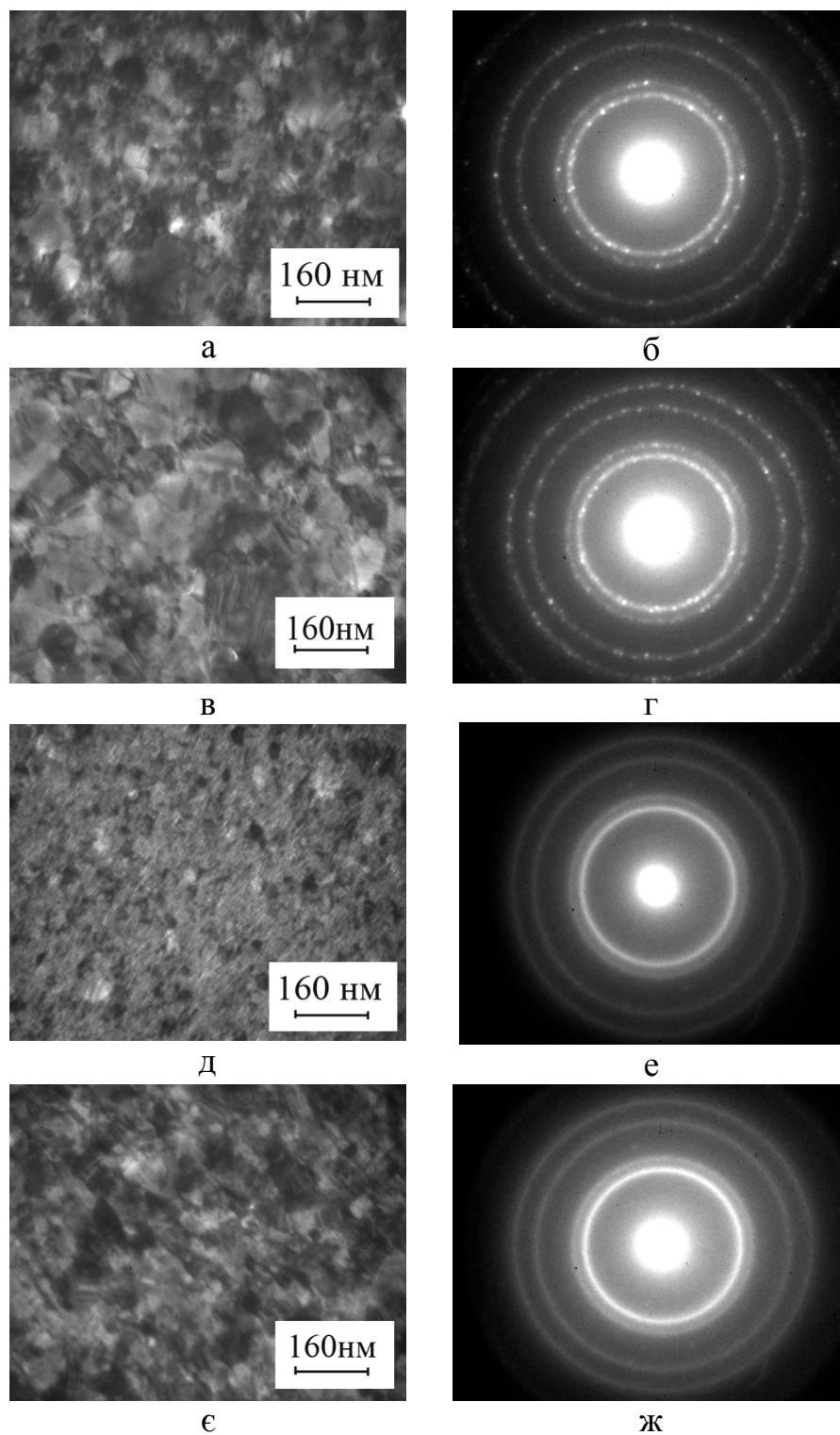


Рис. 3.8. Кристалічна структура та електронограми від плівок Cu(48)/П з тонким покриттям із Ni (а, б, в, г) у невідпаленому (а, б) та відпаленому (в, г) ( $T_B=550$  К) і плівок Ni(55)/П з тонким покриттям із Cu (д, е, є, ж) у невідпаленому (д, е) та відпаленому (є, ж) ( $T_B=630$  К) станах



Таблиця 3.4

Розшифрування електронограм від плівкових зразків Cu і Ni з покриттям

Плівка	№ П/ П	Невідпалена				$T_B=550$ К				$d_{hkl}^0$ (Cu), нм [124]
		$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a$ , нм	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a$ , нм	
Ni/Cu(48)/П	1	Д.С	0,2085	111	0,3611	Д.С	0,2081	111	0,3604	0,2080
	2	С.	0,1800	200	0,3600	С.	0,1796	200	0,3592	0,1798
	3	ср	0,1274	220	0,3603	ср.	0,1273	220	0,3600	0,1271
	4	ср	0,1086	311	0,3602	ср.	0,1082	311	0,3590	0,1083
	$a=0,3605$ нм					$a=0,3603$ нм				
Cu/Ni(55)/П	Невідпалена				$T_B=630$ К				$d_{hkl}^0$ (Ni), нм [124]	
	1	Д.С	0,2042	111	0,3537	Д.С.	0,2040	111		0,3520
	2	С.	0,1765	200	0,3530	С.	0,1764	200	0,3529	0,1766
	3	ср.	0,1251	220	0,3538	ср.	0,1248	220	0,3528	0,1250
	4	ср.	0,1068	311	0,3542	ср.	0,1067	311	0,3528	0,1067
	$a=0,3536$ нм					$a=0,3527$ нм				
Д.С. – дуже сильна, С. – сильна, ср. – середня										
$a_0(\text{Cu})=0,3615$ нм; $a_0(\text{Ni})=0,3524$ нм [120]										

мова у наступному підрозділі).

Розглянемо дані електронографічних досліджень для плівок Ni з покриттям із Cu. Для невідпаленої системи параметр решітки має трохи вище значення, ніж у одношарової плівки Ni, але суттєво менший, ніж у плівках Cu (табл. 3.4). Після відпалювання він такий же, як і у відпалених одношарових плівок Ni.

Для більш детального розуміння впливу покриття на структурні характеристики та фазовий склад плівок з покриттям в роботі було проведено порівняння їх з двошаровими плівками, що мають такі ж компоненти. На рисунку 3.9 наведено кристалічну структуру та дифракційні картинки від плівкових систем на основі Cu і Ni (табл. 3.5), які мають ГЦК решітку, параметри якої змінюються від параметра решітки Ni до параметра решітки Cu і залежать від співвідношення концентрацій. Ці результати узгоджуються з даними інших авторів (див., наприклад, [91]), де досліджувався фазовий склад тонких плівок сплаву (Ni-Cu) при термообробці в температурному інтервалі 300-700 К. Було відмічено [91], що у всіх інтервалах товщин, концентрацій і температур спостерігається утворення твердого розчину із ГЦК решіткою, параметр якої залежить від концентрації і змінюється від  $a=0,350$  до  $a=0,364$  нм.

В нашому випадку, якщо концентрація Ni перевищує концентрацію Cu, то параметр решітки наближається до  $a$  плівки Ni. Якщо міді більше, ніж нікелю, то відповідно параметр решітки наближається до параметру плівки Cu.

Потрібно відмітити, що концентрація компонентів у двошаровій системі визначалась за співвідношеннями [83]:

$$c_1 = \frac{\rho_1 d_1 \mu_1^{-1}}{\rho_1 d_1 \mu_1^{-1} + \rho_2 d_2 \mu_2^{-1}} \quad \text{та} \quad c_2 = \frac{\rho_2 d_2 \mu_2^{-1}}{\rho_1 d_1 \mu_1^{-1} + \rho_2 d_2 \mu_2^{-1}}, \quad (3.1)$$

де  $\rho_i$  і  $\mu_i$  – густина і молярна маса матеріалів компонент системи.

У двошарових плівках на основі Ni і Cu, які пройшли термообробку, утворюється твердий розчин з параметрами решітки, що мають значення, які знаходяться між параметрами решітки для масивних зразків Ni та Cu, що узгоджується і з правилом Вегарда (рис. 3.10).

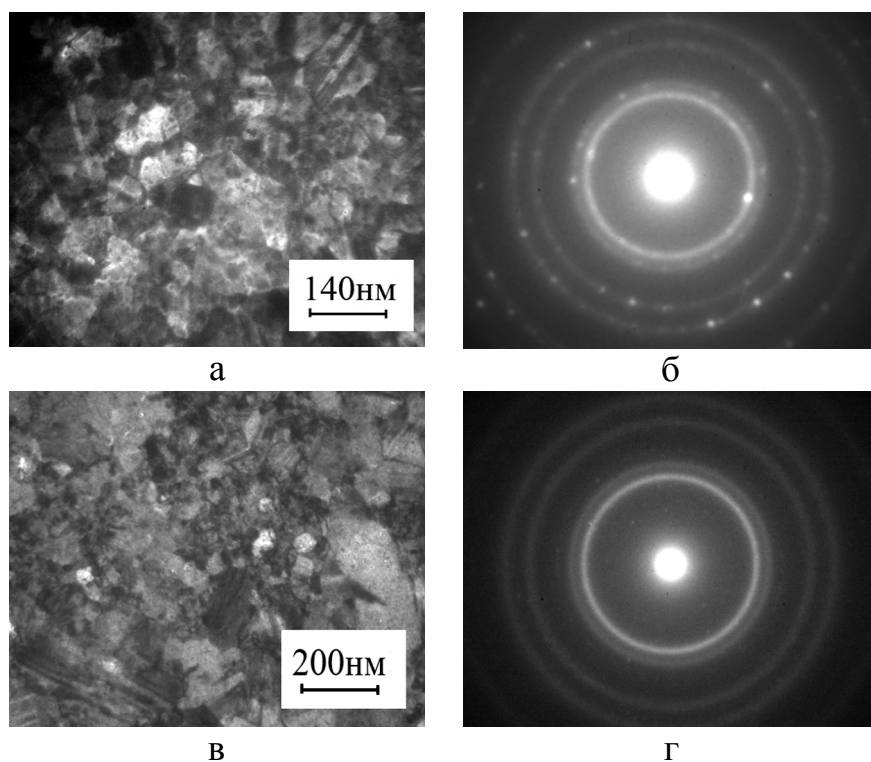


Рис. 3.9. Кристалічна структура та електронограми від відпалених двошарових плівок Ni(30)/Cu(41)/П ( $T_B = 550$  К) (а, б) та Cu(27)/Ni(30)/П ( $T_B = 630$  К) (в, г)

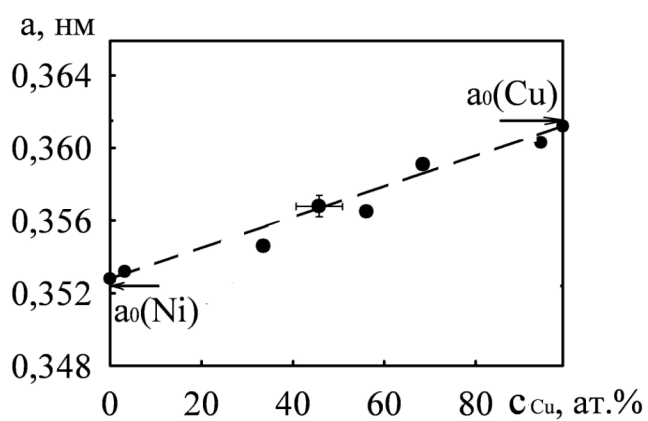


Рис. 3.10. Залежність параметра решітки плівок на основі Cu і Ni від концентрації компонент після відпалювання

Таблиця 3.5

Розшифрування електронограм від відпалених плівок Ni(50)/Cu(27)/П,  
Ni(30)/Cu(41)/П, Cu(27)/Ni(30)/П та Cu(72)/Ni(31)/П

№ п/п	Ni(50)/Cu(27)/П ( $T_B = 550$ К)				Ni(30)/Cu(41)/П ( $T_B = 550$ К)				$d_{hkl}^0(\text{Cu})$ , нм [124]
	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a$ , нм	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a$ , нм	
1	Д.С	0,2050	111	0,3551	Д.С.	0,2062	111	0,3571	0,2080
2	С.	0,1771	200	0,3542	С.	0,1779	200	0,3558	0,1798
3	ср.	0,1254	220	0,3547	ср.	0,1260	220	0,3564	0,1271
4	ср.	0,1069	311	0,3545	ср.	0,1076	311	0,3569	0,1083
$a=0,3546$ нм					$a =0,3565$ нм				
Cu(27)/Ni(30)/П ( $T_B = 630$ К)					Cu(72)/Ni(31)/П ( $T_B = 630$ К)				$d_{hkl}^0(\text{Ni})$ , нм [124]
$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a$ , нм	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a$ , нм		
1	Д.С	0,2064	111	0,3575	Д.С.	0,2078	111	0,3599	0,2038
2	С.	0,1780	200	0,3560	С.	0,1796	200	0,3592	0,1766
3	ср.	0,1261	220	0,3566	ср.	0,1269	220	0,3590	0,1250
4	ср.	0,1075	311	0,3565	ср.	0,1080	311	0,3582	0,1067
$a =0,3568$ нм					$a =0,3591$ нм				
$a_0(\text{Cu})=0,3615$ нм; $a_0(\text{Ni})=0,3524$ нм [120]									

Це підтверджується і результатами інших авторів (наприклад, роботи [83, 91]) і фотометричними дослідженнями електронограм, проведеними за допомогою комп'ютерної програми, в якій фіксується інтенсивність міжплощинних відстаней в залежності від діаметру кільця (рис.3.11).

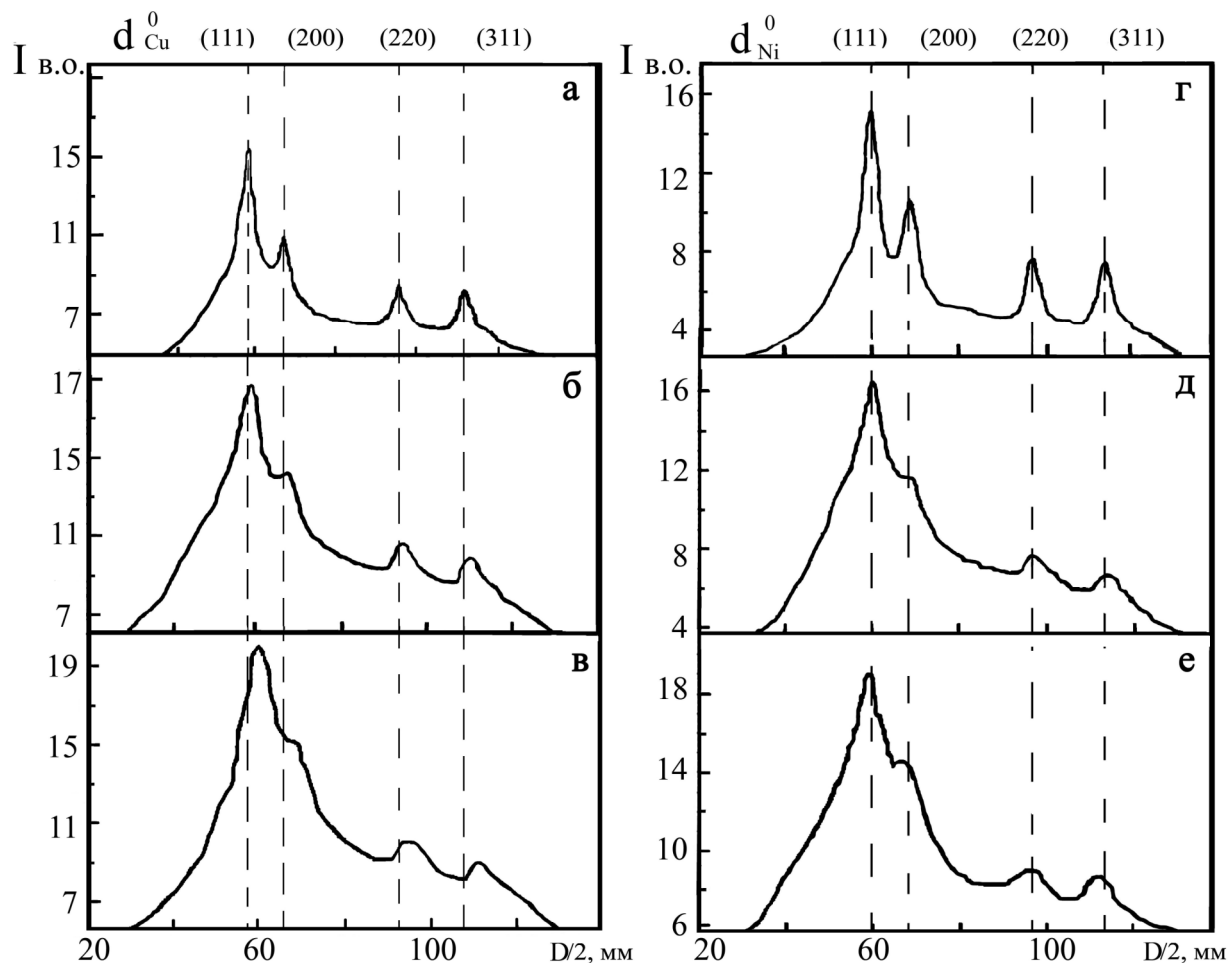


Рис. 3.11. Дані про фотометричні дослідження електронограм від відпалених плівок Cu(48)(а), Ni/Cu(48)/П(б), Ni(31)/Cu(72)(в), Ni(55)(г), Cu/Ni(55)/П(д), Ni(50)/Cu(27)(е).  $D$  – діаметри кілець на електронограмах

Проведення фотометричних досліджень дало наступні результати. Для відпалених одношарових плівок Cu і Ni маємо вузькі та досить високі піки. Картинка фактично не змінюється у плівках з покриттям. Але коли перейти до двошарових систем, то крім більшого зміщення піків від положення  $d_{hkl}^0$  спостерігається їх уширення, яке можна пояснити з наступних міркувань. Якщо компоненти системи з однаковим типом решітки не були повністю розчинені, то піки на дифрактогра-

мах повинні представляти собою результат накладання від двох дифракційних картин. Причому слід очікувати дуплетів по деяких дифракційних максимумах. У нашому випадку для плівок, які у вихідному стані мали двошаровий склад, спостерігається уширення піків, а у деяких випадках є плато на максимумі. Така картина можлива, коли спостерігається безперервний ряд твердих розчинів. У такому випадку у плівковому зразку існують зерна міді або нікелю (це залежить від того, концентрація якої із компонент перевищує іншу) та зерна, які представляють собою ГЦК-твердий розчин на основі решітки міді і нікелю. Утворення твердих розчинів відбувається за рахунок відтоку дифузантив з меж зерен в їх об'єм. Це підтверджується і висновками інших авторів. Зокрема, у роботі [84] при розгляді полікристалічних тонкоплівкових систем на основі Ni та Cu(Au), було зроблено висновок, що дифузія по межах зерен, яка в інтервалі температур 373-773 К є домінуючою, викликає вихід атомів матеріалу шарів такої системи на зовнішні поверхні та їх накопичення, а також проникнення дифузантив з граничних прошарків в глибину зерен, що призводить до утворенням твердих розчинів у всьому об'ємі плівкової системи.

Згідно електроннографічних даних (табл. 3.6), фазовий склад плівкових зразків Co суттєво не змінюється після нанесення тонких покриттів з Ni та після відповідного циклу термовідпалювання (електроннографічно лінії від кристалографічних площин ГЦК Ni і Co розділити не можливо). Для порівняння в роботі частково було вивчено фазовий склад двошарових плівок Ni/Co/P. Коротко проаналізуємо отримані результати. Двошарові плівки Ni/Co/P були отримані і пройшли термообробку при тих же умовах, що і плівки з покриттям. Електроннограма двошарової плівки Ni/Co/P після відпалювання до температури 650 К наведена на рисунку 3.12. У нашому випадку плівки мають фазовий склад, що відповідає ГЦК твердому розчину (Co, Ni) (табл. 3.7).

Системи на основі Co і Ni, згідно діаграми стану [7], мають необмежену взаємну розчинність і утворюють ряд безперервних твердих розчинів з ГЦК решіткою після термообробки при температурі  $\geq 650$  К. Досить детально питання про

Таблиця 3.6

Розшифрування електронограми від відпаленої до температури 650 К плівки  
Ni/Co(40)/П

№ п/п	$I, \text{в.о.}$	$d_{hkl}, \text{нм}$	$hkl$	фаза	$d_{hkl}^0, \text{нм [124]}$
	С.	0,2160	100	$\alpha$ -Co	0,2158 (Co)
2	Д.С.	0,2038	111	Ni $\beta$ -Co	0,2037 (Co) 0,2038 (Ni)
3	С.	0,1902	101	$\alpha$ -Co	0,1915 (Co)
4	ср.	0,1774	200	Ni $\beta$ -Co	0,1773 (Co) 0,1766 (Ni)
5	ср.	0,1255	220	Ni	0,1250 (Co, Ni)
			110	$\alpha$ -Co	
6	ср.	0,1068	311	Ni	0,1067 (Co, Ni)
			201	$\alpha$ -Co	
$a (\beta\text{-Co, Ni})=0,3538 \text{ нм},$ $a (\alpha\text{-Co})=0,2462 \text{ нм}$					
$a_0(\alpha\text{-Co})=0,2507 \text{ нм}; c_0(\alpha\text{-Co})= 0,4069 \text{ нм}; a_0(\beta\text{-Co})=0,3548 \text{ нм};$ $a_0(\text{Ni})=0,3524 \text{ нм [120]}$					

Таблиця 3.7

Розшифрування електронограми від плівки Ni(18)/Co(42)/П

№ п/п	$T_s=650 \text{ К}$				
	$I, \text{в.о.}$	$d, \text{нм}$	$hkl$	фаза	$a, \text{нм}$
1	С.	0,2039	111	(Co,Ni) т.р.	0,3531
2	ср.	0,1767	200	(Co,Ni) т.р.	0,3534
3	ср.	0,1250	220	(Co,Ni) т.р.	0,3535
4	ср.	0,1068	311	(Co,Ni) т.р.	0,3542
					$\bar{a} = 0,3535 \text{ нм}$

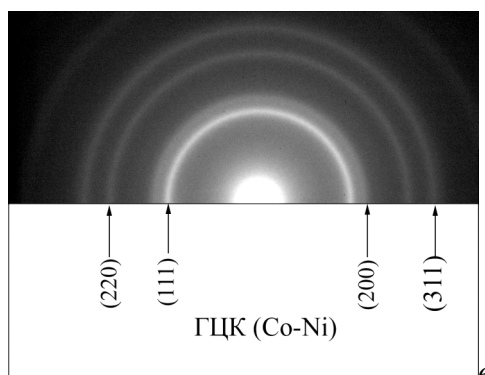


Рис. 3.12. Електронограма від плівки Ni(18)/Co(42)/П після відпалення до 650 К

фазоутворення у двошарових плівках на основі нікелю і кобальту було досліджено в роботі [86]. На електронограмах автори для невідпалених двошарових плівок фіксують лінії, які належать ГЦП-Co, ГЦК-Co та ГЦК-Ni. Параметр решітки ГЦК-Ni становить  $a=0,352$  нм, а для ГЦП фази Co  $a=0,249$  нм. Після відпалювання двошарових зразків до  $T=700$  К гексагональна фаза Co зникла, а електронограма ставала типовою для ГЦК структури. Такий результат автори пояснюють, виходячи з таких міркувань. По-перше, в Co відбувається поліморфний перехід, і як наслідок, утворюється ГЦК структура. Порівнюючи літературні дані [124] для міжплощинних відстаней ГЦК- Ni та ГЦК – Co можна бачити, що їх міжплощинні відстані є дуже близькими. Автори [89] роблять висновок, що може існувати ГЦК фаза Co і ГЦК фаза Ni. По-друге, згідно фазових діаграм системи Ni-Co має ГЦК решітку. У інтервалі концентрацій Ni менших 30 % ат. у сплавах (Co-Ni) відбувається утворення твердого розчину на базі кристалічної решітки ГЦК-Co. Збільшення концентрації Ni приводить до того, що відбуваються процеси, пов'язані з утворенням твердого розчину (Ni,Co). Наші дані відповідають цим результатам.

Необхідно відмітити, що автори [152] при дослідженні плівок сплаву Co<sub>50</sub>-Ni<sub>50</sub> у всьому дослідженому інтервалі товщин спостерігали ГЦК-решітку з параметром  $a=0,355\div 0,357$  нм. Причому, для невідпалених зразків це була дрібнодисперсна структура, яка в процесі відпалювання приводить до деякого збільшення розмірів кристалітів. Вивченню процесів фазоутворення у системах на основі цих металів були присвячені роботи [153, 154].



Із отриманих вище результатів можна зробити наступні висновки: нанесення покриття із Ni на плівкові зразки Cu та проведення термовідпалювання призводить до незначного зменшення міжплощинних відстаней (особливо це стосується площин (200) та (220)) та параметра решітки, порівняно з плівками Cu без покриття; для плівок Ni з покриттям із Cu, які пройшли термообробку, характерне деяке збільшення міжплощинних відстаней і параметра решітки; у двошарових плівкових зразках на основі Ni і Cu та Ni і Co, відбувається утворення твердих розчинів, що підтверджується відомими літературними даними.

### 3.3. Фазовий склад, кристалічна структура та дифузійні процеси у металевих плівках з тонким покриттям із SiO<sub>2</sub> [24, 25]

Спочатку розглянемо фазовий склад самого покриття із SiO<sub>2</sub>. На рисунку 3.13 наведено кристалічну структуру та електроннограму від відпаленого до 650 К плівкового зразка покриття із SiO<sub>2</sub>. Аналіз цих даних вказує на те, що покриття із SiO<sub>2</sub> аморфне, чого і слід було очікувати, виходячи із наших умов отримання зразків і їх термообробки.

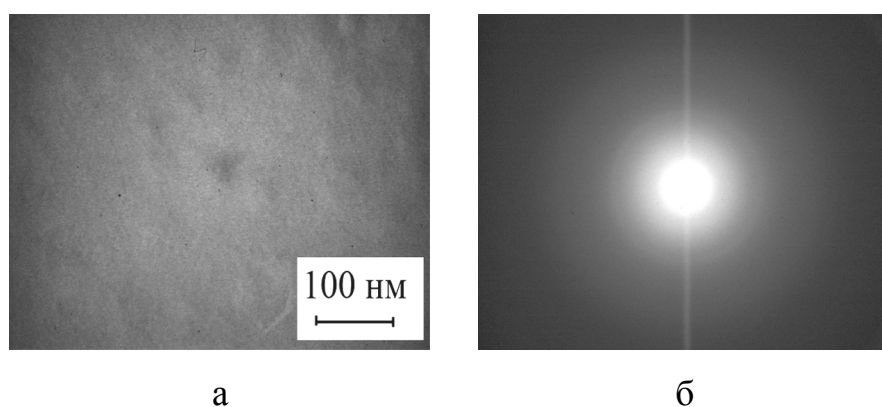


Рис. 3.13. Кристалічна структура (а) та електроннограма (б) від плівки SiO<sub>2</sub> ефективною товщиною  $d \sim 5$  нм після відпалення до 650 К

На рисунку 3.14 наведено результати дослідження кристалічної структури та фазового складу плівкової системи SiO<sub>2</sub>/Cu(40)/П. Для плівок з невідпаленим покриттям на електроннограмах фіксуються лінії, які належать ГЦК-Cu (рис. 3.14б). У зразках з покриттям, які пройшли термообробку до 550 К (рис. 3.14г) фіксуються лінії від (111) та (200) Cu<sub>2</sub>O слабкої інтенсивності. Про наявність на поверхні оксидної фази SiO<sub>2</sub> можна говорити по мікрознімках поверхні даного плів-

кового зразка, на яких діелектричні островці під дією пучка електронів заряджаються і мають світлий контраст.

Лінії, що належать силіцидним фазам міді у нашому випадку електроннографічно не зафіксовано. Дані ВІМС (рис.3.15) вказують на те, що на поверхні плівкових зразків як у випадку свіжосконденсованого покриття, так і після термообробки, спостерігається шар  $\text{SiO}_2$ . Хоча після відпалювання на поверхні фіксується вища концентрація міді.

Наші результати узгоджуються з даними робіт [155, 156 та цитованій в них літературі]. Наприклад, автори [155] при дослідженні твердофазних реакцій в плівковій системі  $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Cu}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(10 \text{ нм})/\text{SiO}_2(370 \text{ нм})$  на кремнії методом рентгенофазового аналізу після осадження не спостерігали взаємної дифузії між досліджуваними шарами. На електронно-мікроскопічних знімках поперечного перерізу вихідного зразка автори також спостерігали чітко видимі чотири шари: шар оксиду, що примикає до підкладки, шар титану на поверхні оксиду, шар міді й шар титану на поверхні плівки. Ця чітка границя між всіма шарами, як стверджують автори, і підтверджує відсутність взаємодифузії при осадженні. Відпалювання до температури 670 К істотно не змінило структурного стану плівкової системи. Про це свідчать і дані рентгенофазового аналізу і електронна мікроскопія (міжфазова поверхня між шаром оксиду й плівкою як і раніше гладка). Це означає, що даної температури відпалювання недостатньо для протікання реакцій взаємодії міді із кремнієм. Резистометричний аналіз зразків після першого відпалювання показав, що електроопір плівкової системи майже не змінюється в порівнянні зі значенням електроопору плівки після осадження. Підвищення температури відпалювання до 970 К також якісно не змінює фазового складу досліджуваної плівкової системи. За допомогою рентгенофазового аналізу зразка [155] встановлена поява силіциду міді  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$  тільки після відпалювання при 1070 К. Це супроводжується різким підвищенням електроопору зразка. Подібний ефект спостерігався й у роботі [156]. З наведених результатів автори роблять висновок, що теплової енергії відпалювання лише при 1070 К досить для розриву зв'язків Si-O у плівці

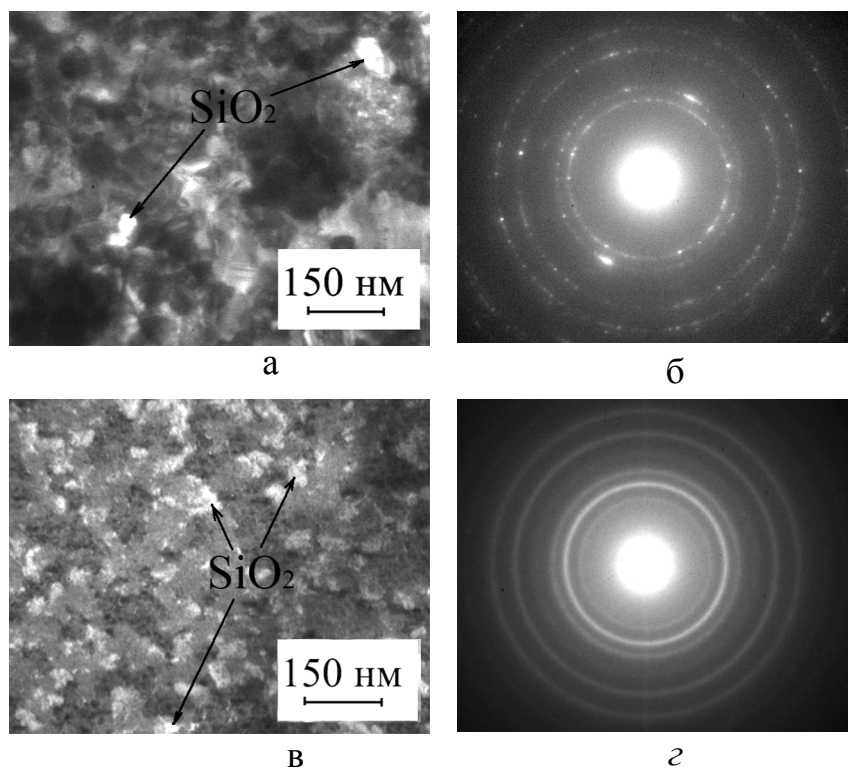


Рис. 3.14. Кристалічна структура та електронограми від відпалених плівок Cu(40)/П з тонким покриттям із SiO<sub>2</sub> у невідпаленому (а, б) та відпаленому ( $T_B=550$  К) (в, г) стані

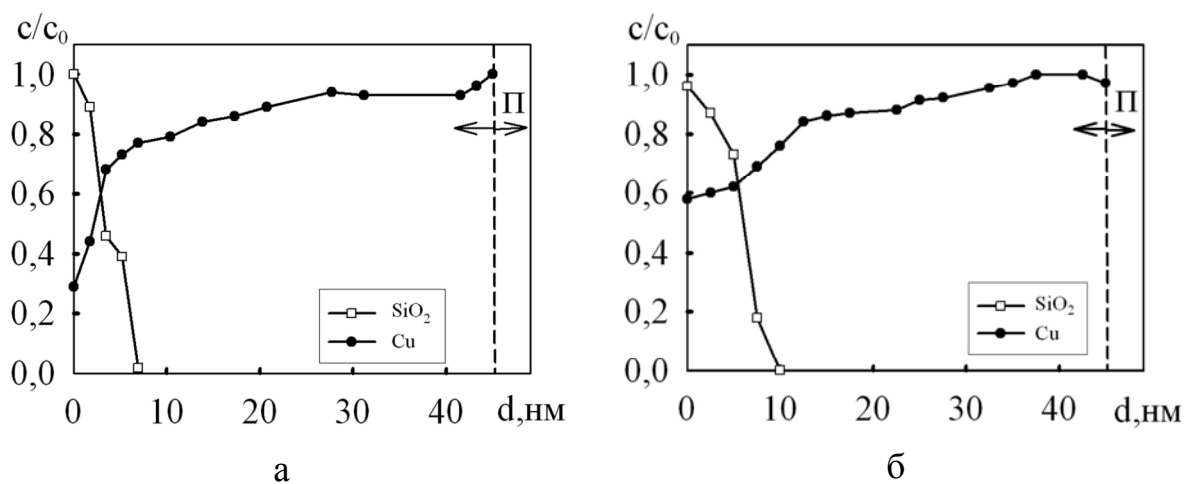


Рис. 3.15. Дифузійні профілі для плівкової системи SiO<sub>2</sub>/Cu(40)/П з невідпаленим (а) та відпаленим до  $T_B=550$  К (б) покриттям

оксиду  $\text{SiO}_2$ . Відмітимо, що утворення проміжного, збагаченого міддю, силіциду  $\text{Cu}_3\text{Si}$  у системі  $\text{Cu-Si}$  відбувається в інтервалі температур 420-570K [ див. цитовану в 156 літературу]. Використання бар'єрних шарів, що запобігають взаємній дифузії міді й кремнію, на думку авторів [156-158], підвищує температуру формування силіцидів міді. Так, в роботі [157], у плівковій системі  $\text{Cu}(100 \text{ нм})/\text{SiO}_x/\text{Si}$  з бар'єрним шаром природного оксиду  $\text{SiO}_x$  товщиною 1,5 нм першу появу силіцидів міді  $\text{Cu}_3\text{Si}$  і  $\text{Cu}_4\text{Si}$  автори реєструють лише після відпалювання до 870 К.

Таким чином, у нашому випадку утворення силіцидів очікувати не потрібно, а шар покриття із  $\text{SiO}_2$  залишається на поверхні після відпалювання зразків, на відміну від плівок  $\text{Ni}$  з покриттям із  $\text{SiO}_2$ .

На рисунку 3.16 наведено кристалічну структуру та електронограми для плівкової системи  $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{П}$ . Згідно діаграм стану [7] при нанесення тонкого покриття із  $\text{SiO}_2$  можливо утворення сполук  $\text{Ni}$  з  $\text{Si}$ , тобто силіцидів. В нашому випадку нанесення покриття із  $\text{SiO}_2$  на плівки  $\text{Ni}$  та відпалювання до температури 630 К призводить до утворення  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (рис.3.16). Згідно даних [159] відомо, що нікель реагує з очищеною поверхнею кремнію в межах перших декількох моношарів осадженого нікелю навіть при кімнатній температурі, що впливає на якість дуже тонких (менше 6 нм) шарів  $\text{Ni}$  на  $\text{Si}$ . В роботах [160-161] утворення силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$  автори спостерігали вже при відпалюванні до температури 720 К, проводячи рентгенографічні, оже-спектроскопічні, мас-спектрометричні вторинних іонів та резистометричні дослідження.

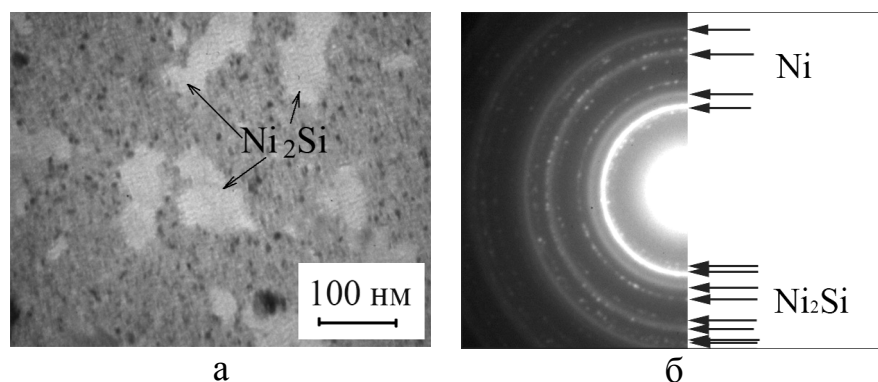


Рис. 3.16. Кристалічна структура (а) та електронограма (б) плівок  $\text{Ni}$  (25) з тонким покриттям із  $\text{SiO}_2$  у відпаленому ( $T_B=630 \text{ К}$ ) (в, г) стані

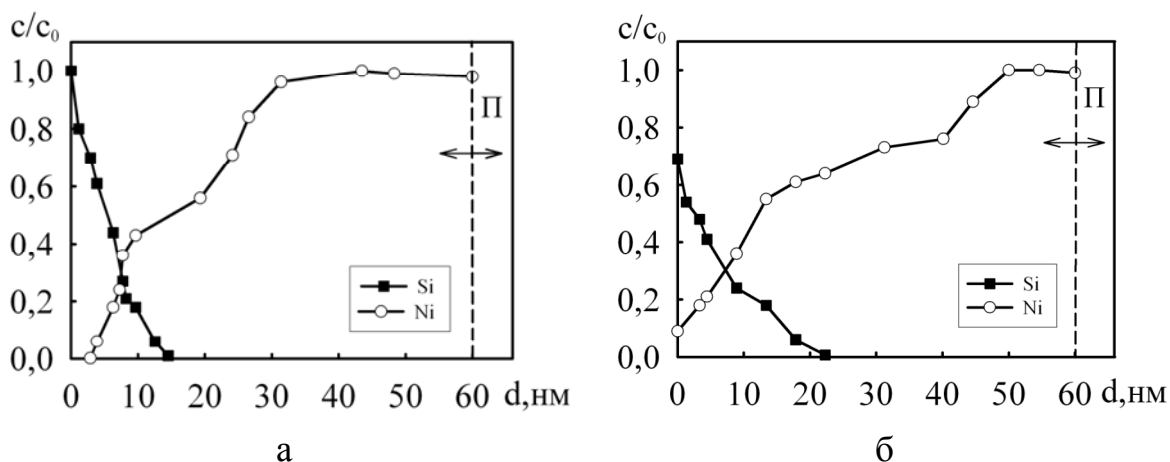


Рис. 3.17. Дифузійні профілі для плівкової системи  $\text{SiO}_2/\text{Ni}(55)/\text{П}$  з невідпаленим (а) та відпаленим до  $T_B = 630 \text{ K}$  (б) покриттям

В системі  $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{П}$  за результатами мас-спектрометричних досліджень (рис. 3.17) фіксувались іони  $\text{Si}^+$  та  $\text{Ni}^+$ , що можливо пов'язано із розпадом молекул  $\text{SiO}_2$  під дією первинного іонного пучка або скоріш за все відновленням кремнію із  $\text{SiO}_2$  з утворенням  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Атоми  $\text{Ni}$  до термообробки не виходять на поверхню системи і спостерігається незначна дифузія атомів як  $\text{Si}$  в  $\text{Ni}$ , так і в зворотній бік (рис. 3.17). При цьому швидкість дифузії приблизно однакова. Такий результат може бути обумовлений значною взаємною розчинністю  $\text{Ni}$  і  $\text{Si}$  [7]. Після відпалювання при температурі  $T_B = 630 \text{ K}$  спостерігається накопичення атомів нікелю на поверхні у відносно великій кількості. При цьому з концентраційного профілю видно, що не відбувається зміщення межі поділу шарів, навіть після проведення термовідпалювання, як і в попередньо розглянутих системах.

Електроннографічно після нанесення шару  $\text{SiO}_2$  на плівки  $\text{Co}$  не фіксується зміна фазового складу. Це підтверджується висновками інших авторів, наприклад [159, 162]. Зокрема, у роботі [159] досліджувався процес формування епітаксійних плівок силіцидів перехідних металів на кремнії. Було зазначено [157], що шар  $\text{SiO}_x$  виступає як дифузійний бар'єр для атомів кобальту. Це означає, що взаємна дифузія атомів кобальту і кремнію обмежена через існування оксидної плівки.  $\text{SiO}_x$  повільно розчиняється [159] в кобальті до досягнення межі розчинності, що залежить від товщини шару кобальту (5-20 нм) і його чистоти. Коли досягається межа розчинності,

товщина шару проміжного оксиду проявляється в такий спосіб: якщо він тонкий, відбувається його розчинення й протікання реакцій Co-Si; якщо шар товстий, то він присутній на міжфазній поверхні навіть після досягнення межі розчинності й у такий спосіб сповільнює утворення силіциду. Тобто дифузійний бар'єр  $\text{SiO}_x$  сповільнює утворення силіциду до високих температур.

На рис. 3.18 представлено дифузійні профілі для плівкової системи  $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{П}$ . В невідпалених плівках на поверхні не фіксуються атоми Co, тоді як після відпалювання їх поверхнева концентрація досить істотна.

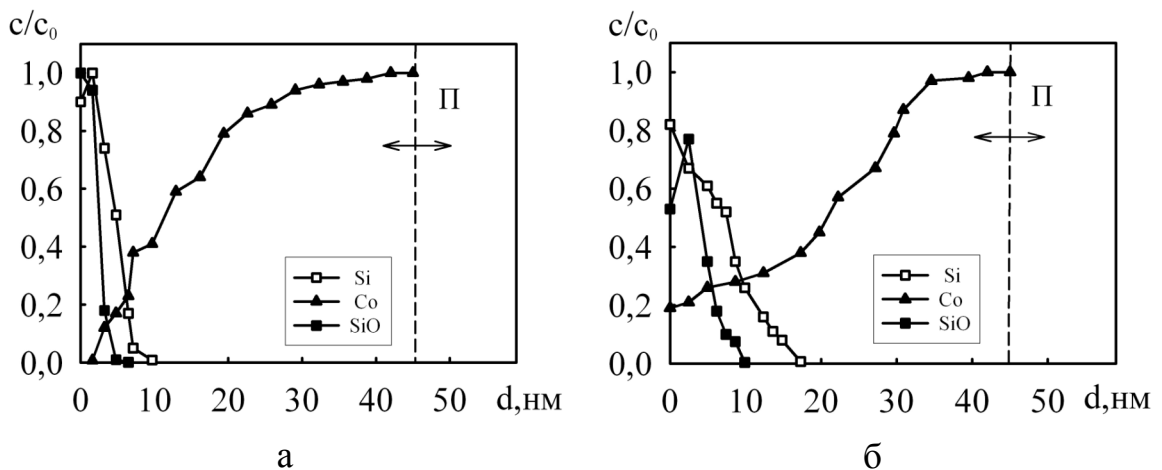


Рис. 3.18. Дифузійні профілі для плівкової системи  $\text{SiO}_2/\text{Co}(40)/\text{П}$  з невідпаленим (а) та відпаленим до  $T_B = 650$  К (б) покриттям

Даний результат підтверджує висновки роботи [159] про поступову розчинність оксидного шару  $\text{SiO}_x$  у плівці Co. З цієї причини, можливо, на концентраційних профілях при дослідженнях методом ВІМС спостерігаються окремо іони Si та SiO.

### 3.4. Дифузійні процеси у плівках з тонким металевим покриттям [24, 25, 32-33]

Вивчення дифузійних процесів плівок з тонким покриттям доцільно провести на основі порівняння їх з подібними за компонентами двошаровими плівковими системами.

**Плівкові системи на основі Cu і Ni.** На рисунку 3.19 наведено типові дифузійні профілі для системи Ni/Cu/П та Cu/Ni/П, де верхній шар покриття, що знаходиться у невідпаленому стані та після термообробки при температурі  $T_B=550$  К та 630 К відповідно. У невідпаленому стані має місце досить значне проникнення атомів. Цей результат можливо пояснити декількома причинами, які обговорюються в [83]. Зокрема, впливом конденсаційно-стимульованої дифузії та самою методикою дослідження дифузійних процесів методом ВІМС. Оскільки, пошаровий елементний аналіз відбувається за рахунок травлення зразків пучком прискорених іонів аргону, то одним із наслідків є іонно-стимульоване масоперенесення (переважно атомів верхнього шару у нижній) [163]. У зразках до відпалювання спостерігається вихід у невеликій кількості атомів базисної плівки на поверхню.

Відпалювання плівкових зразків при температурі  $T_B = 550$  К та 630 К в обох випадках призводить до виходу атомів нижнього шару на поверхню верхнього та активної дифузії атомів Ni в плівку Cu чи навпаки. З результатів, наведених на рис. 3.19а-е видно, що у плівках Ni/Cu/П та Cu/Ni/П фактично не спостерігається зміщення межі поділу шарів, навіть після відпалювання.

Для дифузійних профілів системи Cu/Ni/П наведених до та після термообробки на рисунку 3.19д, е спостерігається наступне. До термообробки в системі відбувається взаємна дифузія з практично рівними швидкостями як в один, так і в інший бік. Після відпалювання у системі покриття/плівка фіксується збільшення кількості атомів Ni на поверхні зразка, а кількість атомів Cu на поверхні відповідно стає меншою.

На рисунку 3.20 наведено типові дифузійні профілі для двошарових плівок Ni/Cu/П (а, б) і Cu/Ni/П (в, г) у невідпаленому (а, в) та відпаленому (б, г) станах. Відмітимо, що двошарові плівкові зразки отримувались за методикою, аналогічною для плівок з покриттям. Як видно з цих даних у невідпаленому стані має місце досить значне взаємне проникнення атомів верхнього шару в нижній. Серед причин, що призводять до такого результату, можна вказати вплив конденсаційно-стимульованої дифузії, вищу концентрацію дефектів у нетермостабілізованих

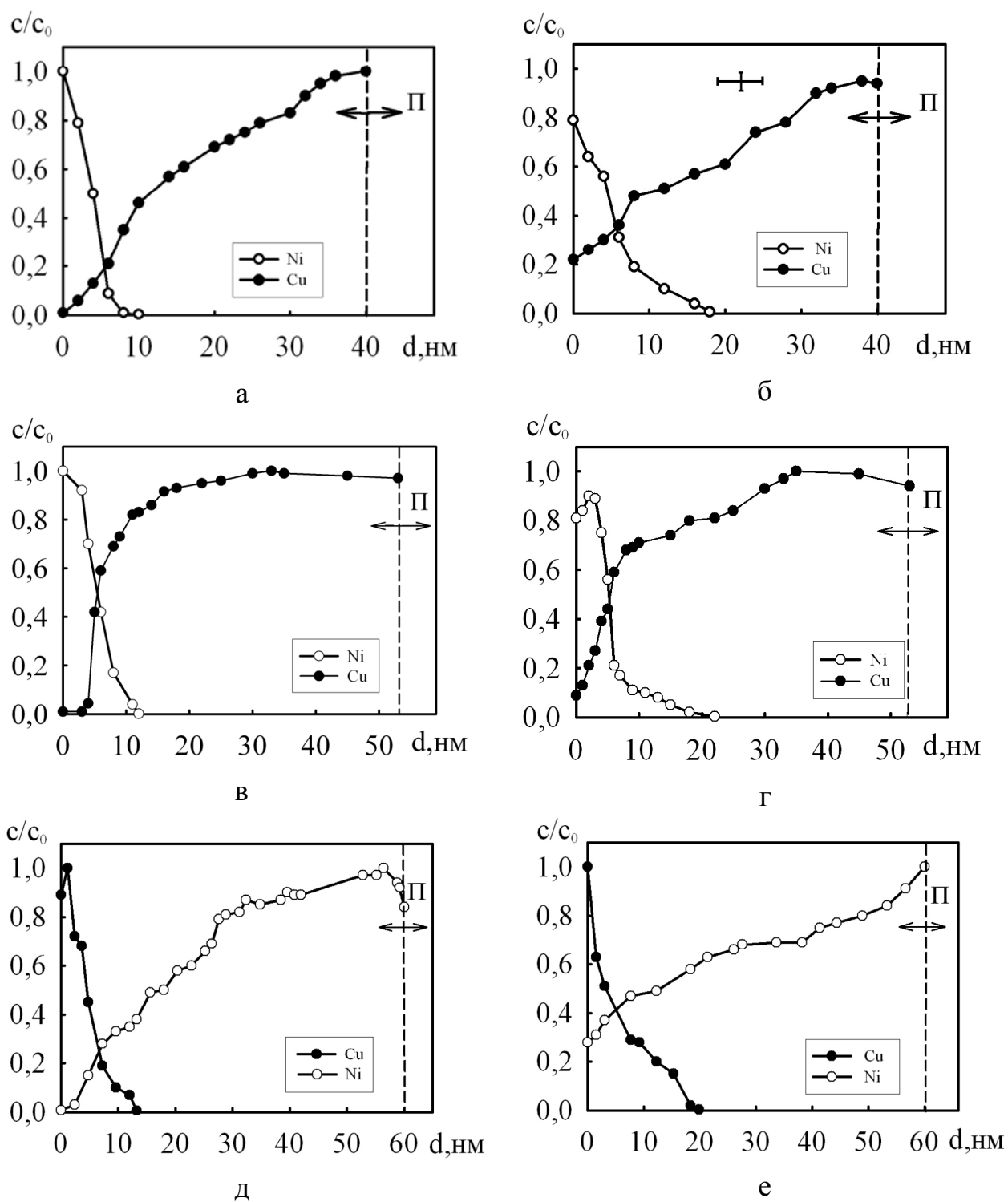


Рис. 3.19. Дифузійні профілі для плівкових системи Ni/Cu(35)/П (а, б), Ni/Cu(50)/П (в, г) та Cu/Ni(55)/П (д, е) з невідпаленим (а, в, д) та відпаленим при 550 К (б, г) та 630 К (е) покриттям



плівок та більшу дисперсність кристалів, ніж у відпалених зразках. Треба відмітити той факт, що в невідпалених двошарових зразках спостерігається незначний вихід атомів нижнього шару на поверхню.

Відпалювання плівкових зразків призводить до більшого виходу атомів нижнього шару на поверхню (рис. 3.20б, г). У двошарових плівкових зразках, як і в плівках з покриттям, фактично не спостерігається зміщення межі поділу шарів навіть після відпалювання.

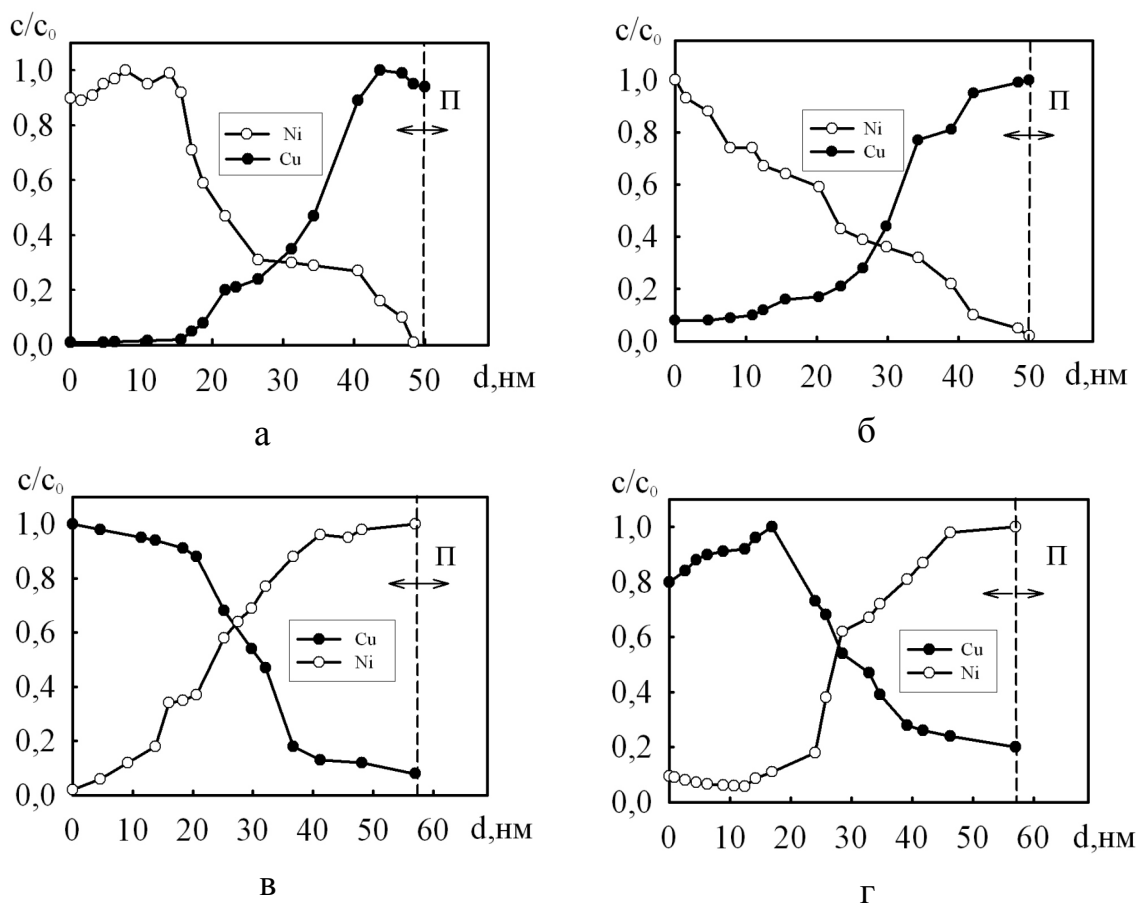


Рис. 3.20. Дифузійні профілі для плівкових систем Ni(30)/Cu(20)/П (а, б) та Cu(27)/Ni(30)/П(в, г) у невідпаленому (а, в) та відпаленому при 550 К та 630 К (б, г) станах

Отримані результати непогано корелюють з відомими літературними даними, зокрема [86]. У цій роботі дво- і багатошарові плівкові системи досліджувалися методами ВІМС і оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Автори зазначили, що в невідпалених тонкоплівкових системах Cu/Ni фіксувалась також область взаємної дифузії, розмір якої є мінімальний для систем, що формувались на підкладках при

температурі 317 К. Відпалювання при 573 К призводить до рівномірного розподілу атомів міді по всій товщині нікелевої плівки з виходом їх на поверхню (~10% ат.). В той же час пошаровий розподіл нікелю практично відповідає розподілу атомів нікелю в невідпаленій плівці. У нашому випадку також можна спостерігати таку картину, що, можливо, свідчить про більш швидку дифузію атомів Ni на стадії конденсації, а температурний режим термообробки 550-630 К можливо недостатній для більш активної протікання процесів термодифузії. На користь цього говорить висновок роботи, де показано, що підвищення температури термообробки до 673 К призводить до більш помітного дифузійного перерозподілу атомів нікелю з утворенням твердих розчинів. В процесі відпалювання проходить перенос атомів нікелю одночасно по межах зерен і по об'єму, а мідь проникає в плівку нікелю головним чином по межах зерен. Останні, як відомо, є шляхами прискорення дифузії атомів, і швидкість цього руху пов'язана з розміром зерен [84].

Авторами роботи [164] при дослідженні методом ВІМС плівкових зразків міді і нікелю з покриттями із нікелю і міді відповідно, під дією одиночного імпульсу електричного струму (імпульсної деформації) спостерігалось взаємне проникнення атомів покриття, причому максимальне значення концентрації проникаючих атомів знаходилось не на поверхні, а на глибині. Окрім того, було показано [164], що в перехідній зоні між нікелем і міддю в обох випадках спостерігались рівномірно розподілені тверді розчини міді в нікелі та нікелю в міді з однаковою концентрацією розчиненої речовини на одних і тих же глибинах і також мала місце дифузія базисного металу в покриття.

Аналізуючи дані, наведені на рис. 3.20, можна зауважити, що у двошаровій плівковій системі на основі Cu і Ni при зміні чергування шарів дифузійні процеси протікають фактично однаково. Такий результат обумовлений тим, що дана система у масивному стані характеризується практично необмеженою взаємною розчинністю. Відмітимо повне узгодження даних про дослідження дифузійних процесів з результатами електроннографічних досліджень. Також висновки, отримані в роботі для плівок на основі міді та нікелю, узгоджується з висновками робіт інших авторів (див., наприклад, [84, 91, 164, 165]).

**Плівкова система Ni/Co/П.** Результати пошарового аналізу плівок Co з покриттям із Ni у вихідному стані та після термообробки при температурі  $T_B=650$  К наведені на рис 3.21. З дифузійних профілів для плівок Co з покриттям із Ni у невідпаленому стані видно, що на поверхні спостерігається максимальна концентрація атомів Ni, які проникають в плівку Co на глибину до 20 нм. Одночасно на поверхні також фіксуються і атоми Co, але в незначній кількості. Після відпалювання концентрація атомів Co біля поверхні зростає більш, ніж у два рази, а атоми Ni проникають ще глибше в шар Co і фіксуються практично по всій його товщині. Оскільки дана система відноситься до систем з необмеженою взаємною розчинністю [7], то такий результат представляється закономірним (рис. 3.21а).

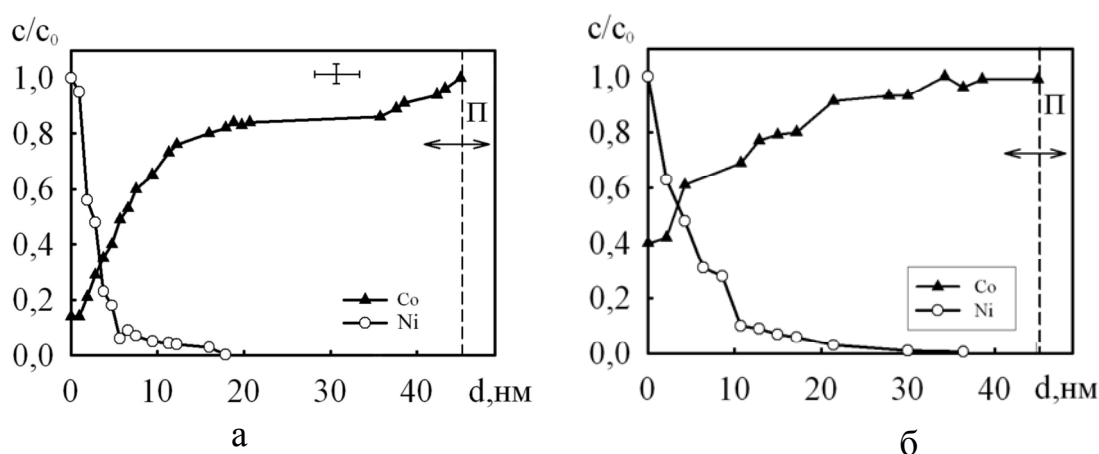


Рис. 3.21. Дифузійні профілі для плівкових систем Ni/Co(40)/П з невідпаленим (а) та відпаленим при  $T_B=650$  К (б) покриттям

Дифузійні процеси у системі плівка/плівка та плівка/масивний матеріал вивчалися у роботі [83]. Відпалювання при  $T_B=500$  К призводило до значної взаємної дифузії атомів Ni і Co. Відносна концентрація на зовнішніх поверхнях плівки з боку вакууму та підкладки становила  $\sim 0,2$ , що було обумовлено протіканням дифузії одночасно по межах і в об'ємі зерен. Збільшення температури відпалювання до 700 К викликало подальше проникнення атомів Ni та Co в сусідні шари та накопичення їх на поверхні або до дифузійного перемішування [83].

Таким чином, отримані в роботі результати про дослідження дифузійних

процесів узгоджуються з аналогічними літературними даними [83, 84, 163-165] та результатами дослідження фазового складу.

На завершення даного підрозділу коротко зупинимось на питанні про розрахунок коефіцієнтів дифузії у вивчених нами системах: тонке покриття/плівка та плівка/плівка. При розрахунку коефіцієнтів дифузії існують певні складності у розділенні внеску зерномежевої та об'ємної дифузії, що описуються відповідно коефіцієнтами  $D_b$  та  $D_v$ , тому нами, як і у випадку робіт [83, 166], за результатами, отриманими методом ВІМС, був оцінений ефективний коефіцієнт дифузії ( $D$ ), використовуючи співвідношення:

$$c/c_0 = \operatorname{erfc}\left(z/2\sqrt{D\tau}\right), \quad (3.2)$$

де  $z$  – глибина проникнення атомів домішки;

$\tau$  - час дифузійного відпалювання;

та формулу

$$D = z^2/\tau. \quad (3.3)$$

Методика оцінки ефективного коефіцієнту дифузії з використанням співвідношень (3.2)-(3.3) є наступною [83]. Спочатку із дифузійних профілів (за результатами ВІМС) для кожного елемента знаходимо значення  $c/c_0$  при фіксованих значеннях  $z$  (треба відмітити, що  $c_0$  визначається за сигналом, що відповідає максимальному виходу вторинних іонів). Це дало можливість у кожному конкретному випадку знайти величину функції  $\operatorname{erfc}\left(z/2\sqrt{D\tau}\right)$ , а потім, користуючись табличними даними, визначити аргумент  $\left(z/2\sqrt{D\tau}\right)$ . Знаючи глибину проникнення домішки та час дифузійного відпалювання можна визначити значення  $D$ . Під час обрахування коефіцієнтів дифузії у невідпалених зразках за час дифузії використовувався час конденсації верхнього шару. Для відпалених зразків час дифузії складався з часу конденсації верхнього шару та часу термообробки.

З приведених в таблиці 3.8 результатів, отриманих на основі співвідношення (3.2) та (3.3), можна зробити певні висновки про величину ефективних

Таблиця 3.8

Значення ефективного коефіцієнта дифузії

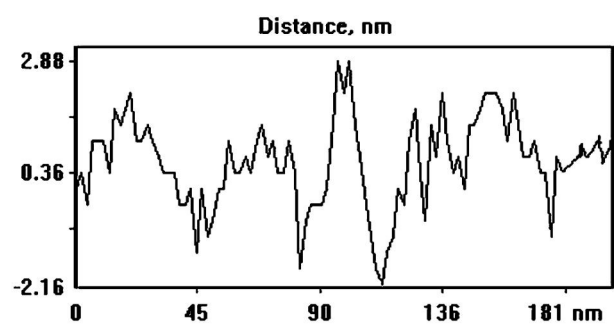
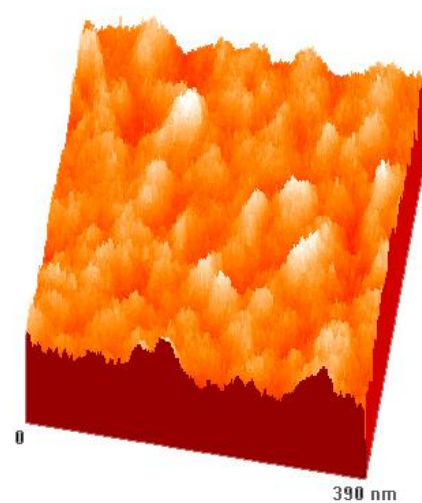
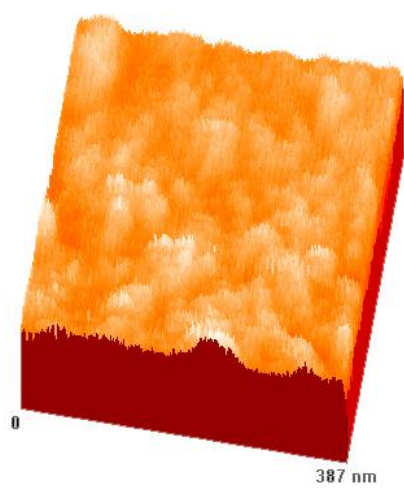
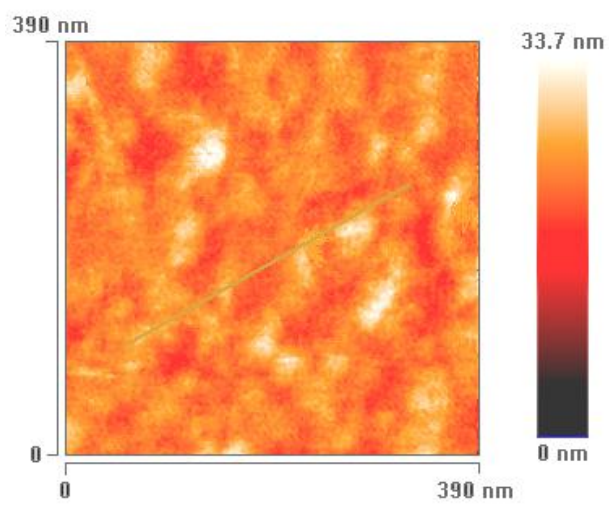
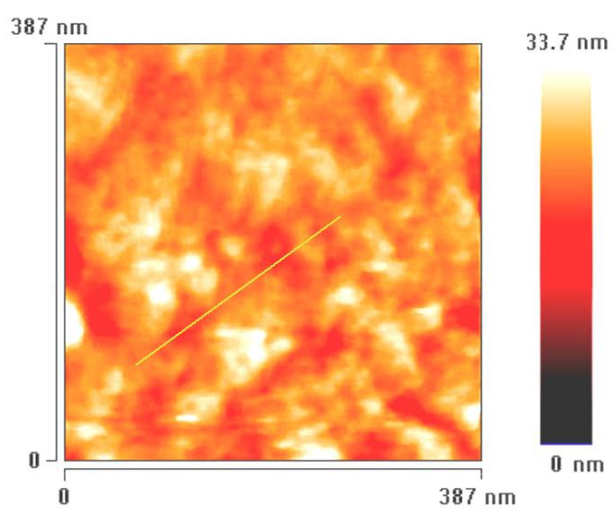
Плівка	$T_B, K$	$D \cdot 10^{19}, m^2/c$	
		Співвідношення (3.2):	Співвідношення (3.3):
Ni/Co(40)/П	300	8,3(Ni→Co) 4,3(Co→Ni)	33,5(Ni→Co) 15,7(Co→Ni)
	650	0,4(Ni→Co) 0,1(Co→Ni)	5,3(Ni→Co) 2,4(Co→Ni)
Ni/Cu(35)/П	300	2,1(Ni→Cu) 1,7(Cu→Ni)	17,7(Ni→Cu) 14,7Cu→Ni)
	550	0,2(Ni→Cu) 0,1(Cu→Ni)	2,8(Ni→Cu) 1,6(Cu→Ni)
Ni/Cu(48)/П	300	3,3(Ni→Cu) 2,4(Cu→Ni)	28,8(Ni→Cu) 19,0(Cu→Ni)
	550	1,2(Ni→Cu) 0,2(Cu→Ni)	4,8(Ni→Cu) 0,8(Cu→Ni)
Ni(30)/Cu(20)/П	300	9,7(Ni→Cu) 3,2(Cu→Ni)	10,0(Ni→Cu) 2,5(Cu→Ni)
	550	3,6(Ni→Cu) 1,8(Cu→Ni)	7,6(Ni→Cu) 6,3(Cu→Ni)
Cu/Ni(55)/П	300	4,3(Cu→Ni) 3,2(Ni→Cu)	28,6(Cu→Ni) 21,2(Ni→Cu)
	630	0,2(Cu→Ni) 0,1(Ni→Cu)	3,2(Cu→Ni) 1,7(Ni→Cu)
Cu(27)/Ni(30)/П	300	10,6(Cu→Ni) 8,7(Ni→Cu)	39,0(Cu→Ni) 26,2(Ni→Cu)
	630	7,6(Cu→Ni) 2,3(Ni→Cu)	12,3(Cu→Ni) 3,6(Ni→Cu)
SiO <sub>2</sub> /Ni(55)/П	300	2,7(Si→Ni) 1,2(Ni→Si)	26,0(Si→Ni) 12,5(Ni→Si)
	630	0,3(Si→Ni) 0,1(Ni→Si)	3,7(Si→Ni) 1,3(Ni→Si)
SiO <sub>2</sub> /Co(40)/П	300	1,1(Si→Co) 1,0(Co→Si)	16,0(Si→Co) 10,0(Co→Si)
	650	0,3(Si→Co) 0,1(Co→Si)	2,8(Si→Co) 0,8(Co→Si)

коефіцієнтів дифузії для досліджених у роботі плівкових систем. Отриманий порядок величини  $D$  узгоджується з даними інших авторів (див., наприклад, [83, 86-89, 91, 166-169]). Ефективний коефіцієнт дифузії у зразках у вихідному стані більший, ніж у плівках після термообробки. Як було сказано вище, це пов'язано з тим, що вже на стадії конденсації покриття або верхнього плівкового шару зразка відбувається насичення меж зерен базисної плівки атомами іншого сорту. Термообробка мало впливає на характер дифузійних профілів, це підтверджується і даними роботи [165]. При відносно низьких температурах відпалювання 550-650 К має місце вихід атомів матеріалу «нижніх» шарів плівкової системи на зовнішню поверхню та їх накопичення, а також проникнення дифузантив з поверхневого шару в глибину зерен, тут наші висновки відповідають зробленим у роботі [83]. У плівковій системі  $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{П}$  значення ефективного коефіцієнта дифузії має меншу величину в порівнянні з іншими досліджуваними нами плівковими системами, що пов'язано з низької взаємною дифузією кобальту і діоксиду кремнію при відпалюванні до температури 650 К. Для двошарових плівок на основі  $\text{Cu}$  і  $\text{Ni}$  та  $\text{Ni}$  і  $\text{Co}$  процеси дифузії протікають майже аналогічно. Такий результат обумовлений тим, що дані системи у масивному стані характеризуються практично необмеженою взаємною розчинністю.

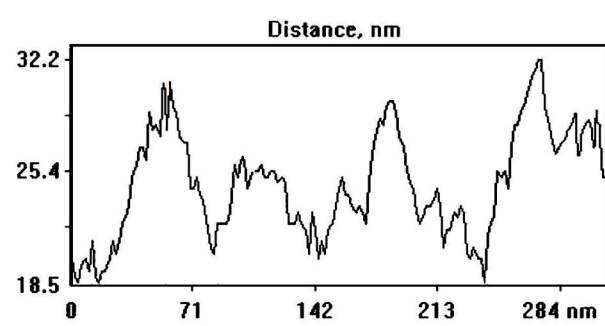
### 3.5. Дослідження топології поверхні методом АСМ

Дослідження АСМ-зображення в режимі топографії і профілю поверхні плівкових зразків  $\text{Cu}$  з тонким покриттям із  $\text{Ni}$  або  $\text{SiO}_2$  у невідпаленому та відпаленому стані представлено на рис. 3.22. На основі наведених даних за методикою, описаною в Розділі 2 було проведено розрахунок середнього розміру зерна та шорсткості поверхні. Результати наведено в таблиці 3.9.

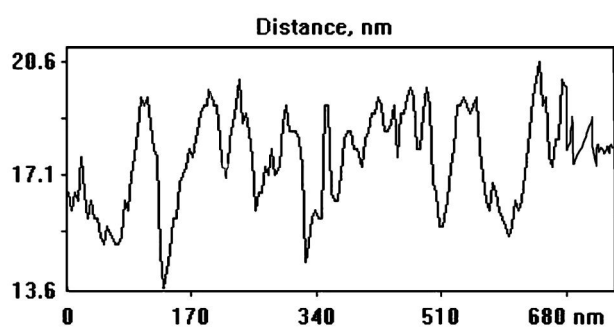
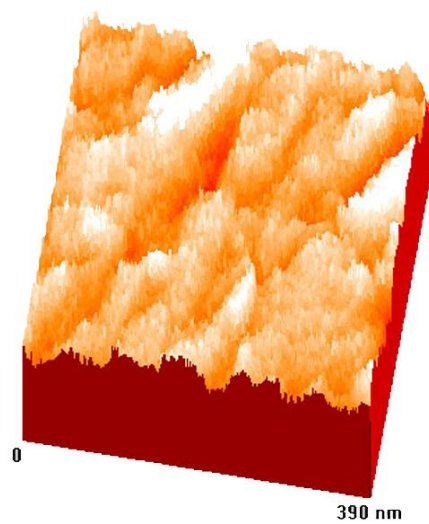
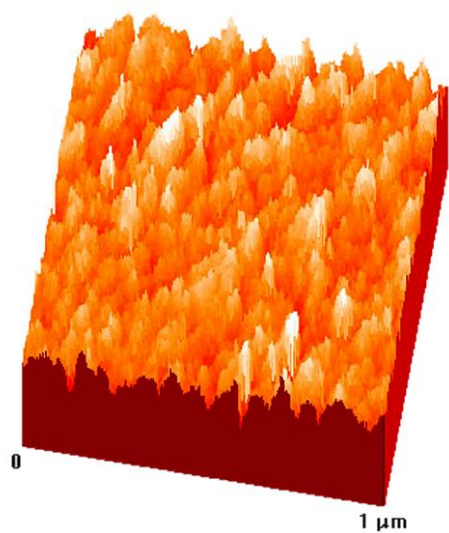
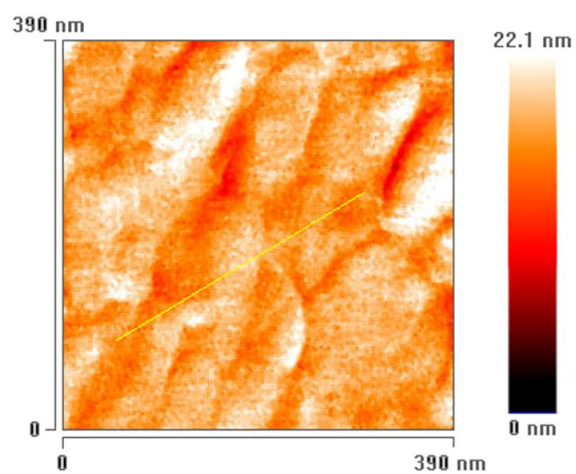
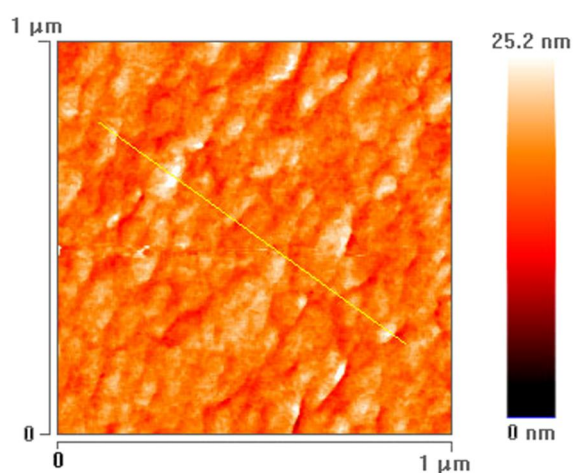
При відпалюванні плівок  $\text{Cu}$  з покриття із  $\text{Ni}$  до температури  $T_B=550$  К спостерігається збільшення шорсткості поверхні, а при відпалюванні плівкових систем  $\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{П}$  до тієї ж температури – її зменшення. Це на нашу думку можна пояснити наступним. Як видно з робіт [139, 170], досліджена методом АСМ



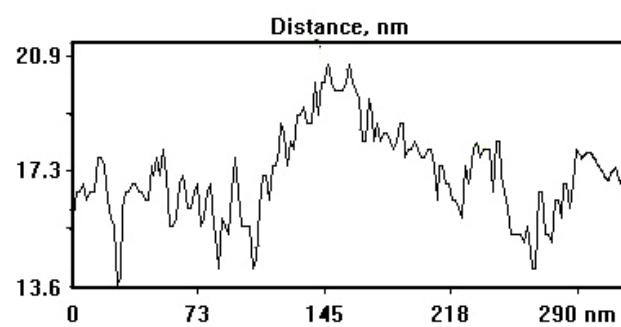
a



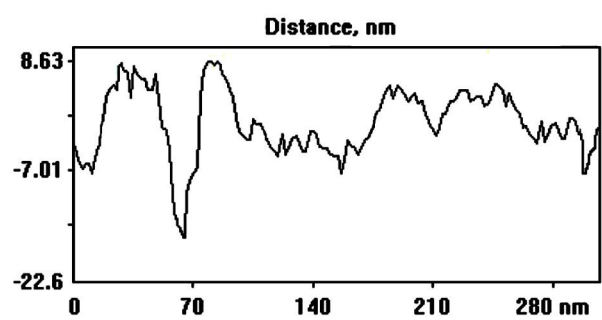
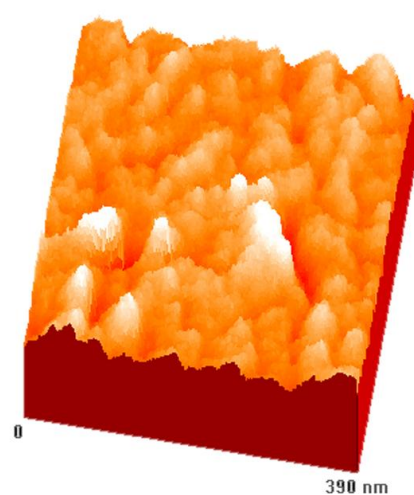
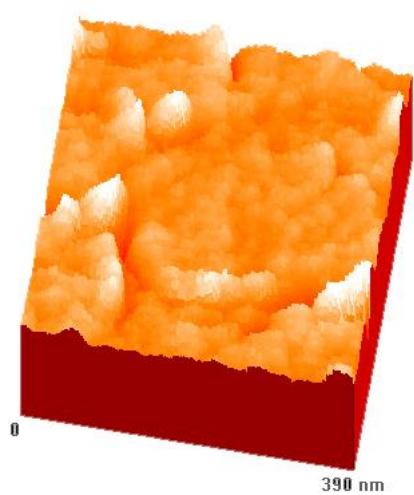
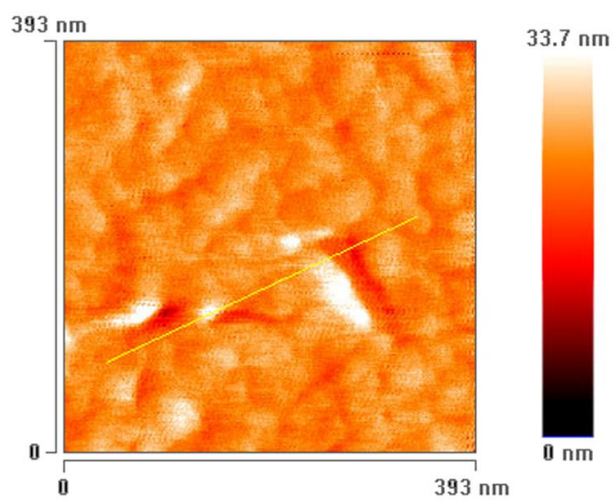
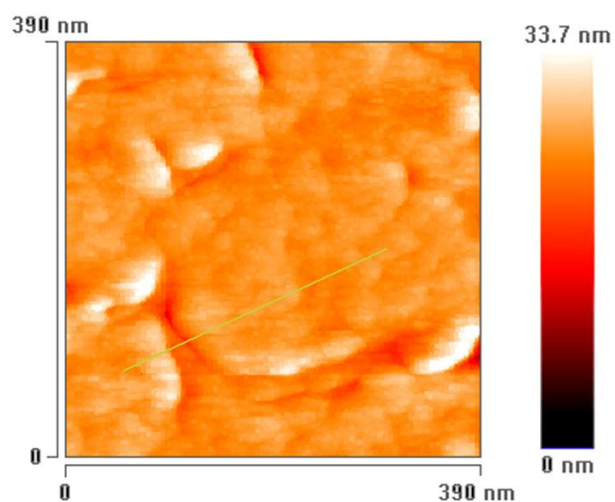
б



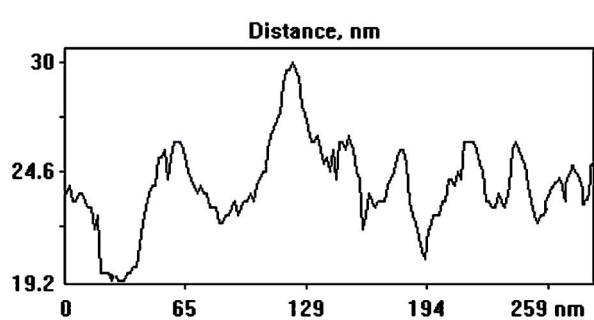
B

 $\Gamma$





д



e

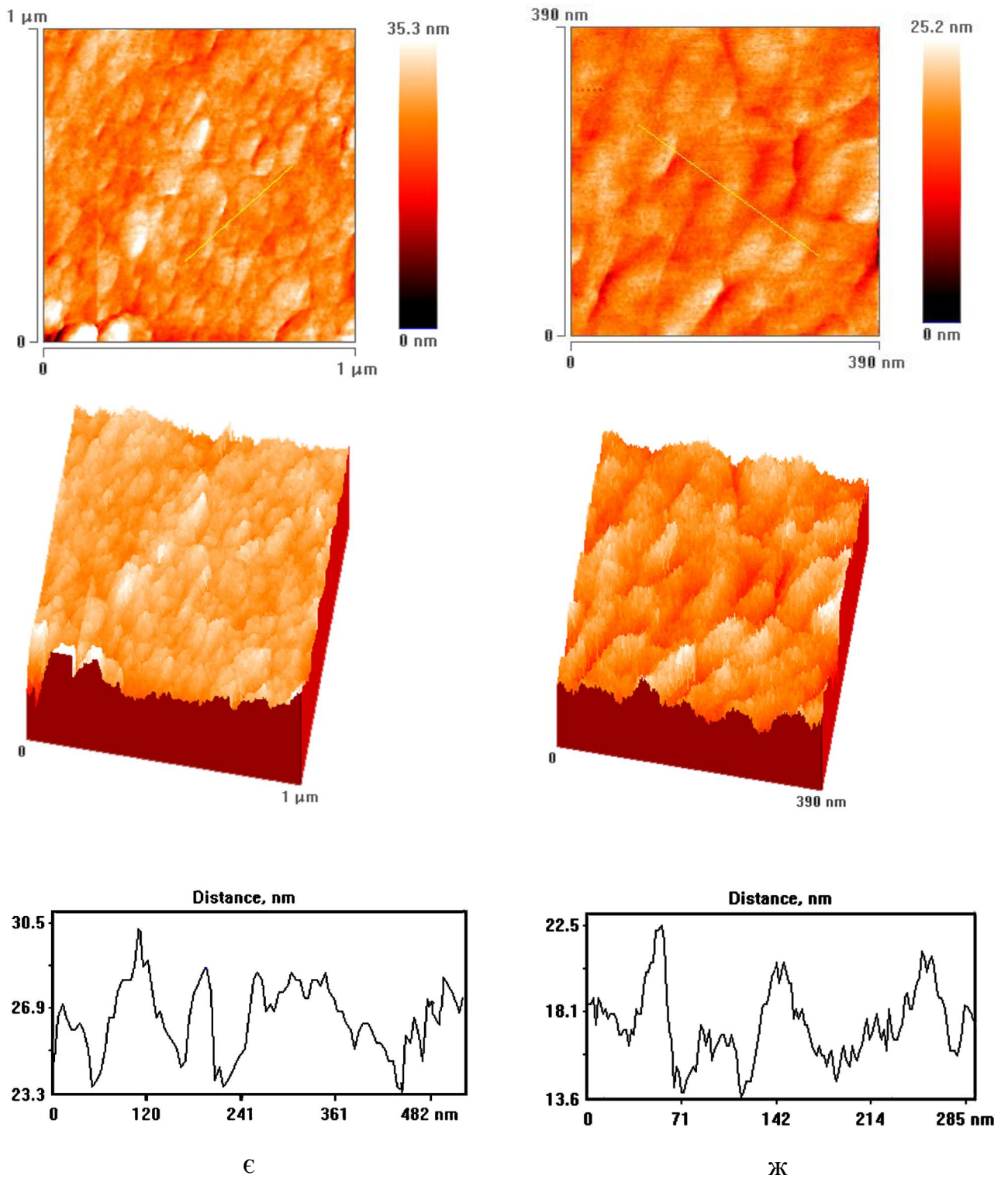


Рис. 3.22. АСМ-зображення плівок з невідпаленим покриттям Ni/Cu(35) (а), Ni/Cu(40) (б), SiO<sub>2</sub>/Cu(35) (в), SiO<sub>2</sub>/Cu(40) (г); з відпаленим до  $T_B=550$  К покриттям Ni/Cu(35)/П (д), Ni/Cu(40)/П (е), SiO<sub>2</sub>/Cu(35)/П (є), SiO<sub>2</sub>/Cu(40)/П (ж)

Таблиця 3.9

Значення середнього розміру зерна та шорсткості поверхні

Плівка	$T_B$ , К	Середній розмір зерна, $L$ , нм	Шорсткість, $\sigma$ , нм
Ni/Cu(35)/П	300	46,3	5,6
Ni/Cu(40)/П	300	47,6	5,8
Ni/Cu(35)/П	550	49,1	6,3
Ni/Cu(40)/П	550	50,6	6,5
SiO <sub>2</sub> /Cu(35)/П	300	48,4	6,1
SiO <sub>2</sub> /Cu(40)/П	300	50,2	5,3
SiO <sub>2</sub> /Cu(35)/П	550	45,6	5,0
SiO <sub>2</sub> /Cu(40)/П	550	45,1	4,0

поверхня плівок міді товщиною до 40 нм має досить шорстку та горбкувату структуру. Нанесення покриття із Ni ефективною товщиною  $\sim 2$  нм на поверхню базисної плівки міді згладжує її певним чином на рівні одного-двох нанометрів. Але після термовідпалювання атоми Ni дифундують у базисну плівку Cu. Це знову викликає збільшення шорсткості поверхні, зменшуючи її дзеркальність і фактично повертаючи її у вихідний стан, що підтверджується і даними роботи [171]. Після нанесення на плівки Cu покриття із SiO<sub>2</sub> та проведення термостабілізації до температури  $T_B=550$  К шорсткість поверхні стає кращею, тобто поверхня стає більш дзеркальною. Це скоріш за все пов'язане з тим, що SiO<sub>2</sub> при проведенні термовідпалювання залишається на поверхні, що підтверджується результатами досліджень структурно-фазового складу і дифузійних процесів методом ВІМС. Невиключено, що тонке покриття із SiO<sub>2</sub>, насичуючись електронами із базисної плівки Cu, отримує негативний заряд, який збільшує ймовірність дзеркального відбиття електронів від поверхні.

### Висновки до Розділу 3

1. Структурні дослідження одношарових плівкових зразків Cu, Ni і Co за допомогою електронної мікроскопії показали:

- плівки Cu мають середній розмір зерна  $L$ , що зростає зі збільшенням товщини  $d$  і в інтервалі  $d=20-70$  нм складає  $L\approx 40-110$  нм;
- плівки Ni товщиною  $d=30-60$  нм мають середній розмір зерна  $L\approx 30-60$  нм;
- плівки Co у інтервалі товщин  $d=20-70$  нм з середнім розміром зерна для гексагональної фази  $L\approx 17-20$  нм та включеннями ГЦК фази з середнім розміром зерна близько  $L\approx 5$  нм.

2. Фазовий склад плівок Cu, Ni і Co з тонким металевим покриттям  $d\leq 1-2$  нм після термовідпалювання до 550-650 К відповідає фазовому складу одношарових плівок. Хоча при цьому параметр решітки для систем Ni/Cu/П дещо зменшується, а для Cu/Ni/П збільшується, що пов'язано із формуванням у поверхневих кристалитах слабонасичених твердих розчинів.

3. Нанесення тонкого покриття та послідовна термообробка зразків до температури  $T_B=550-650$  К не змінює структурно-фазовий стан плівкових систем SiO<sub>2</sub>/Cu/П і SiO<sub>2</sub>/Co/П, що пов'язане з недостатньою температурою відпалювання даних зразків для формування силіцидів. Для плівкової системи SiO<sub>2</sub>/Ni/П характерне утворення низькотемпературного ( $T_B=630$  К) силіциду Ni<sub>2</sub>Si.

4. Дифузія атомів покриття із металів у базисну плівку відбувається вже на стадії конденсації; при термовідпалюванні до 550-650 К в більшості випадків концентрація атомів покриття на поверхні плівки зменшується.

5. Для двошарових плівок на основі Cu і Ni, незалежно від чергування шарів, дифузійні процеси протікають майже з однаковою швидкістю, що обумовлюється їх практично необмеженою взаємною розчинністю. В результаті термовідпалювання, в об'ємі плівки утворюється ГЦК твердий розчин з параметром решітки, що залежить від співвідношення концентрацій компонент, відповідно до правила Вегарда.

## РОЗДІЛ 4

### РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОПЕРЕНЕСЕННЯ

#### 4.1. Експериментальні результати з температурної залежності електрофізичних властивостей [20-22, 26, 28-30, 35-37]

Розглянемо результати про температурну залежність питомого опору та ТКО плівок чистих металів та плівок з покриттям.

Значення питомого опору  $\rho$  розраховувалось виходячи з експериментальних даних за співвідношенням:

$$\rho = R \frac{a}{l} d, \quad (4.1)$$

де  $a$  – ширина плівки,

$l$  – довжина плівки або відстань між контактами ,

$d$  – товщина плівки,

$R$  – електричний опір, що безпосередньо вимірювався при проведенні експериментів за методикою, описаною в Розділі 2.

Важливими з точки зору електрофізичних властивостей плівкових зразків є величина температурного коефіцієнту опору  $\beta$ , яку можна розрахувати за співвідношенням:

$$\beta = \frac{1}{R_{II}} \frac{\Delta R}{\Delta T}, \quad (4.2)$$

де  $R_{II}$  - початкове значення електричного опору,

$\Delta R$  - зміна опору при нагріванні зразка на величину  $\Delta T$ .

Точність визначення ТКО вища за точність визначення питомого опору, оскільки у співвідношення (4.2) не входить значення товщини, вимірювання якої вносить основну похибку у точність визначення  $\rho$ . У нашому випадку остання складає до 10% залежно від величини питомого опору, в той час як ТКО визначається з точністю 1-2%. З цієї причини переважна більшість моделей для електрофізичних властивостей плівкових зразків побудована для ТКО (див. [4] та цитовану в ній

літературу). Також слід відмітити той факт, що величина ТКО, визначена за електричним опором, співпадає з величиною ТКО, розрахованого за питомим опором з точністю до коефіцієнта термічного розширення. Останній має значення  $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , в той час як ТКО для наших плівок має величину  $\sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Підкреслимо, що дослідження температурних залежностей опору є суттєво важливим з точки зору вибору інтервалів для розрахунку значень ТКО, оскільки на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  проявляється ряд особливостей при характерних температурах. Для плівкових зразків міді на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  мають місце особливості при  $T \cong 2/3\Theta_{0D}$  і  $\Theta_{0D}$  [4, 172], а в феромагнітних матеріалах, таких як нікель і кобальт спостерігаються особливості як поблизу температури Дебая ( $\Theta_{0D}$ ), так і температури Кюрі ( $\Theta_{0C}$ ) [4, 69, 72, 76]. У плівках Со, у інтервалі товщин  $d=20\div 120$  нм, згідно даних [76] на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  поблизу температур  $\Theta_1$  і  $\Theta_2$  спостерігається злом, при переході від  $\rho \sim T^3$  до  $\rho \sim T^2$  (при  $\Theta_2=200\text{-}150$  К) та від  $\rho \sim T^2$  до  $\rho \sim T$  (при  $\Theta_1=630\text{-}520$  К). Тому, зазвичай, при розрахунку ТКО вказані вище температурні інтервали на залежностях  $R(T)$  для плівок Cu, Ni та Co не використовуються.

#### 4.1.1. Плівки Cu і плівки Cu з покриттям із Ni або SiO<sub>2</sub>

Розглянемо залежності питомого опору від температури для непокритих та покритих тонким шаром нікелю або діоксиду кремнію, плівок міді різної товщини. Типові температурні залежності питомого опору для базисних плівок Cu протягом трьох циклів термообробки представлені на рисунку 4.1.

Як видно з рисунку 4.1а, протягом нагріву першого циклу спостерігається ділянка в інтервалі температур 340 – 500 К, на якій опір зменшується, що обумовлено заліковуванням дефектів кристалічної структури в свіжосконденсованій плівці. Це питання докладно проаналізовано в роботах [70, 71], авторами яких було проведено розрахунок дефектів кристалічної будови з використанням теорії Венда [173].

Використовуючи методику Венда можна розрахувати значення енергії активації ( $E_m$ ) заліковування дефектів. Автори [70, 71] отримали декілька значень

$E_m$ , які відповідно складають  $E_{m1}=0,62-0,70$ ;  $E_{m2}=0,75-0,80$  та  $E_{m3}=0,81-0,92$  eВ, і на основі аналізу експериментальних результатів приходять до висновку, що для плівок міді існують структурні дефекти декількох типів, а основними дефектами кристалічної будови плівкових матеріалів є комплекс «вакансія - домішковий атом із залишкової атмосфери» і тільки в деяких випадках – комбіновані дефекти «вакансія – міжвузловий атом».

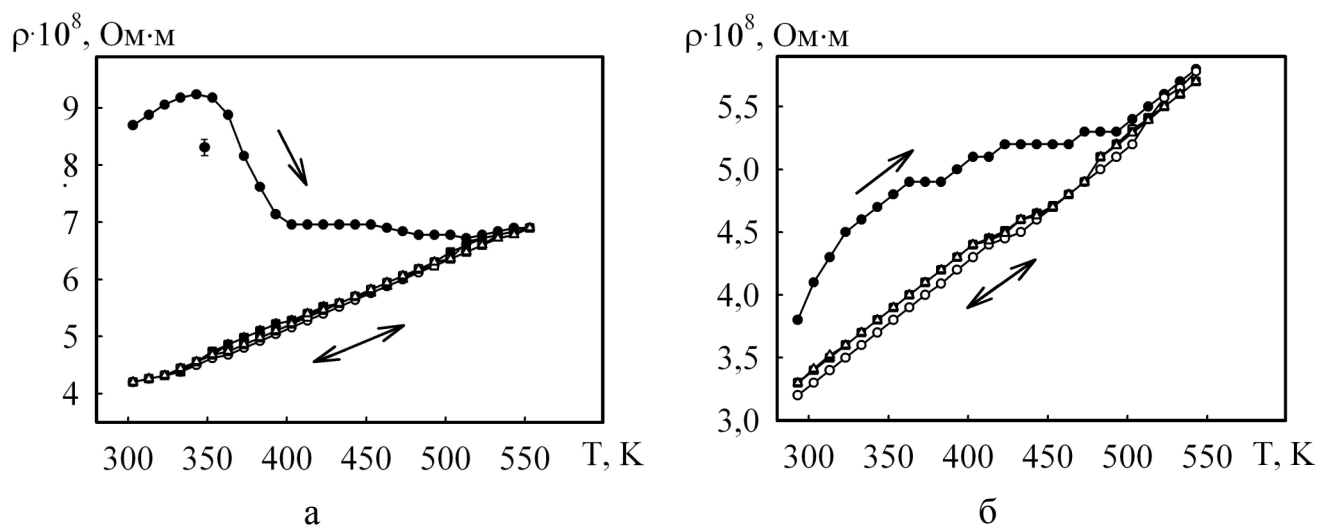


Рис. 4.1. Температурна залежність питомого опору для плівки Cu товщиною 38 нм (а) та 60 нм (б) протягом трьох циклів термообробки ●, ○ – 1 цикл, ■, □ – 2 цикл, ▲, Δ – 3 цикл (темні точки – нагрів, світлі – охолодження)

Поряд з таким видом залежності можливі випадки, коли опір протягом першого циклу (нагрів) змінюється так, як це показано на рисунку 4.1б. Це свідчить про те, що в даному випадку одержані плівки є малодфектними, так як нанесення плівок відбувалося при температурі підкладки близької до температури Дебая для міді [119]. Аналогічна тенденція спостереглась автором [71] тільки для плівкових зразків більших товщин  $\sim 260-360$  нм, де досліджувались плівки Cu, Ni і Mo, але наші плівки мають меншу товщину у 4-6 разів. Залежності  $\rho(T)$  протягом інших циклів термообробки накладаються, що свідчить про повну стабілізацію електрофізичних властивостей плівок уже після другого циклу термовідпалювання. На рисунку 4.2 наведено температурні залежності питомого опору для плівок

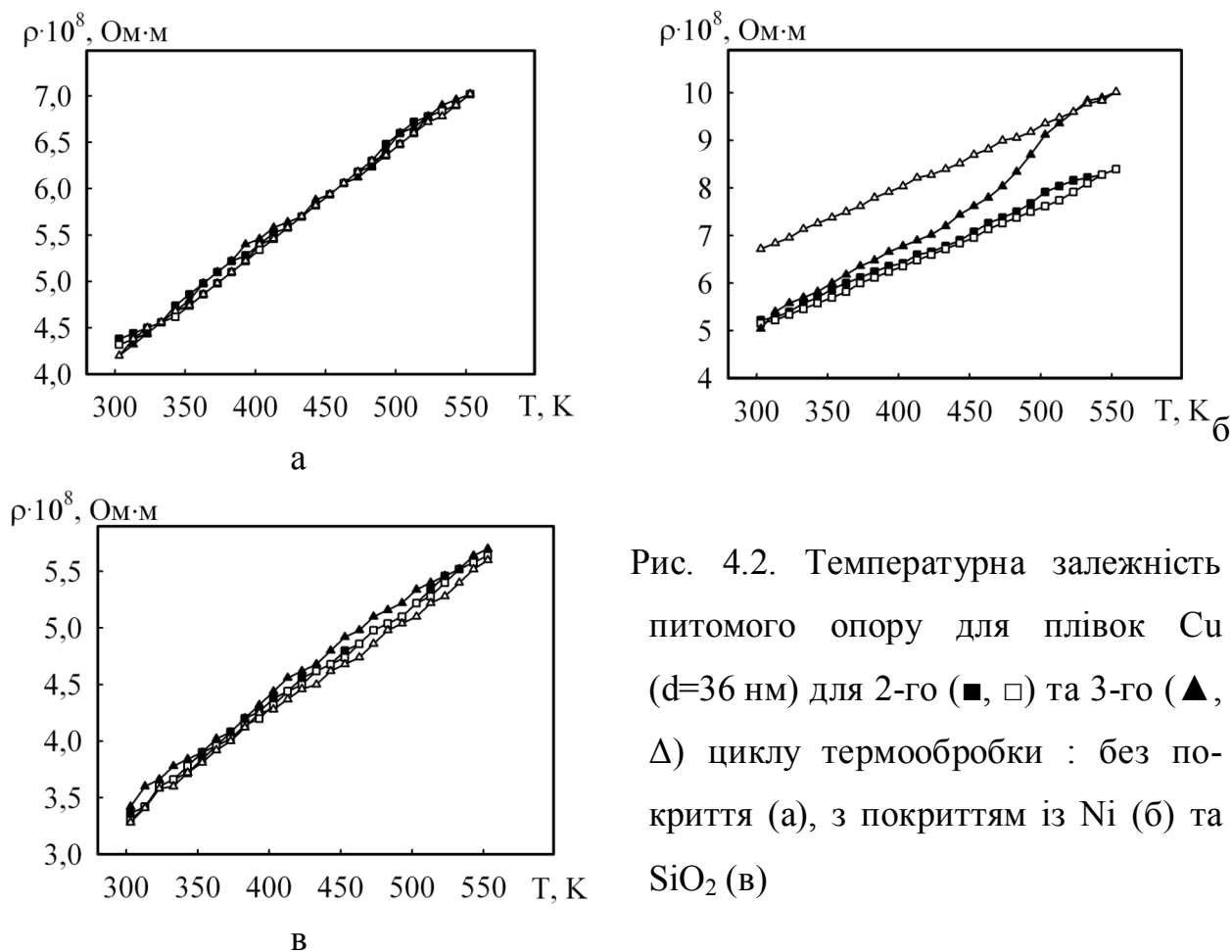


Рис. 4.2. Температурна залежність питомого опору для плівок Cu ( $d=36$  нм) для 2-го (■, □) та 3-го (▲, Δ) циклу термообробки : без покриття (а), з покриттям із Ni (б) та SiO<sub>2</sub> (в)

Cu з тонким покриттям із Ni (рис. 4.2б) та SiO<sub>2</sub> (рис. 4.2в) в порівнянні з базисною плівкою міді, отриманою при тих же умовах (рис. 4.2а).

Для плівок Ni/Cu/П конденсація тонкого шару нікелю не призвела до відчутної зміни електричного опору (рис. 4.2б). При нагріві спостерігається збільшення опору, а також змінився кутовий коефіцієнт  $\Delta\rho/\Delta T$  (чутливість) залежності  $\rho(T)$  для плівок Ni/Cu/П при нагріванні протягом третього циклу відносно до відповідної залежності другого циклу відпалювання. Після охолодження опір плівки в цілому збільшився відносно до непокритої плівки в середньому на 33%, а величина чутливості виросла з 0,016 Ом/К до 0,024 Ом/К, а після охолодження знову стала такою, як у плівці без покриття, тобто 0,016 Ом/К.

Для плівок SiO<sub>2</sub>/Cu/П нанесення покриття та термостабілізація призвели до незначного зменшення питомого опору. Що стосується чутливості, то вона фактично не зазнала змін (0,02%) в інтервалі температур 300-400 К, а при температурах 400-550 К зменшилася в середньому на 2-3% порівняно з плівками Cu.



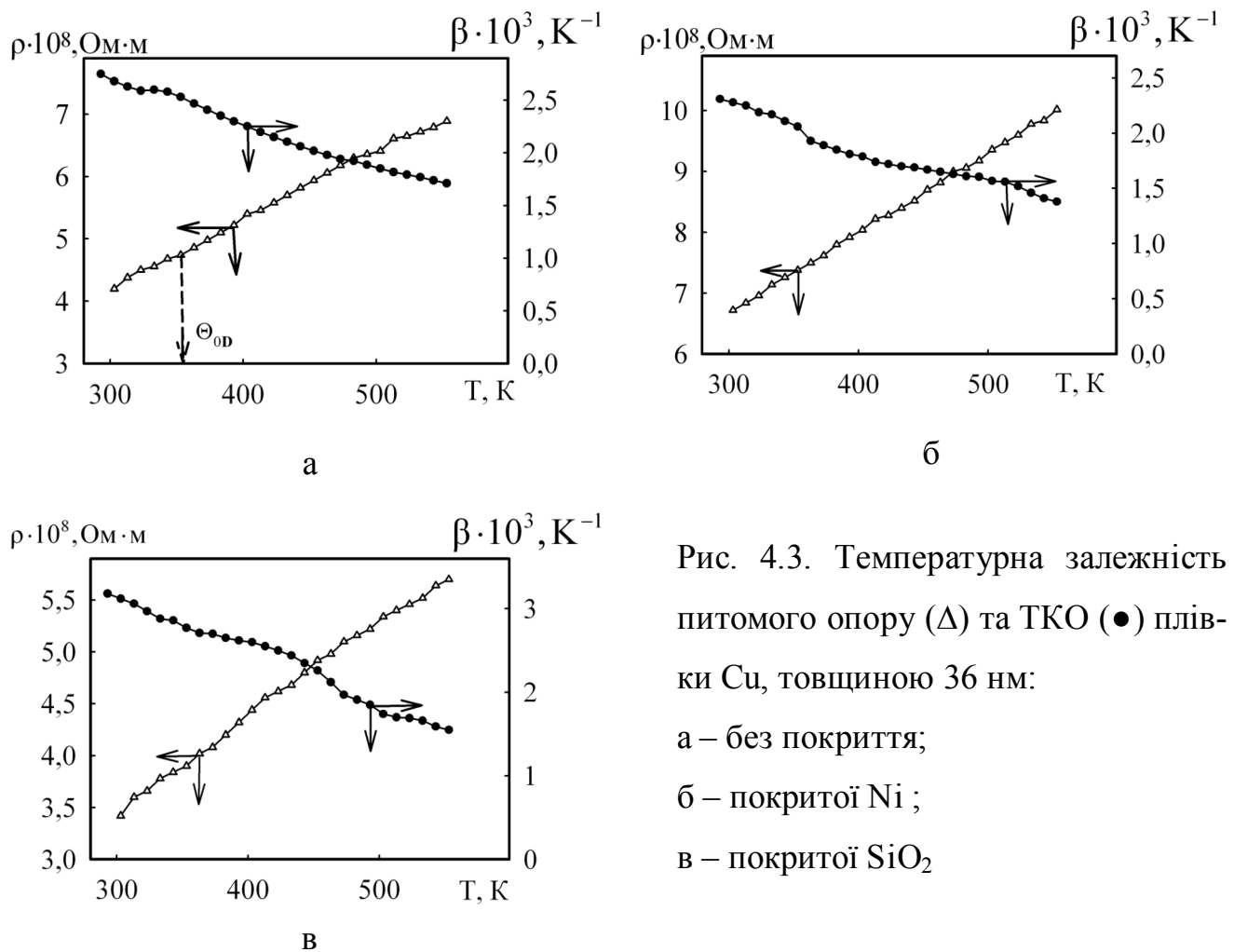


Рис. 4.3. Температурна залежність питомого опору ( $\Delta$ ) та ТКО ( $\bullet$ ) плівки Cu, товщиною 36 нм:  
 а – без покриття;  
 б – покритої Ni;  
 в – покритої SiO<sub>2</sub>

На рисунку 4.3 наведено залежності  $\rho(T)$  та  $\beta(T)$  для третього циклу плівок міді з покриттям та без. Отриманий в роботі результат узгоджується з даними робіт [71, 119], згідно яких поблизу температури Дебая ( $\theta_{0D} = 343$  К [120]) на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  та  $T \approx 490$  К спостерігаються певні особливості. Наявність особливостей при  $\theta_{0D}$  та  $2/3\theta_{0D}$  характерно для плівок більшості металів (див., наприклад, [4, 172] та цитовану в ній літературу). Природа злому при  $T \approx 490$  К обговорюється у роботі [172].

Після вивчення температурної залежності опору для всіх зразків у інтервалі 300 – 550 К, нами проведено низькотемпературні дослідження. На рисунках 4.4 приведено типові температурні залежності опору. Для зразків усіх товщин, що були досліджені при низьких температурах, на залежностях  $\rho(T)$  було виявлено особливість при  $T=120 - 140$  К. На залежностях ТКО це проявляється у вигляді максимуму і мінімуму.

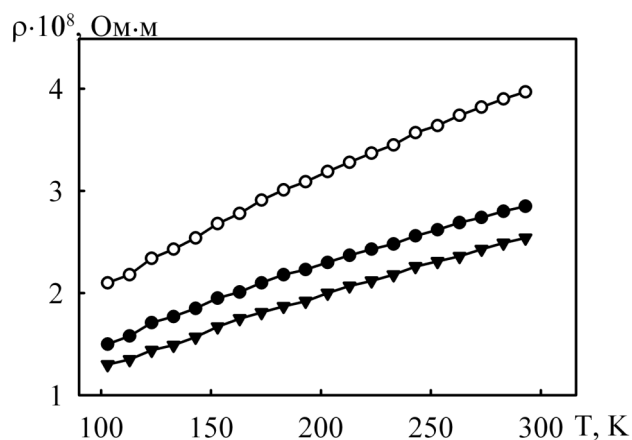


Рис. 4.4. Температурна залежність питомого опору плівки Cu в області низьких температур (товщина 60 нм)

- – без покриття;
- – покритої Ni ;
- ▼ – покритої SiO<sub>2</sub>

В цьому температурному інтервалі відбуваються зміни чутливості  $\Delta\rho/\Delta T$ . Таким чином, при розрахунках ТКО для подальшого визначення параметрів електроперенесення потрібно виключити температурні інтервали, де мають місце вказані особливості, тобто при  $T=120-140$  К та поблизу температури Дебая  $T=300-350$  К.

#### 4.1.2. Плівки Ni та плівки Ni з покриттям із Cu або SiO<sub>2</sub>

Аналогічні дослідження залежності питомого опору від температури були проведені для непокритих і покритих тонким шаром Cu або SiO<sub>2</sub> плівок Ni різної товщини. Температурні залежності опору протягом трьох циклів термообробки представлені на рисунку 4.5.

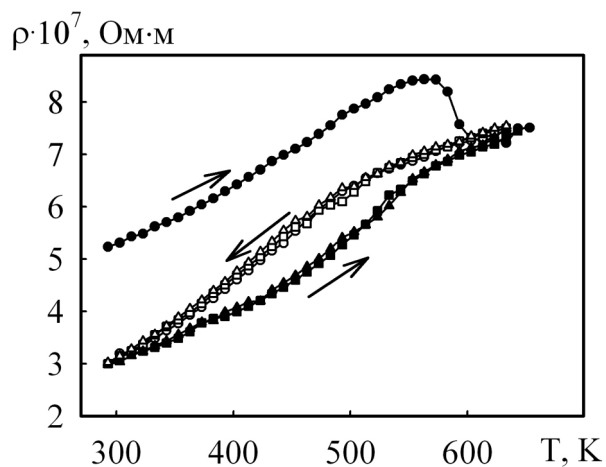
Як видно з рисунків 4.5а-в, при нагріву першого циклу спостерігалась ділянка в інтервалі температур 550 – 630 К, на якій опір зменшувався, це обумовлено заліковуванням дефектів кристалічної структури в свіжосконденсованій плівці [4]. Причини нами було обговорено раніше. В роботах [68, 71] було обраховано за методикою Венда [173] енергії активації заліковування дефектів для плівок нікелю. Для плівкових зразків невеликих товщин (до 50 нм), як у досліджуваних нами плівках, автори цих робіт спостерігали максимум з енергією активації  $E_m=0,62-0,66$  еВ. Далі опір знову зростає, що свідчить про те, що відбулося заліковування дефектів.

Криві нагріву протягом другого та третього циклу та криві охолодження протягом першого, другого і третього циклу (рис. 4.5а) накладаються одна на одну. Таким чином можна говорити про те, що вже після другого циклу плівка нікелю є повністю термостабілізованою. Необхідно відмітити, що за своїм видом залежності  $\rho(T)$  не такі, як в роботах інших авторів (див., наприклад [77, 85]), але мають щось подібне з кривими термостабілізації для одношарових плівок нікелю, що приведені в роботі [83].

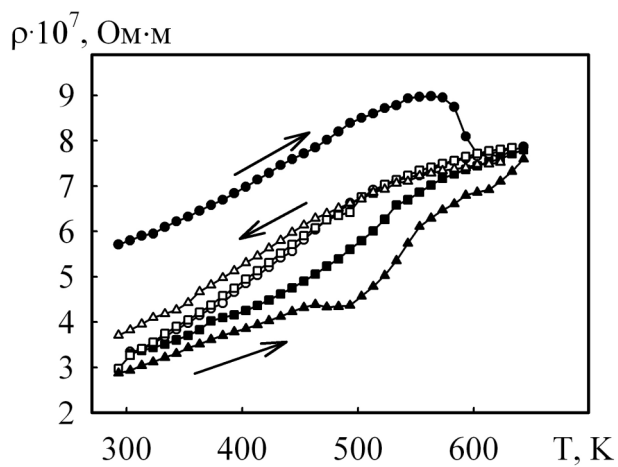
На рисунку 4.5б приведена типова залежність опору від температури протягом трьох циклів для плівок Ni (перший і другий цикл) та плівок Ni з покриттям із Cu (третій цикл). Як видно з цього рисунку, крива нагріву третього циклу йде нижче кривої охолодження другого циклу. Кутовий коефіцієнт залежності  $\rho(T)$  менший ніж при охолодженні плівки без покриття. Третій цикл охолодження вцілому йде вище охолодження другого циклу, тобто опір плівки з покриттям має більше значення. Це можна пов'язати в першу чергу з підсиленням зерномежового розсіювання. У результаті дифузії атомів Cu по межах зерен Ni ймовірно збільшується величина коефіцієнта розсіювання. Точну відповідь можна отримати лише після розрахунку параметрів електроперенесення.

Як видно з рисунка 4.5в, крива нагріву плівки  $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{П}$  третього циклу йде вище, ніж крива нагріву другого циклу плівки Ni, а після охолодження опір є менший, ніж у плівки Ni з покриттям з  $\text{SiO}_2$ .

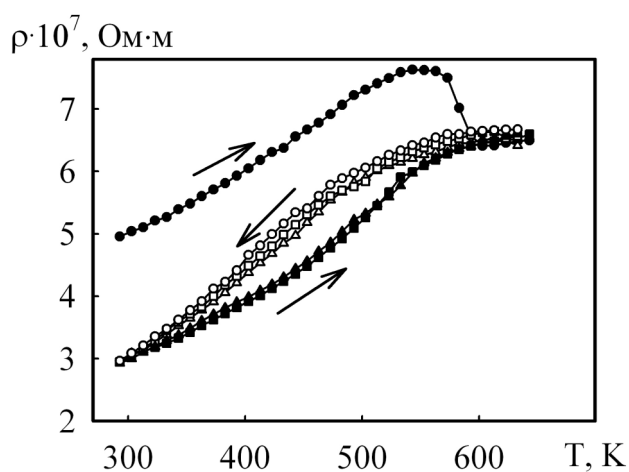
Більш наглядно про те, як змінюється опір плівки та чутливість у плівках без покриття та з покриттям, показано на рисунку 4.6. На цьому рисунку наведено типову залежність питомого опору від температури для третього термостабілізаційного циклу досліджуваних нами плівок. Нанесення тонкого покриття із Cu спочатку призводить до незначного зменшення питомого опору плівок Ni (на  $\sim 0,11-0,20$  Ом). Після термостабілізації значення  $\rho$ , в залежності від товщини базисної плівки, збільшується на (10-20)%. Чутливість  $\Delta\rho/\Delta T$  при охолодженні в інтервалі температур 300-400 К для плівок Ni з покриттям із Cu спочатку має більше значення в порівнянні з непокритими плівками Ni. В плівках же Ni з



а



б



в

Рис. 4.5. Температурна залежність питомого опору для плівок Ni ( $d=45$  нм) протягом трьох циклів термообробки: а - без покриття; б - з покриттям з Cu; в - з покриттям із SiO<sub>2</sub>:

●, ○ - 1-й цикл, ■, □ - 2-й цикл, ▲, Δ - 3-й цикл

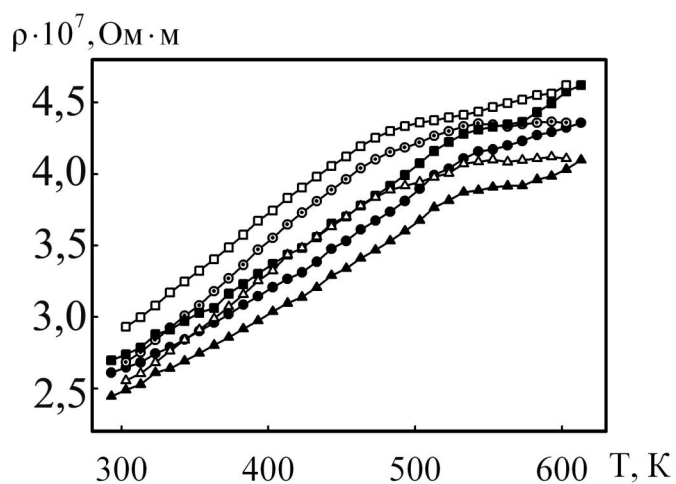


Рис. 4.6. Температурна залежність питомого опору протягом третього циклу для плівок Ni ( $d=30$  нм) без покриття (●, ○) та з покриттям з Cu (■, □) і SiO<sub>2</sub> (▲, Δ) (темні точки - нагрів, світлі - охолодження)

покриттям із  $\text{SiO}_2$  залежність  $\rho(T)$  для охолодження йде нижче, ніж у непокритих плівок  $\text{Ni}$ , а значення чутливості при нагріві збільшується, а при наступному охолодженні зменшується в порівнянні з непокритою плівкою на (0,4-0,7)%.

На залежностях  $\rho(T)$  та  $\beta(T)$  для третього циклу охолодження (рис.4.7) спостерігаються особливості поблизу температури Дебая ( $\Theta_{0D}^{\text{Ni}}=465 \text{ K}$  [120]), на яких можливо незначне зміщення у бік зменшення цієї величини. Хоча особливість в точці Кюрі ( $\Theta_{0C}^{\text{Ni}}=631 \text{ K}$  [120]) сильніше впливає на температурні залежності опору та ТКО і для плівок, і для масивних зразків (див., наприклад [69]). Нами фіксувалось зниження температури Кюрі до  $\approx 560\text{-}580 \text{ K}$ , бо термовідпалювання плівкових зразків проводилось до  $630 \text{ K}$ , а в плівках температура Кюрі має нижче значення, ніж у масивних зразках (див., наприклад, [69, 72, 83]). У інтервалі температур  $300 \text{ K}$ -  $\Theta_{0D}$  та  $\Theta_{0D}$ - $\Theta_{0C}$  залежність  $\rho(T)$  може бути спрямлена у координатах  $\rho \sim T^2$  [69]. Це підтверджується і авторами робіт [68, 71, 83].

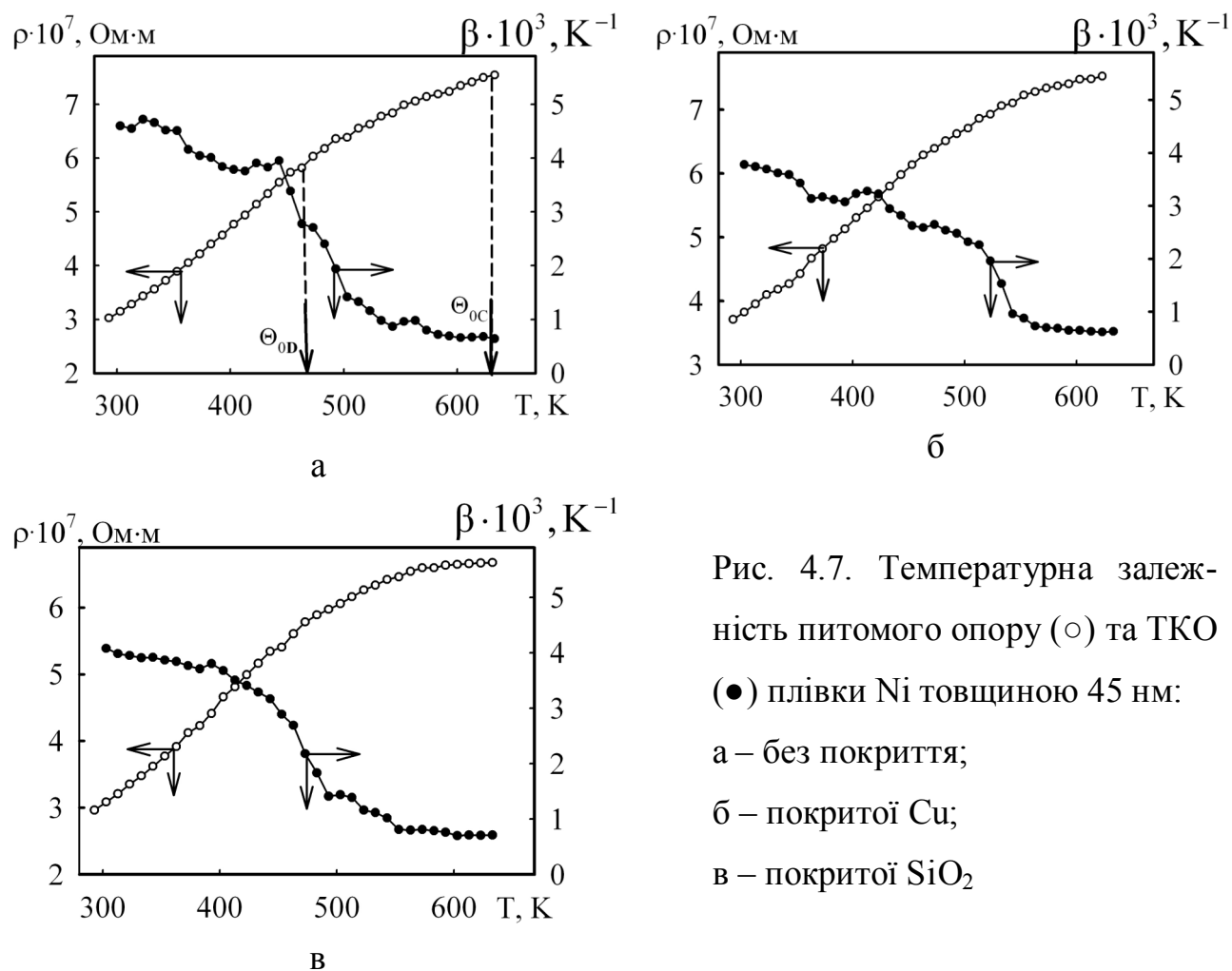


Рис. 4.7. Температурна залежність питомого опору ( $\circ$ ) та ТКО ( $\bullet$ ) плівки  $\text{Ni}$  товщиною  $45 \text{ nm}$ :  
 а – без покриття;  
 б – покритої  $\text{Cu}$ ;  
 в – покритої  $\text{SiO}_2$

В плівкових системах Cu/Ni/П і SiO<sub>2</sub>/Ni/П залежності  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  (рис.4.7) мають характер аналогічний для базисних плівок нікелю.

На рисунку 4.8 приведено температурну залежність опору плівок при охолодженні рідким азотом. Як видно з цього рисунку, на залежності  $\rho(T)$  виявлено зміну кута нахилу в інтервалі 180-200 К (ця особливість є характерною для зразків всіх досліджуваних товщин). Природа цієї особливості не з'ясована і потребує подальших досліджень. Якщо порівняти характер залежності ТКО від температури для масивних зразків [69, 75], то при температурах 180-200 К відбувається більш різке збільшення значень  $\beta_0$  зі зменшенням температури. Можливо з цим і пов'язана зміна тангенсу кута нахилу залежності  $\rho(T)$  у плівкових зразках.

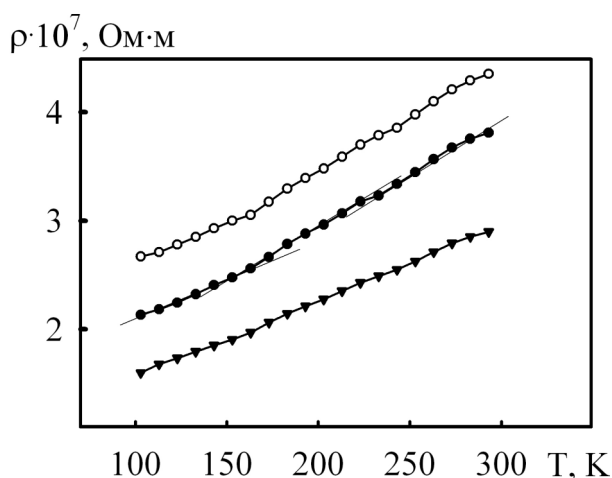


Рис. 4.8. Температурна залежність питомого опору для плівки Ni в області низьких температур ( $d_{Ni}=60$  нм):

- – без покриття;
- – покритої Cu ;
- ▼ – покритої SiO<sub>2</sub>

Аналізуючи вище сказане, можна зробити висновок, що при визначенні ТКО треба виключити ділянки поблизу температури Дебая, температури Кюрі та в інтервалі 180-200 К.

#### 4.1.3. Плівки Co та плівки Co з покриттям із Ni або SiO<sub>2</sub>

Проведемо аналіз отриманих результатів дослідження залежності питомого опору від температури для непокритих плівок кобальту різної товщини та покритих тонким шаром Ni і SiO<sub>2</sub>. Температурні залежності питомого опору плівок кобальту протягом трьох циклів термообробки представлені на рисунку 4.9.

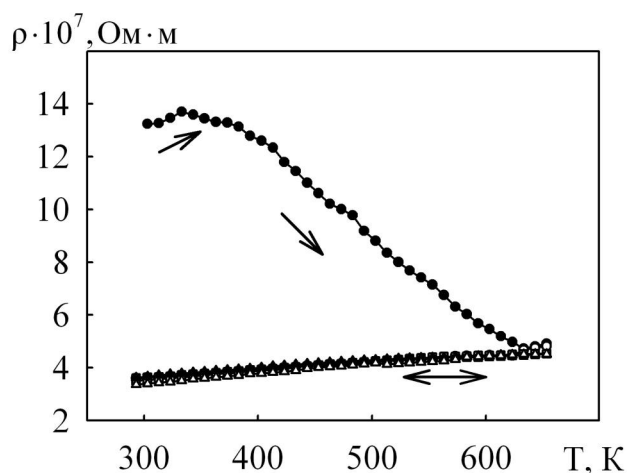


Рис. 4.9. Температурна залежність питомого опору для плівки Co товщиною 25 нм протягом трьох циклів термообробки.

●, ○ – 1 цикл; ■, □ – 2 цикл; ▲, Δ – 3 цикл (темні точки – нагрів, світлі – охолодження)

Як видно з цього рисунку протягом нагріву першого циклу спостерігається ділянка в інтервалі температур 330 – 630 К, на якій питомий опір зменшується, що обумовлено заліковуванням дефектів кристалічної структури в свіжосконденсованій плівці [4]. Криві нагріву протягом другого та третього циклу та криві охолодження протягом першого, другого і третього циклу ідуть паралельно. Причому криві нагріву, що накладаються одна на одну ідуть вище кривих охолодження. Аналізуючи цей результат можна говорити про те, що вже після другого циклу плівка кобальту є повністю термостабілізованою. Докладно про розрахунки значень  $E_m$  для одношарових плівкових зразків Co описано в роботах [68, 174].

На рисунку 4.10б приведена типова залежність опору від температури протягом двох циклів для плівок кобальту (другий цикл) та плівок кобальту з покриттям нікелю (третій цикл). Порівнюючи результати, приведені на рисунках 4.10а та 4.10б, можна говорити про їх якісну відмінність. Хоча крива охолодження третього циклу йде нижче кривої охолодження другого циклу як це було на рис.4.10а, але чутливість має менше значення, ніж при охолодженні плівки без покриття. Так, для плівки Co чутливість  $\Delta\rho/\Delta T=0,13\cdot 10^{-8}(\text{Ом}\cdot\text{м})/\text{К}$ , у той час як для Ni/Co/Π -  $\Delta\rho/\Delta T=0,08\cdot 10^{-8}(\text{Ом}\cdot\text{м})/\text{К}$ . Третій цикл охолодження (для плівок з покриттям) йде нижче охолодження другого циклу, тобто опір плівки з покриттям має менше значення. Це можна пов'язати в першу чергу зі зменшенням зерномежевого розсіювання. У результаті дифузії атомів Ni по межах зерен Co ймовірно зменшується величина коефіцієнта розсіювання. Точнішу відповідь ми отримаємо лише після

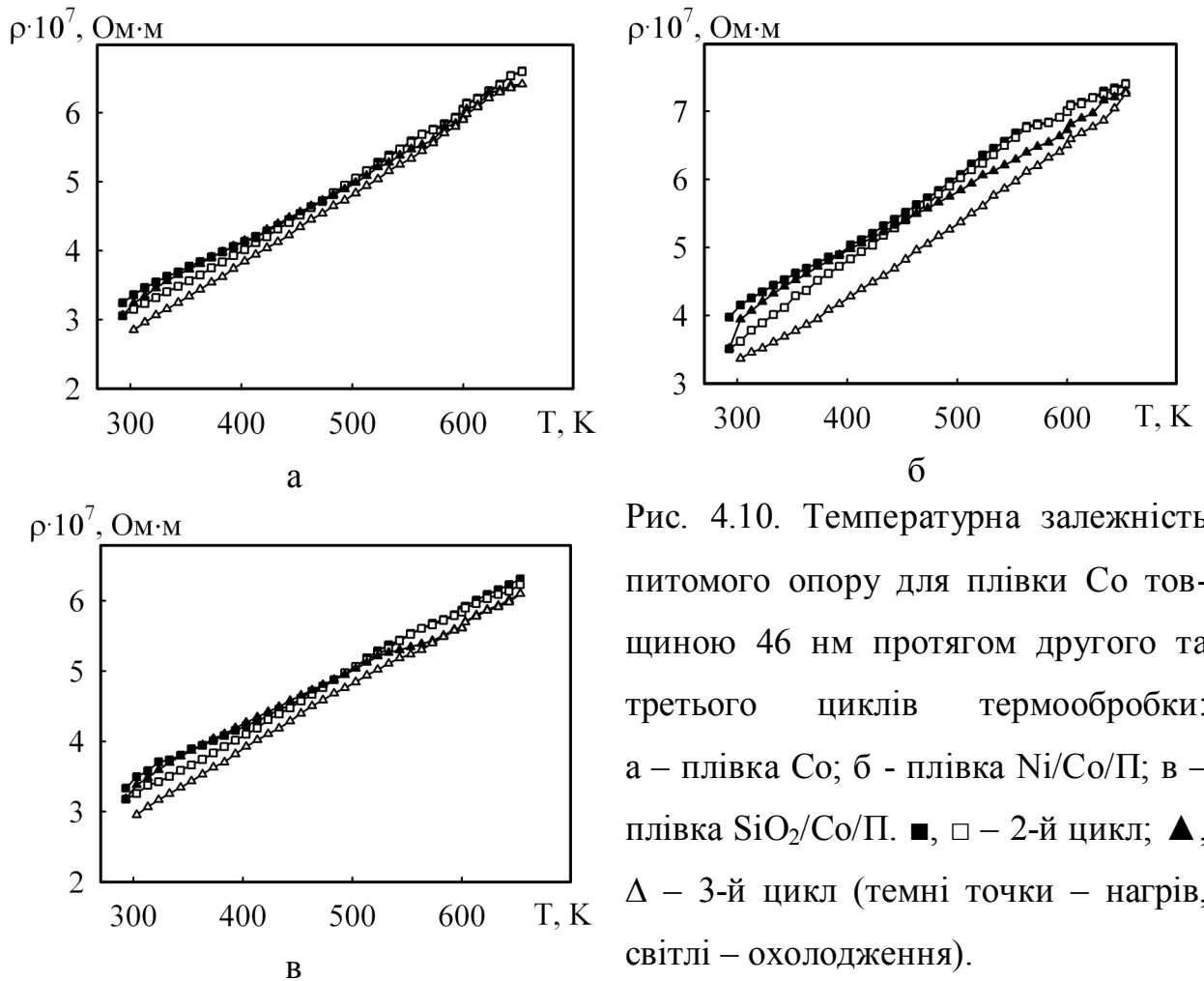


Рис. 4.10. Температурна залежність питомого опору для плівки Со товщиною 46 нм протягом другого та третього циклів термообробки: а – плівка Со; б - плівка Ni/Со/П; в – плівка SiO<sub>2</sub>/Со/П. ■, □ – 2-й цикл; ▲, Δ – 3-й цикл (темні точки – нагрів, світлі – охолодження).

розрахунку параметрів електроперенесення.

Як видно з рисунка 4.10в крива нагріву плівки SiO<sub>2</sub>/Со/П третього циклу майже співпадає з кривою нагріву другого циклу плівки Со. Після охолодження питомий опір у плівки Со з покриттям з SiO<sub>2</sub> має менше значення, ніж у базисних плівок Со, тобто нанесення покриття SiO<sub>2</sub> призводить до незначної зміни питомого опору.

Виникає питання: у якому температурному інтервалі потрібно проводити розрахунок ТКО. У роботі [76] вивчено температурну залежність опору і ТКО у плівках Со. Згідно даних [76] на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  мають місце особливості при температурах  $\Theta_1$  і  $\Theta_2$ . Значення  $\Theta_1$  складає 630 – 520 К у інтервалі товщин 20 – 100 нм. Величина  $\Theta_2$  становить 200 – 170 К при таких же товщинах. При  $\Theta_2$  спостерігається перехід залежності  $\rho(T)$  від  $\rho \sim T^3$  до  $\rho \sim T^2$ , а при  $\Theta_1$  – від  $\rho \sim T^2$  до  $\rho \sim T$ .



На рисунку 4.11 наведено залежності  $\rho(T)$  та  $\beta(T)$  для третього циклу охолодження плівок Со та плівок з покриттям. В нашому випадку спостерігаються також особливості в температурному інтервалі 530-640 К, тому він не буде нами використований при розрахунку ТКО. На кривих  $\rho(T)$  не спостерігається явно виражених зломів поблизу температур Дебая, що мало місце в одношарових плівках Cu і Ni.

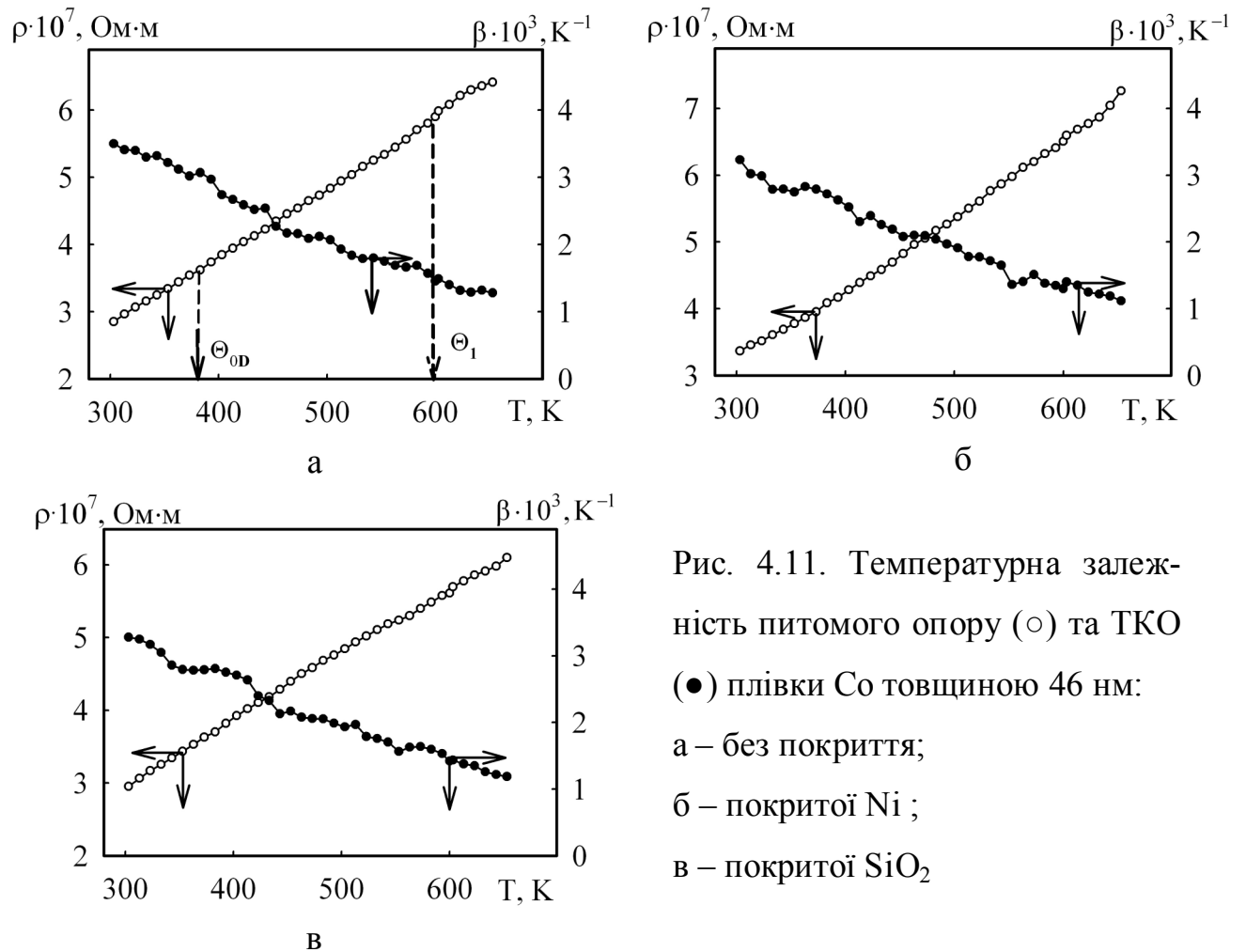


Рис. 4.11. Температурна залежність питомого опору ( $\circ$ ) та ТКО ( $\bullet$ ) плівки Со товщиною 46 нм:  
 а – без покриття;  
 б – покритої Ni ;  
 в – покритої SiO<sub>2</sub>

Після вивчення температурної залежності опору для всіх зразків у інтервалі 300 – 650 К нами проведено низькотемпературні дослідження. На рисунку 4.12 приведено типові температурні залежності питомого опору. На отриманих залежностях  $\rho(T)$  в інтервалі температур  $T=150-200$  К залежність має температурні особливості, які обумовлені проявом температури  $\theta_2$  для плівок кобальту на низьких температурах [76]. Тому для обробки експериментальних результатів з метою розрахунку параметрів електроперенесення були взяті початкові температури  $T=130$  К та  $T=210$  К.

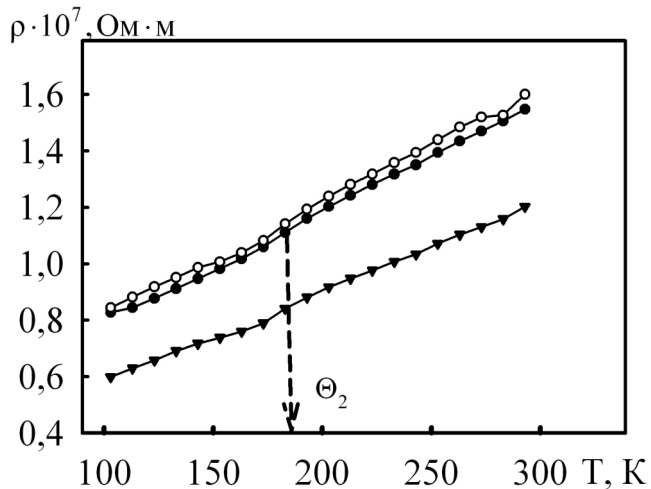


Рис. 4.12. Температурна залежність питомого опору плівки  $\text{Co}$  в області низьких температур ( $d=50$  нм):

- – без покриття;
- – покритої  $\text{Ni}$  ;
- ▼ – покритої  $\text{SiO}_2$

Із всього вище сказаного можна зробити висновки, що для розрахунку температурних коефіцієнтів опору для усіх базисних плівок ми не використовували температурні ділянки з певними особливостями на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$ .

#### 4.2. Розмірні залежності ТКО [20-22]

Розмірні залежності для температурного коефіцієнту опору плівок  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  і  $\text{Co}$  та цих же плівок з покриттям було розраховано та побудовано при температурах: для  $\text{Cu}$  –  $T=150, 360$  і  $550$  К; для  $\text{Ni}$  -  $T=100, 300$  і  $550$  К та для  $\text{Co}$  -  $T=130, 210, 300$  і  $450$  К.

На рисунку 4.13 наведено залежності ТКО від товщини плівок міді, що отримані у рамках нашої роботи, та дані інших авторів при різних температурах розрахунку. Вище значення ТКО у нашому випадку може бути обумовлено умовами отримання плівкових зразків. Характер отриманих залежностей, а саме зростання значення ТКО зі збільшенням товщини та зменшення при збільшенні температури, є типовим для всіх плівок металів (див., наприклад, [5, 15, 38, 125, 139, 175]).

Розмірну залежність для ТКО досліджуваних нами одношарових плівок  $\text{Cu}$  та плівок  $\text{Cu}$  з покриттям при різних температурах обрахунку проілюстровано на рисунку 4.14.

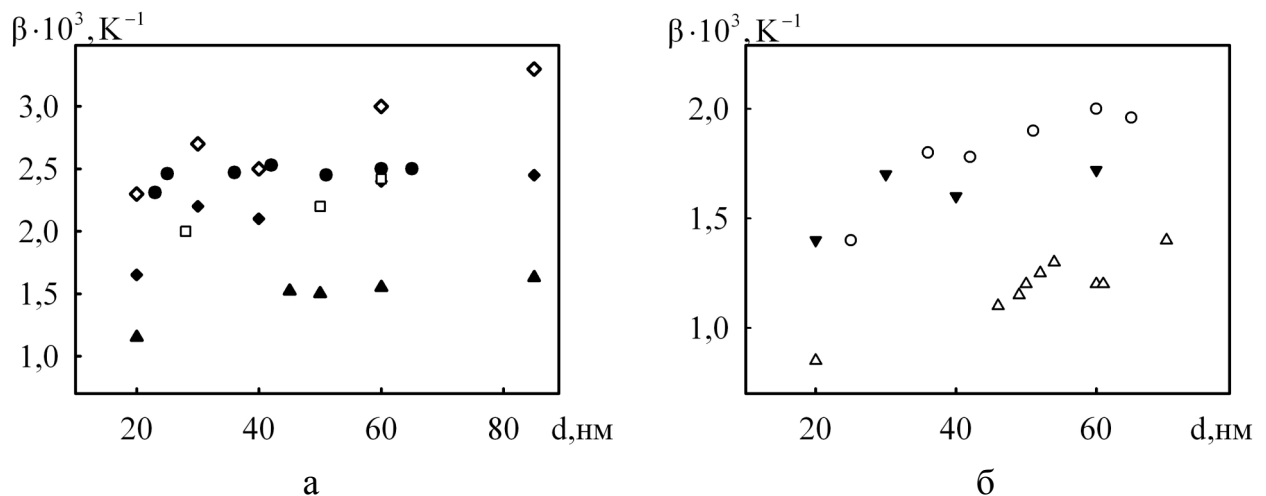


Рис. 4.13. Залежності ТКО від товщини для плівок Cu: ● ( $T=360$  K), ○ ( $T=500$  K) - наші дані; □ ( $T=300$  K) - дані роботи [175]; ▲ ( $T=408$  K), △ ( $T=528$  K) - дані роботи [125]; ◇ ( $T=315$  K), ◆ ( $T=415$  K), ▼ ( $T=515$  K) - дані роботи [139]

Аналізуючи цей результат можна відмітити наступне. Нанесення покриття змінює ТКО плівки міді, при чому більший вплив здійснює покриття із Ni, ніж із SiO<sub>2</sub>. Значення ТКО менше для плівок Ni/Cu/П на 11-15% ( $T=150$  K); 11-20% ( $T=360$  K) та 3-10% ( $T=500$  K) в порівнянні з плівками Cu/П. Зменшення ТКО за рахунок нанесення покриття із Ni пов'язане зі збільшенням опору плівки, що, ймовірно, обумовлено підсиленням розсіювання на зовнішніх та внутрішніх межах плівки. А нанесення покриття із діоксиду кремнію, призводить до збільшення ТКО при  $T = 150$  K і 360 K на 10-12% і 6-9% відповідно, а при  $T=500$  K значення ТКО зменшується на 4-6%. Скоріш за все це пов'язане з невеликим зменшенням опору після нанесення покриття із SiO<sub>2</sub> і ймовірно призведе до покращення дзеркальності зовнішньої поверхні. При збільшенні товщини плівки міді вплив покриття на ТКО зменшується, що пов'язане із зменшенням долі поверхневих атомів до загальної їх кількості в об'ємі плівки. Як наслідок, внесок у ТКО поверхневого розсіювання знижується, як і при збільшенні температури. Останнє відбувається за рахунок зменшення величини СДВП.

Зі збільшенням товщини покриття із нікелю, нанесеного на базисні плівки Cu відбувається зростання питомого опору, тобто спостерігається така ж тенденція, як і в аналогічних плівках з тонким покриттям. Збільшення товщини покриття

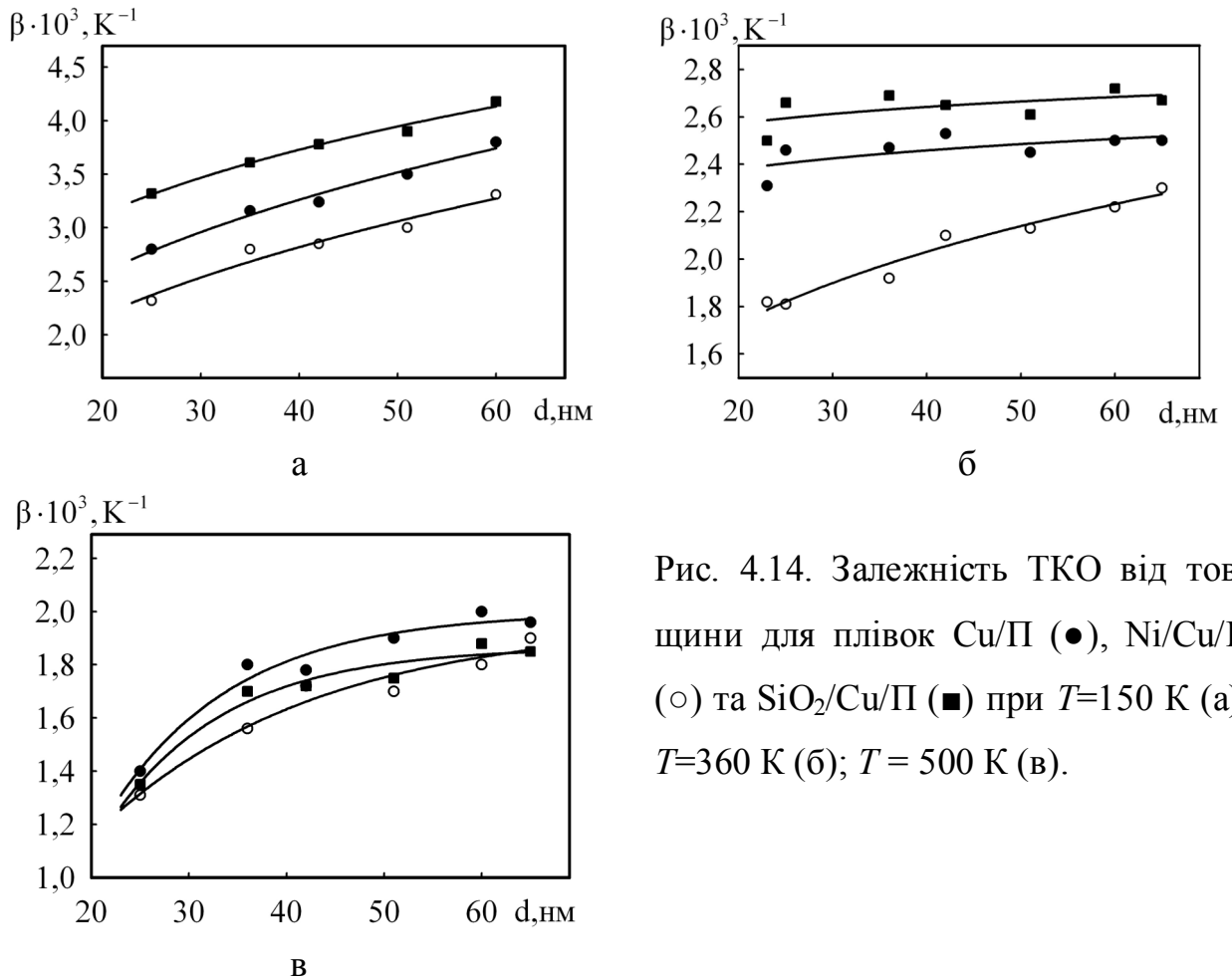


Рис. 4.14. Залежність ТКО від товщини для плівок Cu/П (●), Ni/Cu/П (○) та SiO<sub>2</sub>/Cu/П (■) при  $T=150$  К (а);  $T=360$  К (б);  $T = 500$  К (в).

із Ni в плівках Cu призводить до зростання концентрації атомів домішки, які проникають у базисну плівку. Це з огляду на результати роботи [91] для плівкових сплавів Ni-Cu призводить до зменшення величини ТКО порівняно з одношаровими плівками Ni і Cu. Тому формування твердих розчинів (Cu,Ni) повинно зменшувати ТКО. Хоча залежність питомого опору від концентрації не завжди носить монотонний характер (див., наприклад, [176]). В процесі дослідження електрофізичних властивостей сплавів Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> авторами [176] було зроблено висновок, що немонотонна концентраційна залежність електроопору вказаних сплавів визначається їх магнітними властивостями. Зменшення магнітних моментів та збільшення густини станів на рівні Фермі призводять до зменшення електроопору сплаву Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>, а обернена зміна вказаних величин – до його збільшення.

Про величину ТКО і його розмірну залежність у плівках Ni можна судити із рисунка 4.15. Відмітимо, що у роботі [69] плівки Ni були отримані у вакуумі

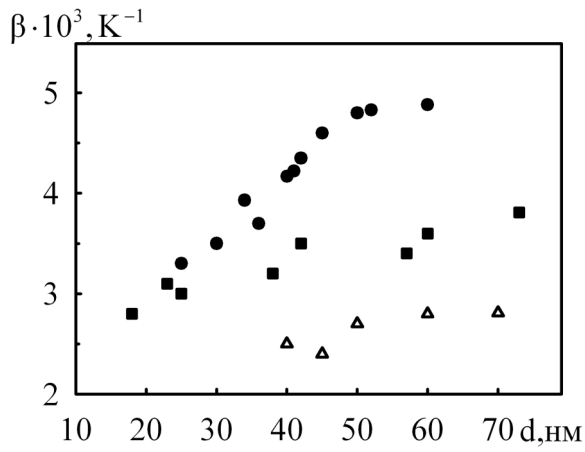


Рис. 4.15. Розмірні залежності ТКО для плівок нікелю при  $T=300\text{ K}$ : ● - наші дані; ■ - дані роботи [72]; ▲ - дані роботи [172]

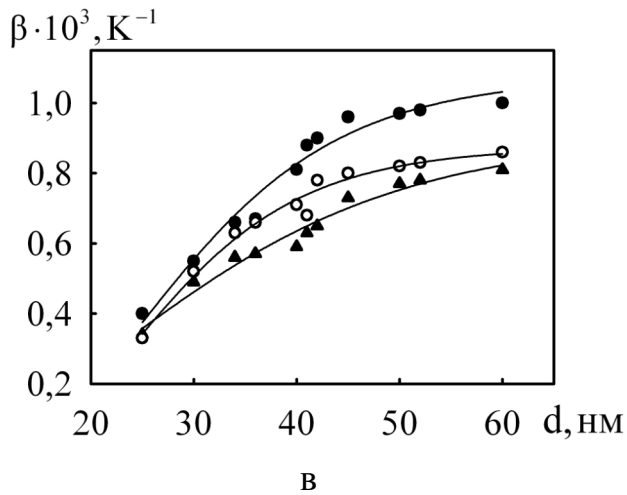
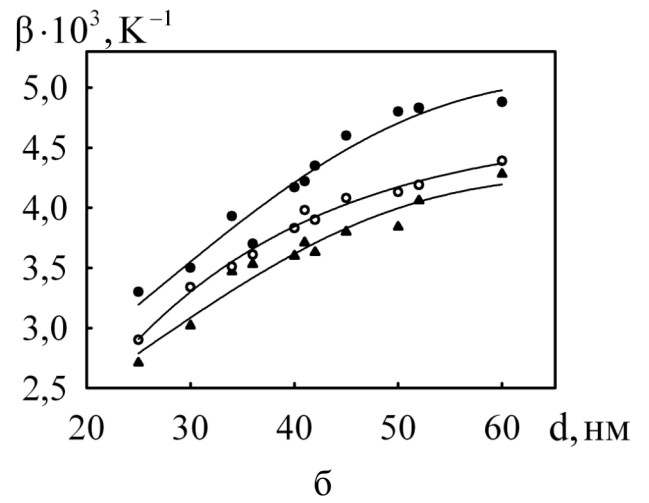
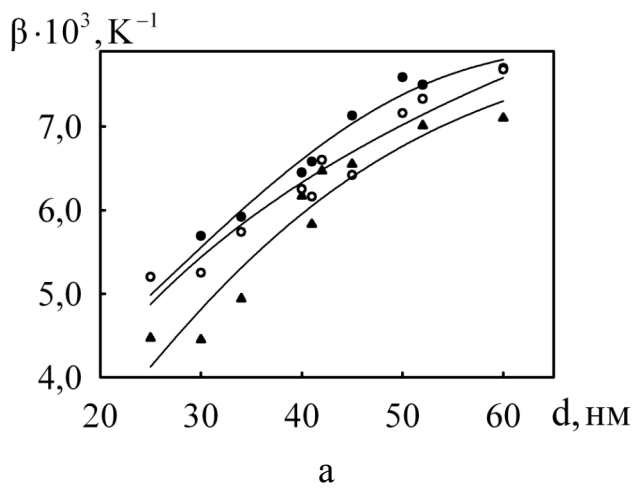


Рис. 4.16. Розмірна залежність ТКО: а – для  $T=100\text{ K}$ ; б – для  $T=300\text{ K}$ ; в – для  $550\text{ K}$ .  
 (● – Ni/Pi; ○ –  $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{Pi}$ ;  
 ▲ – Cu/Ni/Pi)

$\sim 10^{-6}$  Па, при  $T_{II} \approx 290$  К. У нашому випадку температура підкладки відповідала температурі Дебая для нікелю [119] при меншому ступені вакууму  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Па.

На рисунку 4.16 наведено розмірну залежність для ТКО плівок Ni та плівок Ni з покриттям із SiO<sub>2</sub> та Cu. З урахуванням даних, приведених у підрозділі 4.1, обчислення ТКО ( $\beta$ ) велись при температурах  $T=100$ , 300 та 550 К. Ми бачимо, що нанесення покриття зменшує ТКО плівки нікелю, при чому більший вплив здійснює наявність покриття з міді. Зменшення ТКО (на 6-15% при  $T=100$  К; на 12-18% при  $T=300$  К; на 15-21% при  $T=550$  К) за рахунок нанесення шару Cu пов'язане із збільшенням загального опору плівки. Зменшення ТКО після нанесення покриття із SiO<sub>2</sub> (на 3-8% при  $T=100$  К; на 5-13% при  $T=300$  К; на 5-17% при  $T=550$  К) обумовлені зміною чутливості залежності  $\rho(T)$ .

На рис. 4.17 приведено розмірні залежності питомого опору та ТКО у плівкових зразків Co в порівнянні з іншими авторами [70, 76] при температурі вимірювання  $T=(300-320)$  К як у вакуумі  $P \sim 10^{-3}$  Па, так і в вакуумі  $P \sim 10^{-6}$  Па.

Аналізуючи наведені на рисунку 4.17а результати, відмітимо фактичне їх узгодження по порядку величини, хоча абсолютне значення питомого опору дещо відрізняється. На відміну від значення питомого опору  $\rho$ , величина ТКО ( $\beta$ ) для плівок Co, отримана як в наших експериментах, так і роботах [70, 76], відрізняється більш суттєво (рис.4.17б). Зокрема, згідно наших даних величина  $\beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta$  при  $T=(300-320)$ К складає  $4,6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ , в той час як з результатів інших робіт витікає, що  $\beta_{\infty}=2,5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  [70] і  $\beta_{\infty}=3,2 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  [76] ( $\beta_0=6,6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  [120]). Очевидно збільшення ТКО у нашому випадку обумовлено зниженням внеску домішкових ефектів у величину електрофізичних властивостей. Тут немаловажну роль відіграла температура підкладки при отриманні плівкових зразків. Слід відмітити той факт, що домішкові ефекти у величині ТКО проявляються сильніше через чутливість  $\Delta\rho/\Delta T$ , ніж через питомий опір.

На рисунку 4.18 приведено залежності ТКО від товщини (при  $T=300$ К) на основі температурних залежностей опору для 2-го і 3-го термостабілізаційних циклів. Як видно з приведених на цьому рисунку результатів для плівок однакової

товщини без покриття в усіх випадках всі три значення ТКО, розраховані за 2-м циклом, узгоджуються в межах похибки експерименту (відмітимо, що ТКО визначалось з точністю  $\pm 0,03 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ). Також спостерігаються узгодження даних із величиною ТКО плівок Со без покриття, які визначено за 3-м термостабілізаційним циклом.

В таблиці 4.1 наведено значення ТКО, розраховані відповідно для одношарових плівкових зразків Со та плівок Со з покриттям за різними циклами термообробки при  $T=300 \text{ K}$ . Порівнюючи дані про величину ТКО для плівок Со/П та Ni/Со/П, приведених на рисунку 4.18, відмітимо той факт, що в останньому випадку значення температурного коефіцієнту опору нижче. Така ситуація спостерігається і при інших температурах розрахунку (рис. 4.19). На величину ТКО  $\beta = (1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T)$  впливає два фактори. По-перше, це температурна зміна електричного опору, а, по-друге, чутливість температурної залежності  $(\Delta\rho/\Delta T)$ . Проаналізуємо, який з цих двох факторів в нашому випадку дає більший внесок у величину ТКО. Відмітимо, що зменшення ТКО для плівок Со з покриттям із Ni становить 7-15% ( $T=130 \text{ K}$ ); 8-14% ( $T=210 \text{ K}$ ); 7-16% ( $T=300 \text{ K}$ ) та 7-11% ( $T=450 \text{ K}$ ), а для плівок  $\text{SiO}_2/\text{Со}/\text{П}$  – 3-9% ( $T=130 \text{ K}$ ); 3-8% ( $T=210 \text{ K}$ ); 3-10% ( $T=300 \text{ K}$ ) та 3-7% ( $T=450 \text{ K}$ ), в порівнянні з плівками Со/П.

Співставлення між собою значень питомого опору плівок після другого ( $\rho_2$ ) і третього ( $\rho_3$ ) циклів термовідпалювання вказує на зменшення питомого опору при нанесенні тонкого покриття з Ni. Відмітимо, що різниця  $(\rho_3 - \rho_2)$  є розмірно-залежною величиною. З приведених на рисунку 4.20а даних витікає, що для відносно тонких базисних плівок Со  $(\rho_3 - \rho_2)$  має більшу величину. Тут слід зазначити, що у плівках без покриття опір також після проведення 3-го циклу термостабілізації є нижчим, ніж після 2-го. Але порівняння відносного зменшення питомого опору  $|\rho_3 - \rho_2| / \rho_2$  за рахунок додаткового циклу термообробки та за рахунок впливу покриття, показує, що воно відрізняється у 2-4 рази. Наприклад, для плівок Со товщиною 30, 32 і 66 нм  $|\rho_3 - \rho_2| / \rho_2$  складає 0,05; 0,03 і 0,008, в той час як для плівок Ni/Со/П ця зміна становить 0,10; 0,10 і 0,04 відповідно.

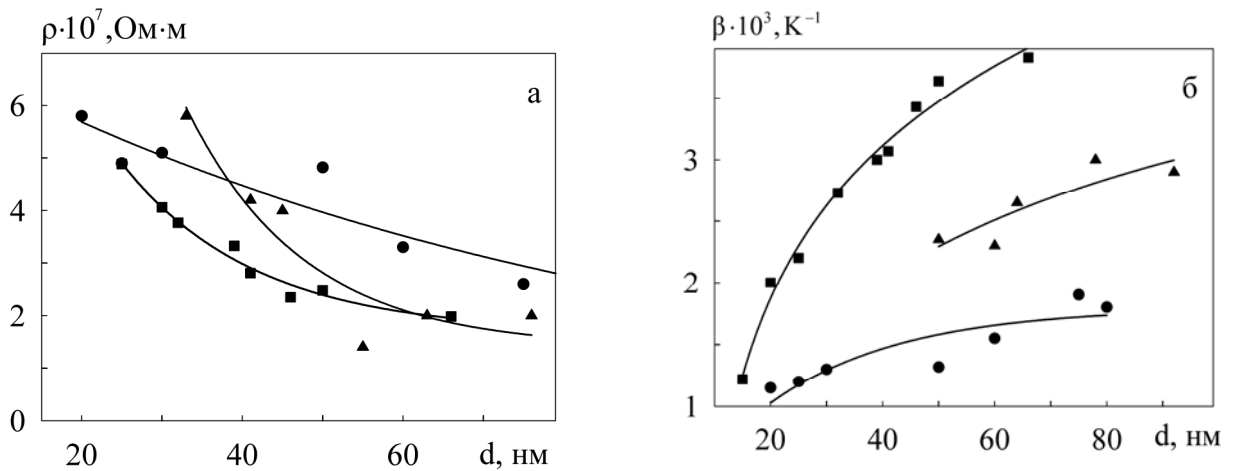


Рис. 4.17. Залежність питомого опору (а) та ТКО (б) від товщини для плівок кобальту: ■ – наші дані ( $P \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  Па); ● – дані роботи [70] ( $P \sim 10^{-3}$  Па); ▲ - дані роботи [76] ( $P \sim 10^{-6}$  Па)

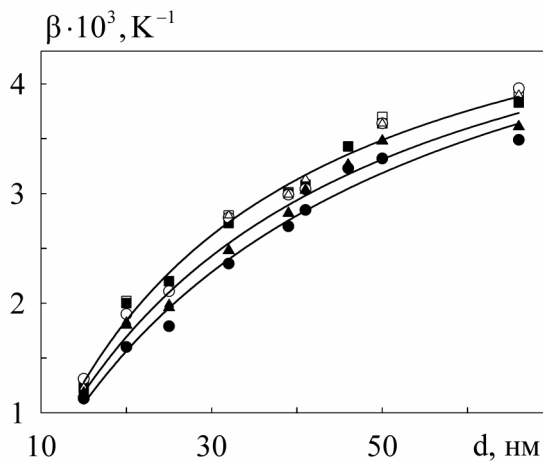


Рис. 4.18. Залежність ТКО від товщини при температурі  $T=300$  К плівок: □, ○, Δ, ■ - Co/П; ● - Ni/Co/П і ▲ - SiO<sub>2</sub>/Co/П (світлі і темні точки – 2-ий і 3-ій термо-стабілізаційні цикли відповідно)

Таблиця 4.1

Значення ТКО для плівок Co/П (другий (II) і третій (III) цикли термообробки), SiO<sub>2</sub>/Co/П, Ni/Co/П при температурі  $T=300$  К

$d$ , нм	15	20	25	32	39	41	46	50	66
$\beta(\text{Co}_{\text{II}}) \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	1,25	2,02	-	2,8	3,01	3,08	3,54	3,70	3,89
$\beta(\text{Co}_{\text{III}}) \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	1,22	2,00	2,20	2,73	3,00	3,07	3,43	3,64	3,83
$\beta(\text{Co}_{\text{II}(\text{Ni})}) \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	1,31	1,90	2,11	2,78	2,99	3,04	3,43	3,64	3,83
$\beta(\text{Ni/Co}) \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	1,13	1,6	1,78	2,36	2,70	2,85	3,23	3,32	3,49
$\beta(\text{Co}_{\text{II}(\text{SiO}_2)}) \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	1,23	1,83	1,99	2,80	2,98	3,13	3,50	3,64	3,90
$\beta(\text{SiO}_2/\text{Co}) \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	1,18	1,8	1,96	2,48	2,82	3,03	3,26	3,48	3,61



З приведених даних витікає, що як би цей фактор відігравав ключову роль, то величина ТКО з нанесенням покриття повинна б збільшуватися, у нас же спостерігається зворотна тенденція. Як видно з рисунка 4.20б, у плівках Ni/Co/П відбувається зменшення значення  $\Delta\rho/\Delta T$  порівняно з плівками Co/П. Таким чином, зменшення ТКО у плівках з тонким покриттям обумовлено зміною чутливості ( $\Delta\rho/\Delta T$ ), яка у них має меншу величину, ніж у плівках Co без покриття, де чутливість при 2-му і 3-му циклах співпадає в межах похибки експерименту.

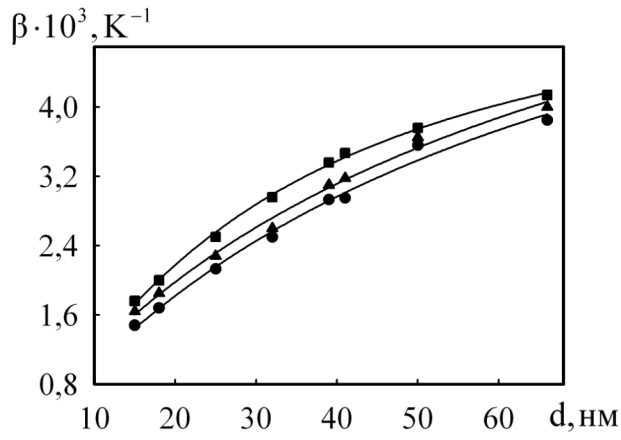
Розглянувши, як впливає на величину ТКО плівок Co нанесення на їх поверхню тонкого покриття з Ni або SiO<sub>2</sub>, можна зробити наступні висновки. Нанесення тонкого покриття із Ni більш суттєво впливає на величину ТКО плівки Co, покриття із SiO<sub>2</sub> викликає незначне зменшення ТКО (рис. 4.19). Аналіз показує, що на величину температурного коефіцієнту опору цих плівок головним чином впливає зміна чутливості  $\Delta\rho/\Delta T$ .

### 4.3. Розрахунок параметрів електроперенесення [20-22, 26]

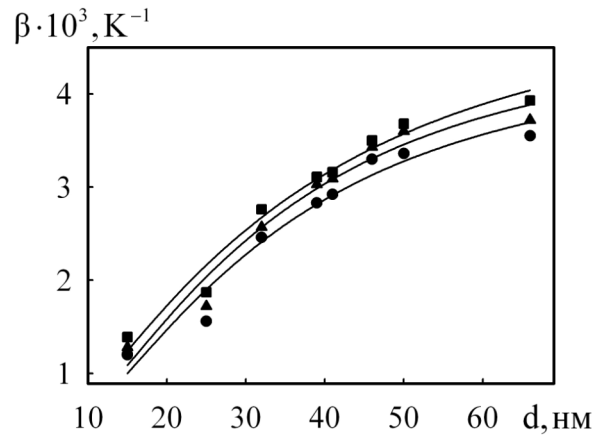
За приведеною вище методикою з використанням лінеаризованої моделі та моделі ізотропного розсіювання ТТП (формули (1.2)-(1.5), Розділ 1) було обчислено параметри електроперенесення, а саме параметр дзеркальності, коефіцієнти розсіювання і проходження межі зерна для плівок Cu, Ni і Co без покриття та з покриттям із Ni, Cu і Ni, відповідно, або SiO<sub>2</sub> при всіх вказаних вище температурах вимірювання ТКО.

Для визначення параметрів електроперенесення ( $p, r, R, \lambda$ ) експериментальні результати необхідно подати у відповідній системі координат залежно від теоретичної моделі, якою користуються.

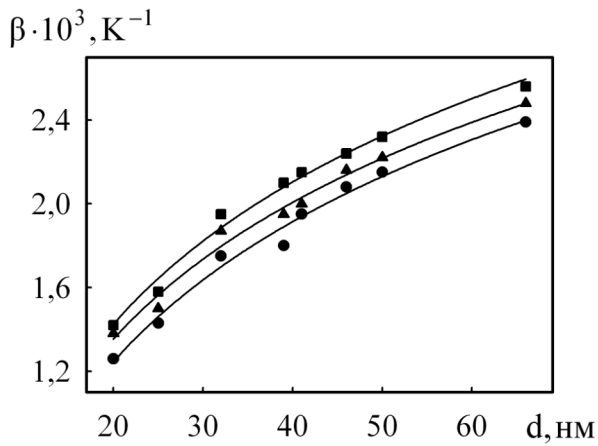
Для роботи з лінеаризованою моделлю експериментальна залежність ТКО від товщини перебудовується в координатах  $\beta d(d)$ . Тоді тангенс кута нахилу прямої  $\beta d(d)$  буде дорівнювати  $\beta_\infty = \Delta(\beta d)/\Delta d$  - ТКО плівки при  $\beta \rightarrow \infty$ . Потім розраховується значення функції зерномежевого розсіювання  $f(\alpha) = \beta_\infty/\beta_0$ . За величиною  $f(\alpha)$



а

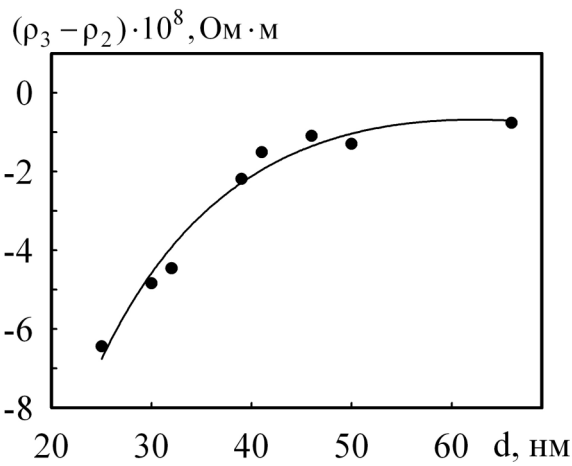


б

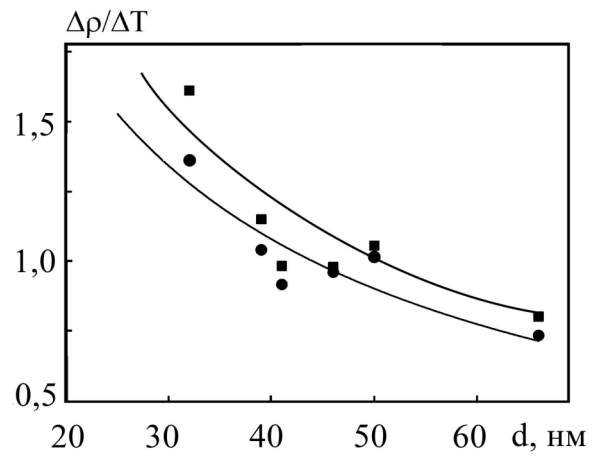


в

Рис. 4.19. Залежність ТКО від товщини при температурі  $T=130\text{ K}$ (а),  $T=210\text{ K}$ (б) і  $T=450\text{ K}$ (в) для плівок:  $\blacksquare$  -  $\text{Co}/\text{Pi}$ ;  $\bullet$  -  $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Pi}$  і  $\blacktriangle$  -  $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{Pi}$



а



б

Рис. 4.20. Залежність від товщини різниці опору ( $\rho_3 - \rho_2$ ) у плівках  $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Pi}$  і  $\text{Co}/\text{Pi}$  (а) та чутливості ( $\Delta\rho/\Delta T$ ) для плівок  $\text{Co}/\text{Pi}$ ( $\blacksquare$ ) і  $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Pi}$ ( $\bullet$ ) (б)

визначається значення  $\alpha$  і  $H(\alpha)$ . З відрізка, що відтинається на осі  $(\beta d)_0 \cong \lambda \beta_\infty (1-p)H(\alpha)$  знаходиться значення  $\lambda(1-p)$ , а з виразу для параметра зерномежового розсіювання (формула (1.1) в Розділі 1) – значення коефіцієнта розсіювання носіїв електричного заряду на межах зерен  $R$ .

При роботі з моделлю ізотропного розсіювання необхідно експериментальні дані  $\beta(d)$  подати у вигляді залежності  $\beta^{-1}d(d)$ . Відповідно тангенс кута нахилу прямої буде дорівнювати  $\beta_\infty^{-1} = \Delta(\beta^{-1}d)/\Delta d$ , а відрізок, що відтинається на осі становить  $\frac{3}{8} \frac{\lambda}{\beta_0} \ln\left(\frac{1}{p}\right)$ . Скориставшись цими даними можна обчислити три з чотирьох параметрів електроперенесення, якщо знати середній розмір зерна в досліджуваних плівках. Найчастіше, визначаються такі параметри, як  $p$ ,  $R$  та  $r$ , а  $\lambda(1-p)$  визначається незалежним методом [4], наприклад із лінеаризованої моделі ТТП.

Лінеаризована модель може бути застосована лише для плівок, у яких розмір кристаліту не менше, ніж товщина плівки ( $L \geq d$ ) [4]. Ця умова виконується для крупнодисперсних плівок, але не може бути застосована для дрібнодисперсних. На відміну від лінеаризованої моделі, модель ізотропного розсіювання може бути використана як для крупнозернистих ( $L \geq d$ ) так і дрібнозернистих плівок ( $L \leq d$ ) [4, 14, 15]. Відмітимо, що відносна похибка, з якою визначається СДВП, використовуючи лінеаризовану модель ТТП, складає 2-3%. Для параметра дзеркальності вона становить 8% (модель ізотропного розсіювання ТТП). Відносна похибка розрахунку коефіцієнта розсіювання на межі зерна має величину меншу 13%, а коефіцієнта проходження межі зерна – 9%.

Проведемо розрахунок параметрів електроперенесення у плівках Cu без та з покриттям. На рисунку 4.21 приведено розмірні залежності ТКО у координатах, відповідних до лінеаризованої моделі і моделі ізотропного розсіювання ТТП (для ілюстрації вибрано дані при температурі розрахунку  $T=360$  К).

При розрахунку параметрів  $p$ ,  $R$  та  $r$  у плівках Cu з покриттям ми виходили з припущення, що нанесення тонкого шару Ni або SiO<sub>2</sub> значення СДВП не змінює, а змінюються лише умови розсіювання на зовнішніх та внутрішніх межах. Такий підхід був використаний в роботах [10, 61]. Потрібно зауважити, що, в принципі,

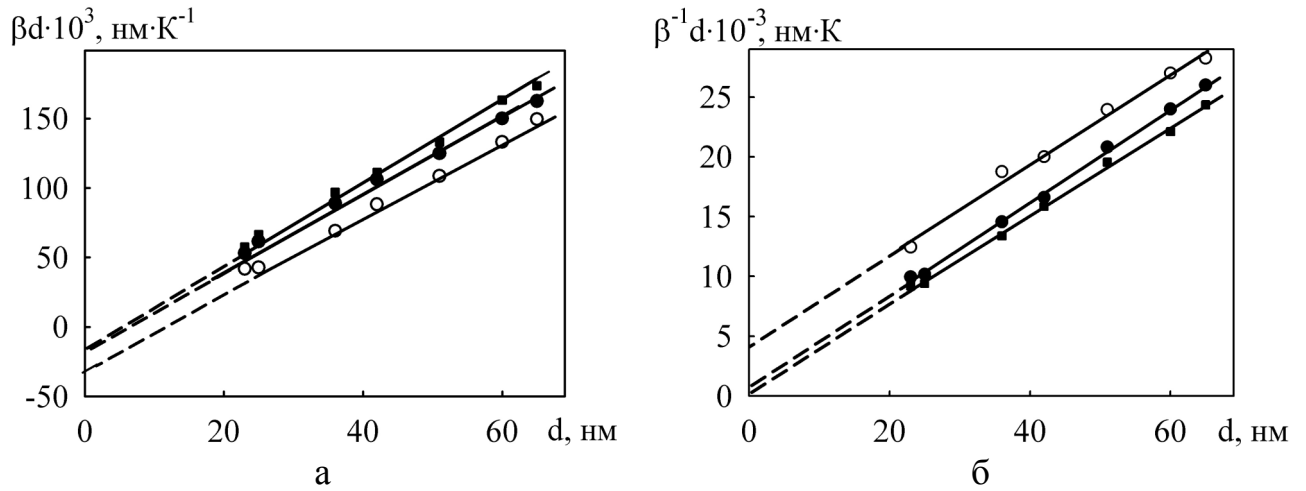


Рис. 4.21. Залежність  $\beta d$  (а) та  $\beta^{-1}d$  (б) від товщини для плівок Cu/П (●), Ni/Cu/П (○) та SiO<sub>2</sub>/Cu/П (■)

зміна коефіцієнтів розсіювання повинна впливати і на загальну довжину вільного пробігу носіїв заряду, але її зміна перекривається похибкою визначення величини СДВП.

Спочатку за співвідношеннями лінеаризованої моделі ТПІ було обчислено величину середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного заряду та обраховано значення  $R$  (табл. 4.2). У цій таблиці приведені результати у випадку, коли  $L$  становить 50 нм. Відмітимо, що у інтервалі товщин 36-60 нм, де у нас найбільше експериментальних значень ТКО, середній розмір зерен змінюється від 45 до 75 нм (див. рис.3.2, Розділ 3).

Поряд з лінеаризованою моделлю для розрахунку параметрів електроперенесення використовується модель ізотропного розсіювання, що дозволяє оцінити коефіцієнт дзеркальності поверхні та коефіцієнти проходження і розсіювання на межі зерна при умові, що відомо СДВП. В роботах [14, 61, 62] та ін. автори задаються у дифузному наближенні величиною середньої довжини вільного пробігу, що визначена із лінеаризованої моделі. Ми також застосували такий підхід. Значення СДВП, отримані на основі лінеаризованої моделі у дифузному наближенні розсіювання зовнішніх поверхонь (табл. 4.2), були далі використані при визначенні коефіцієнтів  $p$ ,  $R$  і  $r$  на основі моделі ізотропного розсіювання. Тобто, як і у випадку лінеаризованої моделі, розрахунок проводився при  $\lambda=27,5$  нм ( $T=150$  К),

22,4 нм ( $T=360$  К) і 19,8 нм ( $T=500$  К). Таблиця 4.3 ілюструє отриманий результат. В ній також наведено зміни параметра дзеркальності та коефіцієнта проходження межі зерна в плівках з покриттям в порівнянні до базисних плівок Cu, тобто  $|\Delta p/p|$  та  $|\Delta r/r|$ .

Аналізуючи результат можна сказати, що як лінеаризована модель, так і модель ізотропного розсіювання ТТП дають приблизно однакові значення  $\beta_\infty$  і  $R$ . Коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь, внаслідок нанесення покриття нікелю, при всіх температурах розрахунку та діоксиду кремнію при  $T=500$  К, зменшується, а при нанесенні покриття із  $\text{SiO}_2$  для температур розрахунку 150 К і 360 К збільшується. Цим частково можна пояснити збільшення опору плівок Ni/Cu/П. Для плівок із покриттям  $\text{SiO}_2$  при температурах розрахунку 150 К і 360 К ми спостерігали незначне зменшення опору та збільшення ТКО. Нанесення покриття на поверхню плівки змінює її мікрорельєф, внаслідок чого змінюється ймовірність дзеркального розсіювання носіїв заряду. Цей результат узгоджується з висновками робіт [5, 8, 44, 47-51]. У роботі [5] на основі аналізу літературних даних зроблено висновок, що ступінь дзеркальності поверхні плівок можна змінювати кристалізацією додаткових острівців – утворенням штучних нерівностей, що призводять до зміни провідності плівок у результаті зміни  $p$ .

Що стосується коефіцієнтів проходження і розсіювання на межі зерна при нанесенні покриття із  $\text{SiO}_2$ , то коефіцієнт розсіювання  $R$  стає меншим. Зменшення коефіцієнта  $R$  для плівок міді з покриттям спостерігалось у роботі [10]. Так, авторами [10] було показано, що дифузія атомів покриття в базову плівку призводить до збільшення прозорості меж зерен, а у роботі [55] також зроблені висновки, що наявність на межах зерен атомів домішки може привести до покращення прозорості меж.

У нашому випадку згідно даних ВІМС і АСМ на поверхні плівки Cu після відпалювання залишається шар  $\text{SiO}_2$ . Молекулярний об'єм  $\text{SiO}_2$  більший за атомарний об'єм плівки Cu і молекули діоксиду кремнію майже не дифундують у плівку міді. Можливо плівка  $\text{SiO}_2$  на поверхні Cu не дозволяє проникнути по МЗ

Таблиця 4.2

Параметри електроперенесення в плівках Cu з покриттям, отримані на основі співвідношення лінеаризованої моделі ТТП

$T, K$	Плівка	$\beta_{\infty} \cdot 10^3, K^{-1}$	$f(\alpha)$	$\alpha$	$\lambda(1-p),$ нм	$R$
150	Cu/П	4,30	0,952	0,034	27,5	0,06
	Ni/Cu/П	4,26	0,948	0,037	27,5	0,10
	SiO <sub>2</sub> /Cu/П	4,45	0,988	0,008	27,5	0,02
360	Cu/П	2,63	0,626	0,424	22,4	0,49
	Ni/Cu/П	2,49	0,592	0,489	22,4	0,52
	SiO <sub>2</sub> /Cu/П	2,75	0,654	0,373	22,4	0,45
500	Cu/П	2,00	0,501	0,721	19,8	0,64
	Ni/Cu/П	1,98	0,490	0,740	19,8	0,65
	SiO <sub>2</sub> /Cu/П	1,99	0,500	0,720	19,8	0,64

Таблиця 4.3

Параметри електроперенесення в плівках Cu з покриттям, отримані на основі співвідношень моделі ізотропного розсіювання ТТП

$T, K$	Плівка	$\beta_{\infty} \cdot 10^3, K^{-1}$	$p$	$\left  \frac{\Delta p}{p} \right , \%$	$R$	$r$	$\left  \frac{\Delta r}{r} \right , \%$
150	Cu/П	4,23	0,29	-	0,07	0,92	-
	Ni/Cu/П	4,00	0,25	13,8	0,13	0,85	7,6
	SiO <sub>2</sub> /Cu/П	4,48	0,41	41,4	0,03	0,96	4,3
360	Cu/П	2,67	0,25	-	0,46	0,41	-
	Ni/Cu/П	2,58	0,10	60,0	0,51	0,38	7,3
	SiO <sub>2</sub> /Cu/П	2,86	0,39	56,0	0,41	0,48	17,1
500	Cu/П	2,24	0,11	-	0,57	0,26	-
	Ni/Cu/П	2,22	0,04	63,6	0,58	0,25	3,8
	SiO <sub>2</sub> /Cu/П	2,25	0,10	9,1	0,57	0,26	0

домішкових атомів із залишкової атмосфери. Тому межі зерен містять їх меншу кількість і як наслідок мають вищу прозорість для електронів провідності.

Для розрахунку параметрів електроперенесення для плівок Ni з покриттям, як і в плівках міді, ми також зробили припущення, що нанесення покриття із Cu та SiO<sub>2</sub> не впливає на значення СДВП носіїв електричного заряду, а змінює лише умови розсіювання на зовнішніх та внутрішніх межах.

Необхідні для розрахунку значення  $\beta_0$  брались із залежності, приведеної на рисунку 4.22 [69]. Для отриманих у експериментах плівок у інтервалі товщин  $d_{Ni}=30-60$  нм для подальших розрахунків використовувався середній розмір зерна  $L=30-60$  нм. Розмірні залежності у координатах  $\beta d(d)$  при  $T=300$  К приведено на рисунку 4.23. Відмітимо той факт, що залежності непогано лінеаризуються.

Як видно з даних розрахунків (табл. 4.4), нанесення покриття приводить до зменшення  $\beta_\infty$  у порівнянні з чистими плівками Ni, причому більш суттєво це

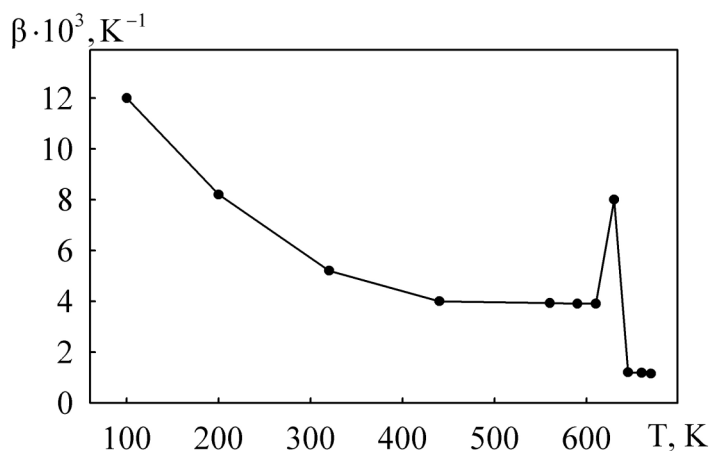


Рис. 4.22. Залежність  $\beta_0(T)$  для масивних зразків Ni [69]

відчувається у плівках Cu/Ni/П. Також можна відмітити, що покриття з Cu та SiO<sub>2</sub> призводить до збільшення коефіцієнту зерномежового розсіювання, чим можна пояснити збільшення опору плівки, причому покриття із міді має суттєвіший вплив, ніж покриття із діоксиду кремнію.

Використовуючи лінеаризовану модель ТТП було отримано наступні значення для СДВП при різних температурах розрахунків, що склали 42,6 нм ( $T=100$  К); 28,7 нм ( $T=300$  К); 26,9 нм ( $T=550$  К). Значення  $\lambda(1-p)$ , отримані у дифузному наближенні, були використані нами для оцінки в рамках моделі ізотропного розсіювання ТТП параметрів електроперенесення, таких як коефіцієнт дзер-

кальності поверхні і коефіцієнти проходження та розсіювання на межі зерна. Залежності ( $\beta^{-1}d$ ) від  $d$  наведено на рисунку 4.24. Відмітимо, що аналогічні розмірні залежності ( $\beta^{-1}d$ ) від  $d$  було побудовано і для температур розрахунку  $T=100$  К і  $T=550$  К.

Аналізуючи результат, приведений в таблиці 4.5, можна вказати, що як лінеаризована модель, так і модель ізотропного розсіювання ТТП дають приблизно однакове значення  $\beta_{\infty}$  для плівок Ni. Коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь внаслідок нанесення покриття SiO<sub>2</sub> та Cu зменшується. Цим частково можна пояснити збільшення опору плівок Cu/Ni/П. Нанесення покриття на поверхню плівки змінює її мікрорельєф, внаслідок чого зменшується ймовірність дзеркального розсіювання носіїв заряду. Цей результат узгоджується з висновками робіт [8, 9, 11, 38, 43], де відмічається, що нанесення чужорідних металевих плівок може призвести до зменшення дзеркальності зовнішньої поверхні.

Відмітимо, що нанесення покриття призводить до збільшення розсіювальної здатності меж зерен. Причому величина  $R$  стає більшою як у випадку покриття із Cu, так і з SiO<sub>2</sub>. Як витікає з даних, наведених в таблиці 4.5, внаслідок дифузії атомів Cu по межах зерен в плівках Ni, вони стають менш прозорими для електронів. В нашому випадку, скоріш за все, має місце утворення додаткових дефектів на межах зерен за рахунок дифузії інорідних атомів. Коефіцієнт розсіювання на межі зерна в плівках SiO<sub>2</sub>/Ni/П також збільшується, але не так сильно, як у випадку із мідним покриттям. Однією із причин збільшення коефіцієнта розсіювання ми вбачаємо часткову дифузії атомів Si із діоксиду кремнію по межах зерна Ni, що призводить до утворення силіциду нікелю Ni<sub>2</sub>Si. Ці результати підтверджуються і даними мас-спектрометричних досліджень, і даними електронно-мікроскопічних досліджень (Розділ 3). В таблиці 4.5 також наведено визначення зміни параметрів електроперенесення в плівках з покриттям відносно до плівок без покриття.

Результати, отримані нами для базисних плівок міді і нікелю, досить добре корелюють з приведеними у літературних джерелах (табл. 1.1, Розділ 1). Так, наприклад, наші дані з СДВП дуже близькі за значеннями, отриманими авторами в



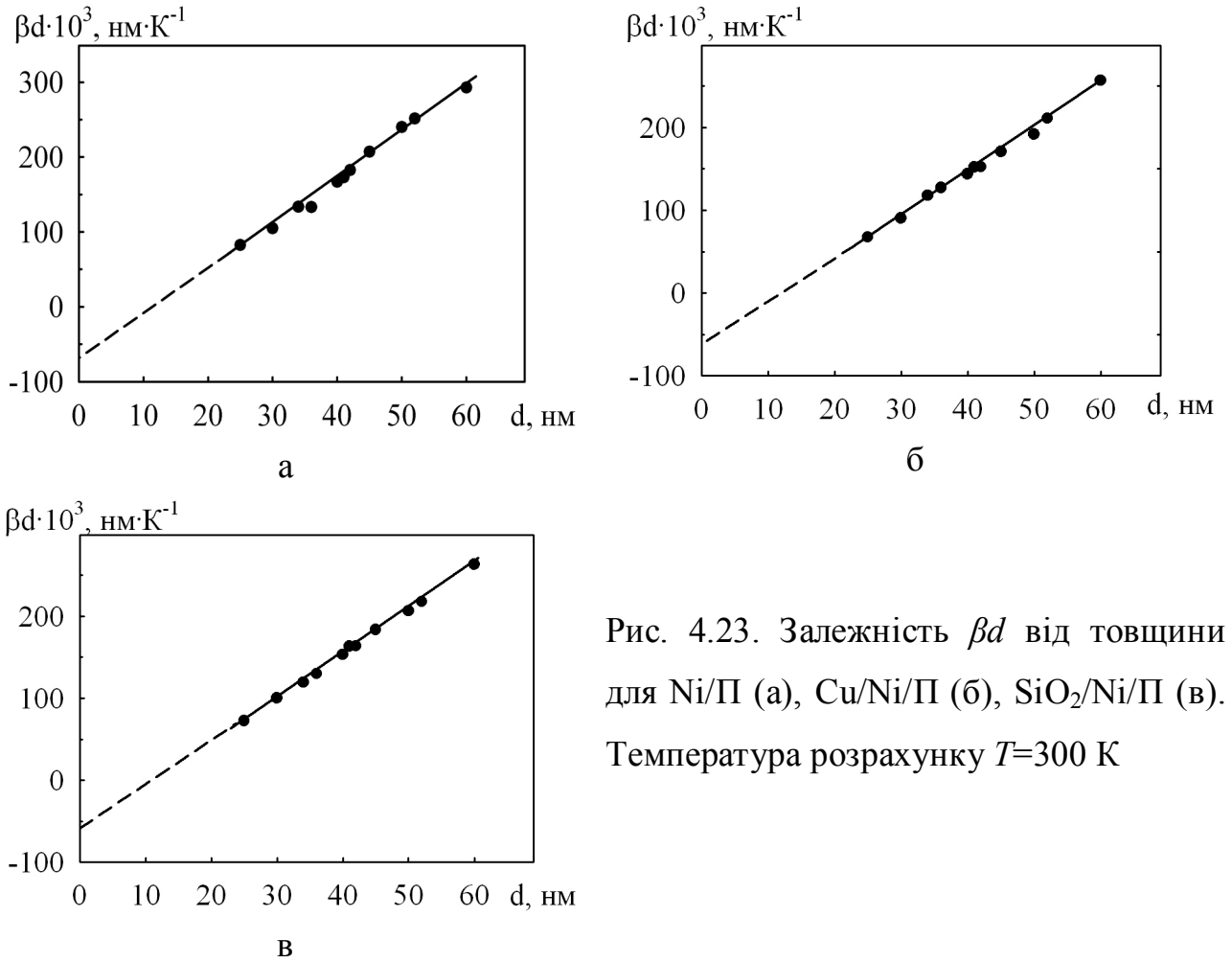


Рис. 4.23. Залежність  $\beta d$  від товщини для Ni/П (а), Cu/Ni/П (б), SiO<sub>2</sub>/Ni/П (в). Температура розрахунку  $T=300$  К

Таблиця 4.4

Параметри електроперенесення в плівках Ni з покриттям, отримані на основі співвідношення лінеаризованої моделі ТПІ

$T$ , К	Плівка	$\beta_{\infty} \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$f(\alpha)$	$\alpha$	$\lambda(1-p)$ , нм	$R$
100	Ni/П	9,63	0,80	0,17	42,6	0,10-0,18
	Cu/Ni/П	9,47	0,78	0,19	42,6	0,12-0,21
	SiO <sub>2</sub> /Ni/П	9,55	0,79	0,18	42,6	0,11-0,20
300	Ni/П	5,74	0,96	0,03	28,7	0,03-0,06
	Cu/Ni/П	5,18	0,86	0,11	28,7	0,10-0,19
	SiO <sub>2</sub> /Ni/П	5,6	0,93	0,05	28,7	0,05-0,09
550	Ni/П	1,16	0,89	0,082	26,9	0,08-0,15
	Cu/Ni/П	1,03	0,79	0,11	26,9	0,11-0,20
	SiO <sub>2</sub> /Ni/П	1,08	0,83	0,14	26,9	0,13-0,24

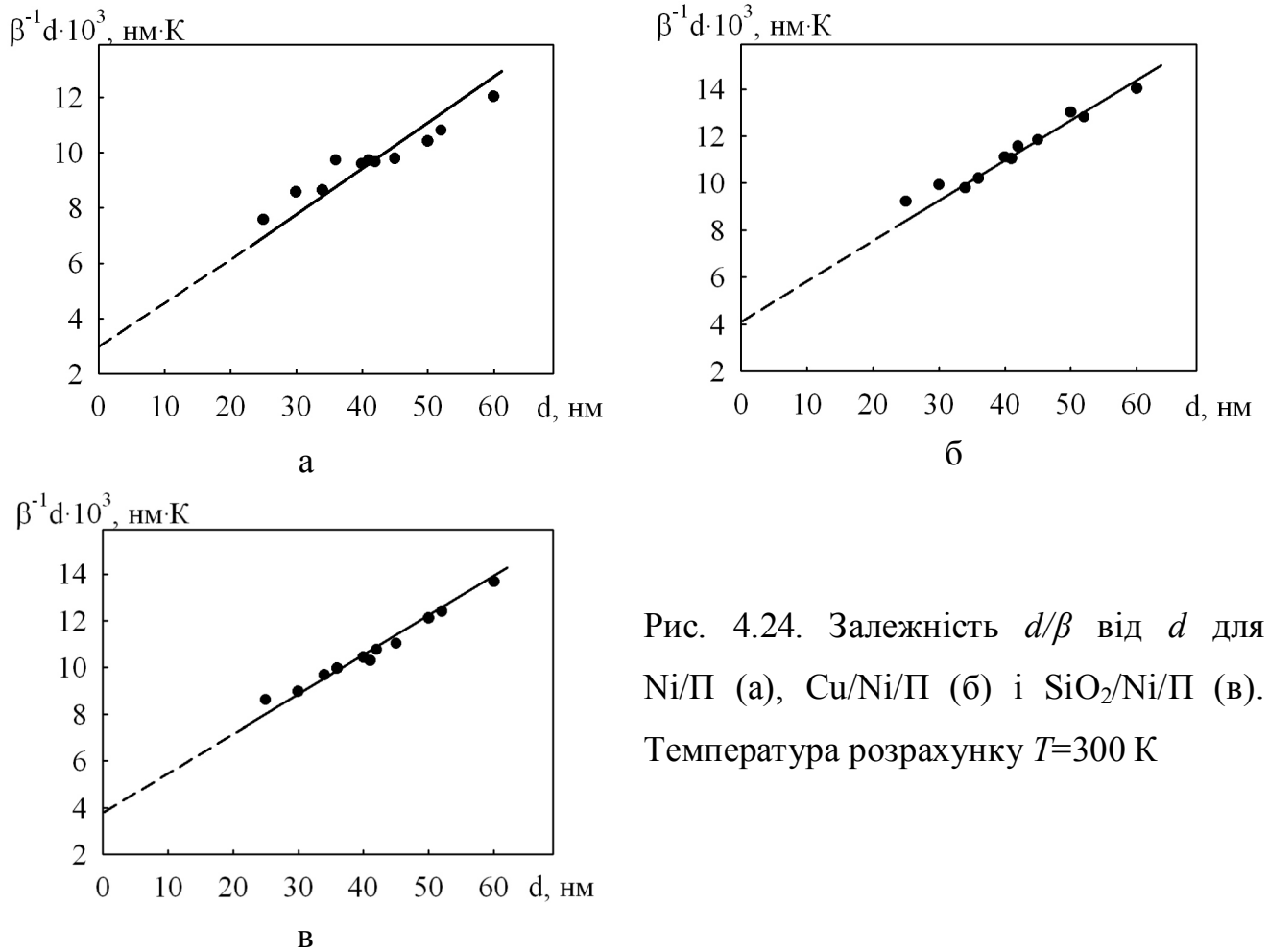


Рис. 4.24. Залежність  $d/\beta$  від  $d$  для Ni/P (а), Cu/Ni/P (б) і SiO<sub>2</sub>/Ni/P (в). Температура розрахунку  $T=300$  К

Таблиця 4.5

Параметри електроперенесення в плівках Ni з покриттям, отримані на основі співвідношень моделі ізотропного розсіювання ТТП

$T, \text{K}$	Плівка	$\beta_{\infty} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$p$	$\left  \frac{\Delta p}{p} \right , \%$	$R$	$r$	$\left  \frac{\Delta r}{r} \right , \%$
100	Ni/P	10	0,26	-	0,09-0,16	0,90-0,82	-
	Cu/Ni/P	9,37	0,18	30,8	0,12-0,21	0,87-0,76	3,3-7,6
	SiO <sub>2</sub> /Ni/P	9,63	0,22	15,4	0,10-0,19	0,89-0,79	1,1-3,7
300	Ni/P	5,85	0,19	-	0,01-0,03	0,98-0,96	-
	Cu/Ni/P	5,74	0,10	47,4	0,03-0,06	0,96-0,93	2,0-3,1
	SiO <sub>2</sub> /Ni/P	5,80	0,11	42,1	0,02-0,04	0,97-0,95	1,0-1,1
550	Ni/P	1,25	0,21	-	0,03-0,06	0,96-0,93	-
	Cu/Ni/P	1,11	0,06	71,4	0,11-0,20	0,87-0,77	9,3-17,2
	SiO <sub>2</sub> /Ni/P	1,18	0,09	57,0	0,07-0,13	0,92-0,86	4,2-7,5

роботах [6, 61, 62, 65, 71-75, 83], де показано, що у плівках Cu товщиною до 100 нм, значення  $\lambda(1-p) \sim 21-25$  нм, а в плівках Ni – 27-32 нм. Значення інших параметрів електроперенесення (коефіцієнта дзеркальності, коефіцієнтів розсіювання і проходження меж зерен) також досить добре співпадають з отриманими у роботах [6, 61, 62, 69, 73, 74].

При розрахунку параметрів електроперенесення для плівок Co та плівок Co з покриттям було отримано наступні результати. На рисунку 4.25(a) приведено залежності ТКО від товщини у відповідних моделях ТТП координатах.

Як видно із даних, приведених у таблиці 4.6 для плівок з покриттям  $\beta_\infty$  має менше значення, ніж в чистих плівках Co, причому відносно сильніший вплив здійснює нікелеве покриття, що відбувалося і при дослідженні плівок Cu та Ni з металевим покриттям. Значення коефіцієнту розсіювання на межі зерна збільшується, але на невелику величину. Отримані нами при розрахунку за лінеаризованою моделлю значення СДВП були використанні при оцінці параметрів електроперенесення в рамках моделі ізотропного розсіювання ТТП (1.2)-(1.5) (Розділ 1) для плівок Co з покриттям та без нього, визначення яких проводилось при різних значеннях температури (табл. 4.7). Розрахунок проводився при значенні середнього розміру зерна  $L \approx 20$  нм.

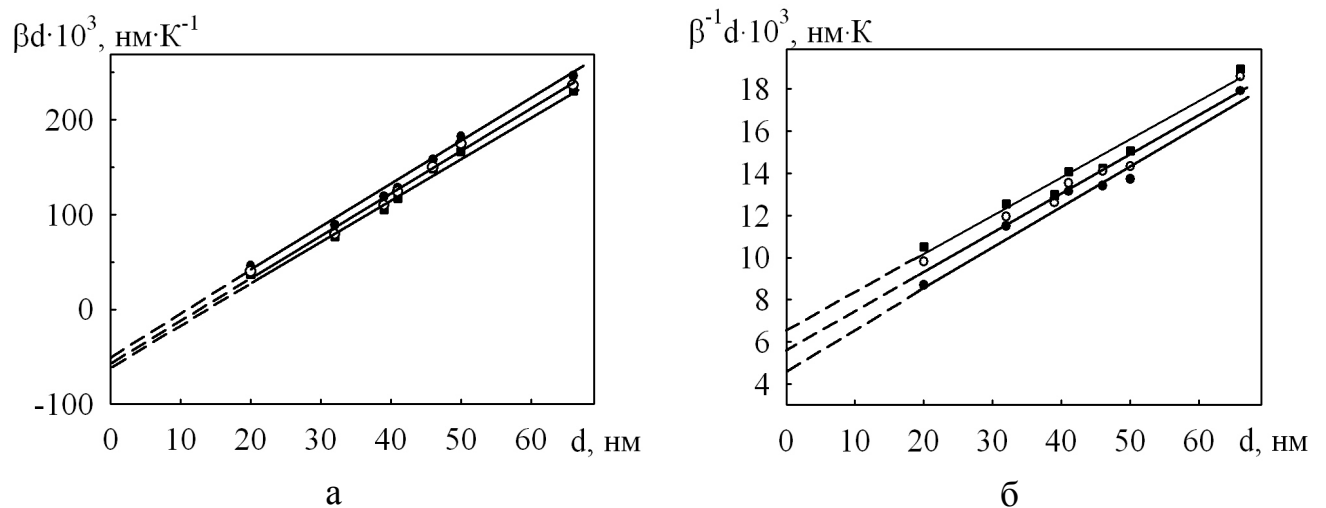


Рис. 4.25. Залежності  $\beta d$  (а) та  $d/\beta$  (б) від  $d$  для плівок Co/П (●), Ni/Co/П (■), SiO<sub>2</sub>/Co/П (○). Температура розрахунку  $T=300$  К

При розрахунку параметрів електроперенесення було зроблено припущення, як у роботах [14, 18] та для плівкових зразків Cu і Ni з покриттям, що нанесення тонкого шару покриття не змінює значення СДВП, а змінює лише умови розсіювання на зовнішніх і внутрішніх межах. Необхідні значення ТКО масивних зразків Co при різних температурах було взято із [120].

Розглянемо, як впливає нанесення покриття в плівці Co на параметри електроперенесення. Як видно із приведених в таблиці 4.7 результатів, наявність покриття з SiO<sub>2</sub> спричиняє погіршення дзеркальності зовнішньої поверхні плівки, що узгоджується з висновками роботи [11, 38, 43], оскільки чужорідні атоми або молекули, сегреговані на поверхні змінюють її мікрорельєф. Подібний результат спостерігався нами і у плівках Ni/Cu/П, і у плівках Cu/Ni/П. Порівнюючи між собою дані про вплив покриття із SiO<sub>2</sub> на параметр дзеркальності у плівках Cu і Ni та Co, відмічаємо той факт, що він сильніший у випадку плівок Cu, яка з усіх розглянутих металів має найбільший розмір зерна, а найменший вплив має місце у нанокристалічних плівках Co. Наявність покриття із Ni у плівках Co також призводить до зміни величини  $r$ .

Що стосується коефіцієнтів  $R$  і  $r$ , то у випадку плівок Ni/Co/П зміна коефіцієнта проходження межі зерна становить 2-3%, причому величина  $r$  зменшується, в той час як значення коефіцієнта розсіювання збільшується в середньому на 0,02. Така зміна коефіцієнтів  $R$  і  $r$  свідчить про те, що межі зерен стають більш розсіювальними за рахунок дифузії по них атомів Ni. Але дані про зміну питомого опору свідчать про обернене, оскільки величина опору зменшується у плівках Co з покриттям із Ni. Якщо б величина ТКО із нанесенням покриття зменшувалася за рахунок збільшення електричного опору, як це було у випадку плівок Ni/Cu/П і Cu/Ni/П, то погіршення умов розсіювання на межах зерен представлялися б закономірними. Більш за все, у нашому випадку, прозорість меж зерен стає кращою, внаслідок дифузії атомів Ni по межах зерен у плівці Co, що призводить до залікування дефектів на межах зерен, а отримане незначне збільшення (зменшення) коефіцієнтів  $R$  ( $r$ ) пов'язане з чисто методичними питаннями розрахунку на основі моделей ТТП, оскільки зміна вказаних коефіцієнтів лежить у межах похибки їх

Таблиця 4.6

Параметри електроперенесення в плівках Со з покриттям, отримані на основі співвідношення лінеаризованої моделі ТТП

$T, K$	Плівка	$\beta_{\infty} \cdot 10^3, K^{-1}$	$f(\alpha)$	$\alpha$	$\lambda(1-p),$ нм	$R$
130	Со/П	5,49	0,76	0,22	53,1	0,08
	Ni/Со/П	5,01	0,69	0,30	53,1	0,10
	SiO <sub>2</sub> /Соi/П	5,24	0,73	0,28	53,1	0,09
210	Со/П	5,37	0,78	0,20	48,5	0,07
	Ni/Со/П	4,93	0,71	0,27	48,5	0,10
	SiO <sub>2</sub> /Соi/П	5,01	0,72	0,25	48,5	0,09
300	Со/П	4,46	0,68	0,33	42,2	0,13
	Ni/Со/П	4,29	0,66	0,36	42,2	0,15
	SiO <sub>2</sub> /Со/П	4,37	0,67	0,35	42,2	0,14
450	Со/П	2,92	0,50	0,71	39,7	0,26
	Ni/Со/П	2,76	0,48	0,79	39,7	0,28
	SiO <sub>2</sub> /Соi/П	2,87	0,49	0,76	39,7	0,27

Таблиця 4.7

Параметри електроперенесення в плівках Со з покриттям, отримані на основі співвідношень моделі ізотропного розсіювання ТТП

Плівка ( $d, \text{нм}$ )	$T, K$	$\beta_{\infty} \cdot 10^3,$ $K^{-1}$	$p$	$\left  \frac{\Delta p}{p} \right , \%$	$R$	$r$	$\left  \frac{\Delta r}{r} \right , \%$
Со/П	130	5,56	0,10	-	0,07	0,92	
	210	5,40	0,08		0,08	0,91	
	300	4,60	0,11		0,12	0,86	-
	450	3,02	0,03		0,25	0,71	
Ni/Со/П	130	5,10	0,05	50,0	0,09	0,90	2,2
	210	4,97	0,07	12,5	0,10	0,89	2,2
	300	4,37	0,06	45,4	0,14	0,84	2,3
	450	2,85	0,02	33,3	0,27	0,68	4,2
SiO <sub>2</sub> /Со/П	130	5,30	0,06	40,0	0,08	0,91	1,1
	210	5,06	0,08	0	0,09	0,90	1,1
	300	4,42	0,02	81,8	0,13	0,85	1,2
	450	2,92	0,02	33,3	0,26	0,69	1,8

визначення (абсолютна похибка, з якою визначено коефіцієнти  $r$  і  $R$  становить  $\pm 0,06$  і  $\pm 0,13$  відповідно).

Для плівкових зразків  $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{П}$  можна сказати, що величина коефіцієнта розсіювання і проходження межі зерна не змінюється. Тобто із покриття  $\text{SiO}_2$ , як і слід було очікувати, відсутній потік домішки у межі зерен  $\text{Co}$ , що підтверджується даними ВІМС та електронно-мікроскопічних досліджень. Це покриття впливає лише на дзеркальність зовнішньої поверхні, саме зміна коефіцієнта дзеркальності  $p$  і призводить до зменшення ТКО, хоча величина опору фактично залишається незмінною.

Співставлення між собою наших результатів і отриманих авторами [70, 76] показує, що величина СДВП, параметра дзеркальності та коефіцієнта проходження меж зерен у більшості випадків узгоджується в межах похибки їх визначення, а значення коефіцієнта  $R$  у нашому випадку є дещо нижчими. Хоча треба відмітити, що величини СДВП, отримані нами, можливо мають завищені значення, оскільки плівки  $\text{Co}$  знаходяться в нанокристалічному стані.

Оскільки нанесення покриття із  $\text{Ni}$  на плівку  $\text{Co}$  призводить до зменшення питомого опору, а моделі ТТП не дозволяють коректно визначити зміну коефіцієнтів  $R$  і  $r$ , то проведемо оцінку коефіцієнта розсіювання на межі зерна на основі означення для параметра зерномежового розсіювання із виразу (1.1) у Розділі 1.

Значення  $\alpha$  розраховувалося, виходячи із функціональної залежності  $f(\alpha)$  [56]:

$$f(\alpha) = \rho_0 / \rho_\infty = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left| 1 - \frac{1}{\alpha} \right|, \quad (4.3)$$

де  $\rho_0$  - питомий опір масивного зразка.

Для визначення  $\rho_\infty$  експериментальні залежності  $\rho(d)$  перебудувались у координатах  $\rho(1/d)$ . У результаті розв'язку (4.3) було отримано, що для плівок  $\text{Co}$  при  $T=300\text{K}$   $\alpha = 0,106$ , в той час як у плівках  $\text{Co}$  із покриттям із  $\text{Ni}$  –  $\alpha = 0,052$ . Підстановка цих значень у (1.1) дозволила визначити значення  $R$ , яке становить  $0,047$  і  $0,023$  для плівок  $\text{Co}/\text{П}$  і  $\text{Ni}/\text{Co}/\text{П}$ . Таким чином, за рахунок дифузії атомів

покриття величина коефіцієнта розсіювання на межі зерна зменшується в два рази.

У роботі [39] приведено отримане авторами асимптотичне співвідношення для питомої провідності (опору) у рамках моделі Ухлінова-Косаківської [173] для полікристалічних металевих зразків, у яких виконується умова  $L_x = L_y = L_z$ . Вказаним умовам відповідають наші плівки кобальту. У граничному випадку нанокристалічних плівок вираз для питомого опору має такий вигляд [39]:

$$\frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{9\pi}{32} \frac{\lambda(1-R)}{L}. \quad (4.4)$$

Це співвідношення дозволяє визначити значення  $\lambda(1-R)$ . Для розрахунку величини СДВП і  $R$  необхідно записати вирази для  $\lambda$  із співвідношень (1.1) і (4.4), прирівняти їх праві частини і отримати квадратне рівняння, в якому як невідоме виступає коефіцієнт  $R$  [39]. Розв'язок цього рівняння дає можливість визначити величину коефіцієнта розсіювання на межі зерна та СДВП. Отриманий результат при температурі вимірювання опору 300 К ілюструє таблиця 4.8. З приведених в ній даних витікає, що СДВП має величину, яка співрозмірна із значенням середнього розміру зерна, що на наш погляд більш фізично, ніж у випадку використання моделей ТТП (табл. 4.7).

Таблиця 4.8

Параметри електроперенесення, які розраховані на основі співвідношення (4.4)

при  $T=300\text{K}$

Плівка	$\lambda(1-R)$ , нм	$R$	$\lambda$ , нм
Co/П	17,4	0,10	19,3
Ni/Co/П	17,1	0,06	18,2

Аналіз даних про величину коефіцієнта розсіювання на межі зерна показує наступне. По-перше, порядок величини узгоджується з даними, отриманими у рамках моделей ТТП. По-друге, за рахунок дифузії атомів Ni із покриття по межах

зерен плівок Co спостерігається покращення прозорості їх для електронів провідності.

Таким чином, за рахунок іноріддних атомів, які сегрегують на межах зерен, можливе як погіршення умов розсіювання на них (див. таблиці 4.3 і 4.5), так і покращення (див. дані таблиці 4.8, і робіт, наприклад, [10, 61, 62]).

У роботі [83] досить детально досліджено дифузійні процеси в двошаровій плівковій системі Ni/Co та їх вплив на електрофізичні властивості таких плівкових зразків. Автором зроблено наступні висновки: взаємна дифузія в системі Ni/Co протікає приблизно з однаковою швидкістю у двох протилежних напрямках, це залежить від концентрації  $c_{Co}$  та  $c_{Ni}$  і температури відпалювання; це впливає на величину ТКО наступним чином: плівкові сплави на основі Ni і Co мають електрофізичні властивості, які не дуже відрізняються від одношарових плівок Ni і Co. Тому автор [83] приходить до висновку, що хоча у плівках активно протікає взаємна дифузія, але через подібність властивостей Co і Ni для двошарових зразків Ni/Co та при умові близьких значень питомого опору та ТКО вони перетворюються у вираз для ТКО одношарових плівок загальною товщиною  $d=d_1+d_2$ , тобто двошаровий зразок можна формально розглядати як одношарову плівку товщиною  $d$ . Авторами робіт [152, 154] було проведено вивчення фазового складу та досліджено розмірні залежності питомого опору і ТКО плівок сплаву Ni–Co та обчислено параметри електроперенесення в рамках лінеаризованої моделі та моделі ізотропного розсіювання ТТП. Так було показано, що значення СДВП складає 42 і 10 нм.

#### 4.4. Обговорення результатів

Коротко підсумуємо отримані нами результати. Нанесення тонкого металевого покриття із Cu (Ni) призводить до зміни умов розсіювання на зовнішніх та внутрішніх поверхнях базисних плівкових зразків Ni (Cu, Co), що в свою чергу веде до зменшення температурного коефіцієнту опору.



Зменшення коефіцієнта дзеркальності пов'язано зі змінами мікрорельєфу зовнішньої поверхні базисних плівок. Цей результат узгоджується з висновками робіт [8, 10, 11], де відмічається, що нанесення покриттів з металів викликає зменшення дзеркальності зовнішньої поверхні, а також, частково, з даними роботи [44]. Авторами [44] було досліджено дифузне розсіювання електронів на зовнішній межі в епітаксійних плівках на Co і Cu. З ростом товщини покриття з Co на Cu опір спочатку збільшується, а потім при досягненні товщини, яка відповідає 1 – 1,5 моношарам починає зменшуватись. Збільшення опору автори [44] пов'язують з утворенням острівців Co на поверхні Cu, які погіршують дзеркальність зовнішньої поверхні. Після того, як острівці зростаються у суцільну плівку, дзеркальність зовнішньої поверхні знову стає кращою. Відмітимо той факт, що на монокристалічних плівках Co острівці Cu не утворюються, тому у плівках кобальту з покриттям із міді дзеркальність не змінюється. У випадку нанесення покриття із  $\text{SiO}_2$  при температурах розрахунку  $T=150$  і  $360$  К спостерігається покращення дзеркальності зовнішньої поверхні, що призводить до незначного зменшення значень питомого опору  $i$ , відповідно, до збільшення ТКО. В усіх інших випадках коефіцієнт дзеркальності зменшується або майже не змінюється  $i$ , як наслідок, температурний коефіцієнт опору при нанесенні покриттів має менше значення в порівнянні з базисними плівками.

Наявність на межах зерен інорідних атомів є причиною зміни прозорості меж, і це призводить як до погіршення їх прозорості (плівки Cu і Ni), так і до покращення (плівки Co) при нанесенні металевого покриття. Таким чином, шляхом підбору для легування в плівкових зразках певних сортів домішкових атомів, можна змінювати їх електрофізичні властивості, як в бік збільшення питомої провідності та ТКО, так і в бік зменшення.

При дослідженні електрофізичних властивостей термостабілізованих плівок Cu і Ni з тонкими покриттями з Ni і Cu, відповідно, ми отримали, що опір плівок з покриттям має більше значення (на 10-33%), ніж для зразків без покриття, що і призводить до зменшення ТКО. Хоча, у випадку плівкової системи Cu/Ni/P на зменшення величини ТКО впливає також зміна чутливості. Такий результат може

бути частково пов'язаний із зменшенням коефіцієнта проходження меж зерен. Так, у плівках Cu/Ni/П він зменшується на 9%, а у Ni/Cu/П на 7%. Також у плівках з покриттям спостерігається погіршення умов розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях, оскільки величина коефіцієнта дзеркальності зменшується на 47% та 60% для систем Cu/Ni/П і Ni/Cu/П, відповідно.

Згідно [80], опір, що обумовлений розсіюванням носіїв заряду на межах зерен, повинен змінюватися завдяки появі атомів іншого сорту. При відносно малих концентраціях дифундуючих атомів по межах кристалітів  $C_g$  коефіцієнт розсіювання носіїв на межі зерен ( $R'$ ) можна представити у такому вигляді [80]:

$$R' = R + \gamma_g C_g, \quad (4.5)$$

де  $R$  – коефіцієнт розсіювання межі при відсутності дифундуючих атомів;

$\gamma_g$  – коефіцієнт, який визначає характер межі: при  $\gamma_g < 0$  домішкові атоми призводять до того, що межа стає більш прозорою, а при  $\gamma_g > 0$  – більш розсіювальною.

Так в плівках Со при дифузії у них атомів Ni із покриття спостерігається покращенні прозорості меж зерен, а у плівках Cu/Ni/П і Ni/Cu/П – її погіршення.

Якщо  $\gamma_g C_g < R$ , то зміна опору ( $\Delta R_\tau$ ), пов'язаного з проникненням атомів дифузійної компоненти в межу визначається виразом [80]:

$$\frac{\Delta R_\tau}{R_g} = \frac{\gamma_g C_g}{R(1 - R)}, \quad (4.6)$$

де  $R_g$  – опір плівки, обумовлений розсіюванням на межах зерен.

Результати розрахунків на основі співвідношень (4.5) та (4.6) приведені у таблиці 4.9. Аналіз наведеного результату показує, що внаслідок дифузії атомів Ni (Cu) по межах зерен у плівках Cu (Ni) МЗ стають менш прозорими, тобто розсіювання на них стає сильнішим. Це призводить до зменшення ТКО плівки з покриттям.

Проаналізуємо питання як змінюється питомий опір  $\rho$  та ТКО плівок при зміні коефіцієнтів дзеркальності і розсіювання на межі зерна з використанням асимптотичних співвідношень, отриманих у роботах [77, 175] на основі теорії

Таблиця 4.9

Результати розрахунків за співвідношеннями (4.5) та (4.6) для плівок Cu і Ni з покриттям

Плівка	$T, K$	$\gamma_g C_g$	$\Delta R_g/R_g$
Cu/П	150	–	–
Ni/Cu/П		0,06	0,92
SiO <sub>2</sub> /Cu/П		-0,04	-0,61
Cu/П	360	–	–
Ni/Cu/П		0,05	0,20
SiO <sub>2</sub> /Cu/П		-0,04	-0,16
Cu/П	500	–	–
Ni/Cu/П		0,01	0,04
SiO <sub>2</sub> /Cu/П		0	0
Ni/П	100	-	-
Cu/Ni/П		0,012-0,020	0,150-0,147
SiO <sub>2</sub> /Ni/П		0,022-0,028	0,274-0,205
Ni/П	300	-	-
Cu/Ni/П		0,015-0,025	0,953-0,761
SiO <sub>2</sub> /Ni/П		0,019-0,032	1,20-0,974
Ni/П	550	-	-
Cu/Ni/П		0,022-0,043	0,756-0,800
SiO <sub>2</sub> /Ni/П		0,040-0,730	1,375-1,358

Маядаса-Шатцкеса. Так, згідно [77, 175], вирази для питомого опору і ТКО моноблочних плівок ( $\alpha \ll 1$ ) мають такий вигляд:

$$\frac{\rho_\infty}{\rho} = 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left( 1 - \frac{32}{3\pi}\alpha \right), \quad (4.7)$$

$$\frac{\beta}{\beta_\infty} = 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left( 1 - \frac{12}{\pi}\alpha \right), \quad (4.8)$$

де  $\rho_\infty = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho$ .

Рисунок 4.26 ілюструє розмірні залежності питомого опору та ТКО при різних значеннях  $p$  та  $R$ , що розраховані на основі (4.7) і (4.8). З представлених результатів можна зробити наступні висновки. По-перше, збільшення коефіцієнта дзеркальності призводить до зменшення питомого опору та збільшення ТКО. По-

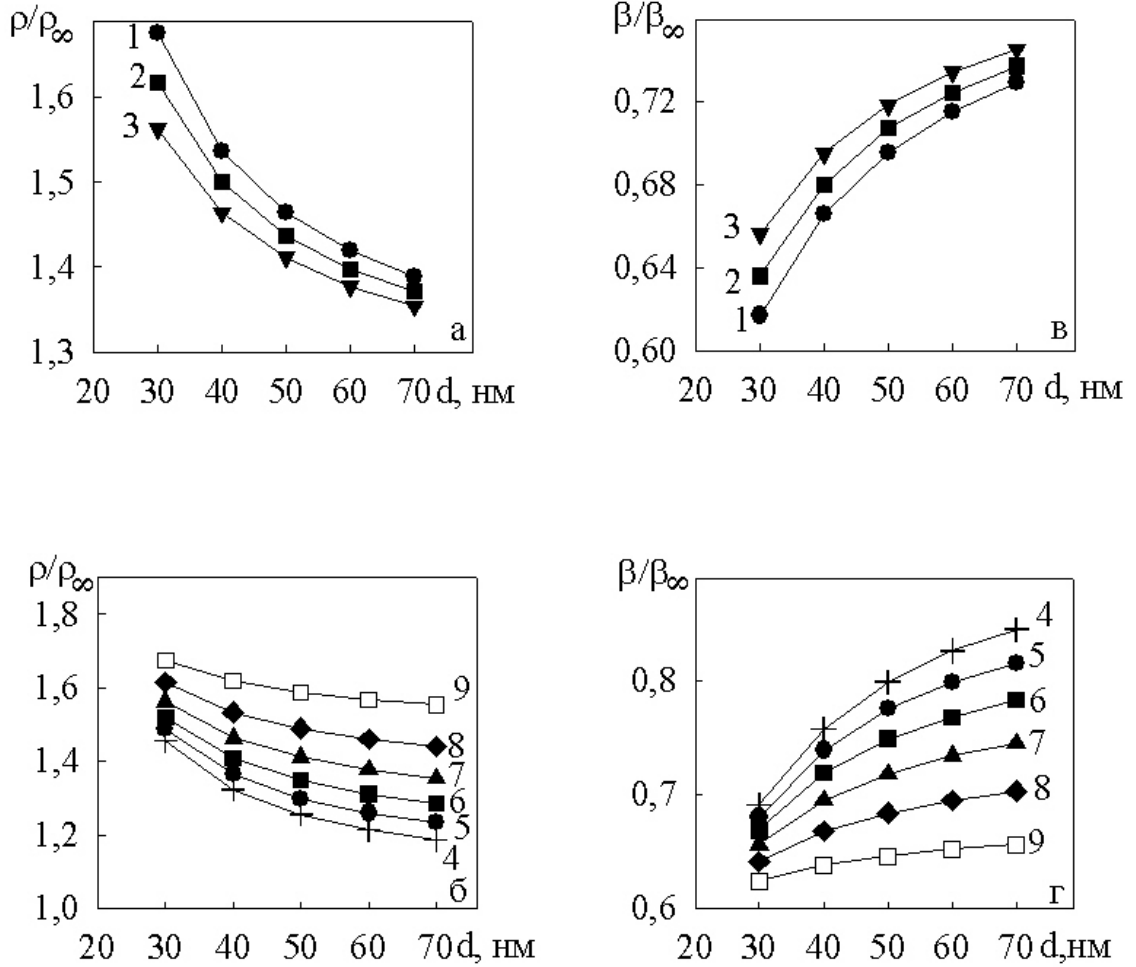


Рис. 4.26. Розрахункові розмірні залежності питомого опору (а;б) і ТКО (в;г): Криві: 1 –  $p=0$ ; 2 –  $p=0,1$ ; 3 –  $p=0,2$ ; 4 –  $R=0,05$ ; 5 –  $R=0,10$ ; 6 –  $R=0,15$ ; 7 –  $R=0,20$ ; 8 –  $R=0,25$ ; 9 –  $R=0,30$ . Криві 1-3 –  $R=0,20$ . Криві 4-9 –  $p=0,2$

друге, за рахунок підсилення зерномежового розсіювання питомий опір плівкових зразків зростає, що викликає зменшення ТКО. По-третє, розсіювання на міжкристалітних межах істотніше впливає на електрофізичні властивості плівкових зразків, ніж поверхневе. Таким чином, у нашому випадку в результаті нанесення тонкого покриття з Ni (Cu) на суцільну плівку з Cu (Ni) ТКО зменшується під дією двох факторів: за рахунок зменшення прозорості меж зерен у результаті дифузії атомів Ni (Cu) та збільшення дифузності зовнішніх поверхонь.

Згідно [56], сила потенціального бар'єру ( $S$ ) на межі зерна пов'язана з коефіцієнтом розсіювання ( $R$ ) наступною пропорційністю:

$$S^2 \sim R(1 - R)^{-1} \quad (4.9)$$

Виходячи з того, що приповерхневий шар на межі зерна товщиною  $\delta L$  має ефективний заряд  $Q^*$  густиною  $\rho_q^*$ , який обумовлений наявністю дислокацій, домішкових атомів та інших дефектів, що утворюють на межах зерен локалізовані енергетичні рівні, у роботі [39], шляхом розв'язання рівняння Пуассона, було отримано вирази для сили потенціального бар'єру сферичних за формою зерен у вигляді:

$$S = -\frac{\rho_q^* L^2 \delta L}{24\epsilon'}, \quad (4.10)$$

де  $\epsilon' = \epsilon\epsilon_0$  – абсолютна діелектрична проникність.

Враховуючи (4.9) і (4.10), при умові  $R < 0,3$ , можна записати:

$$R \sim \rho_q^{*2} L^4 (\delta L)^2 \sim Q^{*2}. \quad (4.11)$$

Із останнього виразу випливає, що зі збільшенням густини ефективного заряду значення коефіцієнта розсіювання на межі зерна збільшується. Якщо домішки, які попали на межу зерна з покриття, збільшують значення ефективного заряду  $Q^*$ , то слід очікувати підвищення розсіюючих властивостей межі зерна. Не виключено, що домішки можуть зменшувати величину  $Q^*$ . Таким чином, підбираючи для легування меж зерен в плівкових матеріалах визначені сорту домішок, є

можливість керувати їх електрофізичними властивостями як у бік збільшення, так і зменшення значень опору, провідності та ТКО.

Якщо розглянути базисні нанокристалічні плівки Co, то нанесення тонкого покриття з Ni призводить до зменшення їх питомого опору та температурного коефіцієнту опору. Аналізуючи результати розрахунку параметрів електроперенесення з використанням моделей Тельє-Тоссе-Пішар, Маядаса-Шатцкеса та Ухлінова-Косаківської ми прийшли до висновку, що дифузія атомів Ni із покриття по межах зерен плівок Co призводить до покращення їх прозорості.

Якщо розглянути плівки металів Cu, Ni та Co із покриттям із SiO<sub>2</sub>, то в цьому випадку можна сказати наступне. Що стосується коефіцієнтів проходження і розсіювання на межі зерна для плівок Cu, то при нанесенні покриття із SiO<sub>2</sub> коефіцієнт проходження межі зерна  $r$  стає більшим, а коефіцієнт розсіювання  $R$  має менше значення. Цей результат якісно узгоджується з даними інших авторів, наприклад [10, 55, 61]. Таким чином, в нашому випадку межі зерен при нанесенні покриття із SiO<sub>2</sub>, стають більш прозорими.

Про коефіцієнти проходження і розсіювання на межі зерна для плівок Ni з покриттям із діоксиду кремнію можна сказати, що коефіцієнт розсіювання  $R$  стає більшим, а коефіцієнт проходження межі зерна  $r$  зменшується. В нашому випадку кремній з діоксиду кремнію під дією термовідпалювання частково дифундує на межу зерна плівки Ni, що може бути причиною збільшення коефіцієнта розсіювання. Це підтверджується і результатами електронно-мікроскопічних досліджень, і результатами ВІМС. Тобто наявність на межах зерен атомів домішки приводить до погіршення прозорості меж, бо йде утворення силіциду Ni<sub>2</sub>Si.

У плівкових зразках Co з покриттям із SiO<sub>2</sub> величина коефіцієнта розсіювання і проходження межі зерна майже не змінюється, а покриття впливає лише на дзеркальність зовнішньої поверхні, зміна якої призводить до зменшення величини ТКО.

На завершення обговоримо питання про вплив температури на величину коефіцієнта  $R$  або  $r$ . Величину коефіцієнта зерномежового розсіювання можна представити у вигляді [175]:

$$R = R_0 + R(T), \quad (4.10)$$

де  $R_0$  – коефіцієнт розсіювання електронів межею зерен, пов'язаний з пружним розсіюванням та порушеннях періодичного потенціалу решітки;

$R(T)$  – температурозалежна частина коефіцієнта зерномежевого розсіювання.

Температурозалежна частина, на думку авторів [175, 178], виникає якщо на межі зерен плівки формуються мікропори внаслідок наявності вакансій у плівці. Наявність мікропор на межі приводить до інтенсивного коливання атомів у шарі зерна товщиною 1 нм поблизу межі. Збільшення амплітуди коливань з ростом температури буде викликати підсилення зерномежевого розсіювання електронів. Відмітимо, що аналогічно на зовнішніх поверхнях із збільшенням температури повинно зростати дифузне розсіювання. Останнє приводить до того, що величина коефіцієнта дзеркальності падає з ростом температури, як відбувається в наших плівкових зразках  $\text{Cu}$  та  $\text{Cu}$  з покриттям, де спостерігається збільшення коефіцієнта розсіювання на межі зерна  $R$  та зменшення коефіцієнта дзеркальності  $p$  з підвищенням температури дослідження плівкових зразків. Автори [178] вважають, що однією із можливих причин зменшення  $p$  при збільшенні температури є кутова залежність дзеркального відбиття електронів, що виникає при збільшенні приведеної товщини  $d/\lambda$ , бо  $\lambda$  при зростанні температури зменшується. В результаті чого кути зустрічі електронів з поверхнею стають довільними і, відповідно, зростає дифузність відбиття. Відмітимо, що докладно питання про температурні коефіцієнти параметрів електроперенесення проаналізовано в роботах [175, 179-183], де було запропоновано напівкласична та напівфеноменологічна моделі для ТКО одно-, дво- та багатошарових плівкових зразків з урахуванням температурних ефектів для коефіцієнтів  $p$  і  $r$ .

#### Висновки до Розділу 4

1. Порівнявши величини ТКО плівок металів, які отримані у рамках даної роботи при температурі підкладки, що відповідає температурі Дебая, з літературними даними, де плівки були сконденсовані при кімнатній температурі, показано,

що у першому випадку вона вища. Такий результат в першу чергу може бути обумовлений вищою чистотою плівкових зразків.

2. На основі аналізу експериментальних даних про величину електрофізичних властивостей для плівок Ni (Cu, Co) з покриттям із Cu (Ni) або SiO<sub>2</sub> показано:

- нанесення тонкого покриття призводить до зміни значення питомого опору в бік його зростання у плівках Ni/Cu/П і Cu/Ni/П або зменшення для плівок SiO<sub>2</sub>/Cu/П та зміни чутливості  $\Delta\rho/\Delta T$  у плівкових зразках Ni/Co/П, SiO<sub>2</sub>/Ni/П і SiO<sub>2</sub>/Co/П;
- на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  проявляються особливості при характерних температурах  $\Theta_D$ ,  $2\Theta_D/3$  і  $\Theta_C$ ;
- при нанесенні тонкого покриття та наступній термообробці значення ТКО зменшується у плівкових системах Ni/Cu/П, Cu/Ni/П, Ni/Co/П, SiO<sub>2</sub>/Ni/П і SiO<sub>2</sub>/Co/П при всіх температурах розрахунку, для плівок SiO<sub>2</sub>/Cu/П ТКО збільшується при  $T = 150$  К та  $T=360$  К, а при  $T=500$  К відбувається його зменшення.

3. На підставі обробки експериментальних результатів про розмірні залежності питомого опору та ТКО в плівках з покриттям при використанні лінеаризованої моделі, моделі ізотропного розсіювання ТТП, моделей МШ та УК було розраховано параметри електроперенесення і показано, що:

- за рахунок нанесення покриття на базисні плівки Cu, Ni і Co погіршується або покращується дзеркальність зовнішньої поверхні плівки, оскільки чужорідні атоми або молекули, сегреговані на поверхні призводять до зміни її мікрорельєфу;
- дифузія атомів покриття по МЗ змінює коефіцієнти розсіювання і проходження меж зерен електронами провідності, зокрема, у плівках Ni і Cu з покриттям із Cu і Ni прозорість меж зерен зменшується, в той час як у плівках Co вона покращується за рахунок дифузії атомів Ni.



## РОЗДІЛ 5

### ВПЛИВ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК З ПОКРИТТЯМ

#### 5.1. Дослідження зерномежевої дифузії резистометричним методом [31]

З даних, наведених у попередньому розділі випливає, що наявність покриття на поверхні плівки змінює її електрофізичні властивості, зокрема, внаслідок зерномежевої дифузії інорідних атомів із покриття. Це може призвести як до покращення, так і до погіршення прозорості меж зерен внаслідок заліковування або утворення нових дефектів на МЗ. Оскільки зерномежева дифузія впливає на електрофізичні властивості, нами було проведено дослідження процесів зерномежевої дифузії з використанням низькотемпературного резистометричного методу, який був запропонований у роботі [80] і у подальшому використаний авторами у [81]. Цей метод ґрунтується на визначенні зміни електричного опору за рахунок дифузії у процесі відпалювання. Він дозволяє досліджувати низькотемпературну зерномежеву дифузію в плівкових структурах. Відомо [80], що при відносно низьких температурах  $T_0$  дифузійного відпалювання ( $T_0 < 0,3T_{пл}$ , де  $T_{пл}$  – температура плавлення) об'ємна дифузія практично зупинена, і масоперенесення у металах здійснюється тільки по МЗ, що приводить до зміни їх властивостей. Тому, вивчаючи електрофізичні властивості МЗ (зокрема електричний опір), на думку авторів [80], можна знайти важливу інформацію про параметри зерномежевої дифузії. Коефіцієнт зерномежевої дифузії  $D$  визначається за даними прецизійного виміру електроопору в процесі дифузійного відпалювання.

У процесі зерномежевої дифузії електроопір плівки, обумовлений розсіюванням на поверхні та фононах, залишається незмінним. Опір же МЗ може змінюватися за рахунок появи електричних зарядів біля меж, зміни сил міжатомної взаємодії, зміни коливального спектру появи або заліковуванню дефектів, а також, внаслідок утворення нових фаз на межах тощо. Також передбачається [184], що поблизу меж зерен поля пружних деформацій простираються на відстані порядку

періоду структури межі. Таким чином, розсіювання електронів відбувається як на самій межі, так і на полі деформації. Проникаючи в межу, атоми дифузанта викликають релаксацію полів деформацій. Тоді розсіювання електронів на них, а в остаточному підсумку й загальний опір плівки, буде змінюватися. Тому [184] проникнення атомів дифузанта в МЗ може викликати як збільшення, так і зменшення електричного опору плівки  $R$ .

Для моноблочних по товщині плівок в умовах відпалювання при  $T < 0,3T_{пл}$  та у випадку необмеженої розчинності атомів дифузанта в плівці, відсутності дифузії по поверхні зразка і міжфазним поверхням, концентраційний профіль дифузанта в плівці, згідно [80], може бути описаний співвідношенням:

$$c(x, \tau) = c_0 \left[ \frac{a}{l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} \sin \frac{n\pi a}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} \left( - \frac{n^2 \pi^2 D \tau}{l^2} \right) \right], \quad (5.1)$$

де  $a$  – товщина шару дифузанта;

$l$  – сумарна товщина плівки і шару дифузанта;

$c_0=1$  – концентрація атомів дифундуючого компоненту у момент часу  $\tau=0$ ;

$\tau$  – час дифузійного відпалювання.

Використовуючи співвідношення (5.1), розрахувати зміну електроопору зразка при дифузійному відпалюванні для будь-яких моментів часу  $\tau$  не представляється можливим [80]. По-перше, невідома залежність опору ( $R$ ) від  $c$  для всього інтервалу концентрацій дифузанта. По-друге, відсутня теорія розсіювання електронів межами зерен, у якій враховувалася б зміна  $R$  по товщині плівки. Однак для випадку  $a/l \leq 0,1$  можна оцінити величину  $D\tau/l^2$ , починаючи з якої електроопір уже не буде змінюватися. Зі співвідношення (5.1) видно, що для  $D\tau/l^2 \geq 0,1$  концентраційний профіль дифузанта, а отже і електроопір, практично не змінюється. Тому моменту часу  $\tau^*$ , коли зміна  $R$  припиняється, відповідає наступна величина:

$$D\tau^*/l^2 \cong 0,1, \quad (5.2)$$

де  $\tau^*$  – час вимірювання опору, обумовленого зерномежовою дифузією.

Із співвідношення (5.2) можна визначити коефіцієнт зерномежової дифузії. Експериментальна реалізація даного методу описується в [80, 81]. В роботі [80] досліджувалась зміна електроопору плівок Au з тонким покриттям із Ag, де ефективна товщина плівок срібла варіювала залежно від товщини плівки золота ( $d_{Au}=20-100$  нм) і не перевищувала 0,1 цієї величини. Отримана крива зміни електроопору з часом [80] складалась із трьох ділянок: на першій електроопір різко збільшувався після нанесення шару дифузанта, на другій мав місце спад електроопору, пов'язаний з дифузією по МЗ, і на третій спостерігався слабкий ріст електроопору, пов'язаний з низькотемпературною рекристалізацією.

Автори [81] як матеріал базисного шару, використали плівки паладію товщиною 25-50 нм, на які конденсували тонкий шар дифундуючого компонента Ag. Характерним для кривої зміни опору двошарових зразків у процесі дифузійного відпалювання є те, що вона складається із двох ділянок: монотонне зменшення електроопору до певного моменту часу ( $\tau^*$ ) і або слабкий ріст  $R$ , або його стабілізація.

У роботі [83] на основі методу, запропонованого у [80], було досліджено двошарові плівкові зразки на основі Co, Ni та Cr в процесі ізотермічного відпалювання, де спочатку спостерігалось зменшення електричного опору на величину до 4%, а потім його стабілізація.

Нами при проведенні досліджень дифузійних процесів плівок Cu, Ni і Co з тонким металевим покриттям резистивним методом була використана така схема експерименту:

- 1-й та 2-й етапи співпадають з наведеними вище для дослідження електрофізичних властивостей;
- 3-й етап – нанесення, без порушення вакууму, термічним способом тонкого покриття із металу ( $d \sim 2$  нм) з послідуною стабілізацією системи протягом 30 хвилин та фіксуванням зміни опору після нанесення покриття при температурі  $T=300$  К;
- 4-й етап - дифузійне відпалювання системи при  $T=373$  К протягом 30 хвилин;
- 5-й етап - дифузійне відпалювання системи при  $T=473$  К протягом 30 хвилин;

– 6-й етап - дифузійне відпалювання системи при  $T=533$  К протягом 30 хвилин.

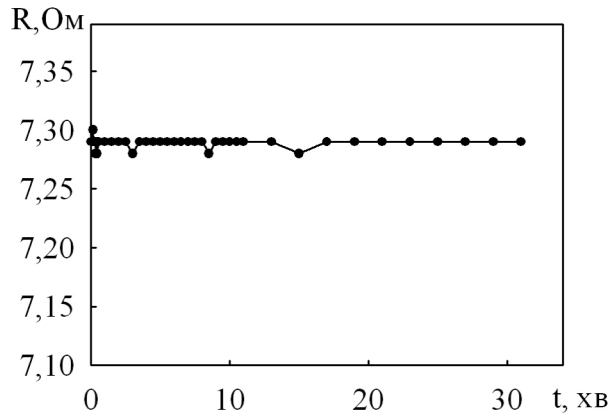
Відмітимо, що вибір таких температур дифузійного відпалювання був обумовлений вимогами резистометричного методу, оскільки, згідно [86], тільки коли  $T_0 < 0,3T_{nl}$  дифузія буде відбуватися по МЗ.

Типові залежності опору від часу дифузійного відпалювання для плівок Cu відносно малої товщини з тонким покриттям ( $d \sim 2$  нм) проілюстровані на рисунку 5.1. Як ми бачимо з даних, приведених на рисунку 5.1а, нанесення покриття не призводить до відчутних змін опору: при відпалюванні при температурі 373 К (рис.5.1б) спочатку спостерігається спад електроопору з 9,5 до 9 Ом, причому цей спад відбувається протягом часу порядку 1 хвилини.

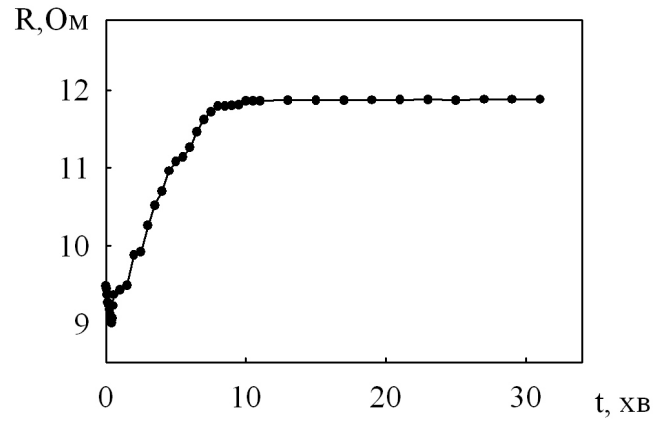
Логічно було б припустити, що зменшення опору може бути пов'язане з заліковуванням залишкових дефектів в плівці Cu, але подальші дослідження показали помилковість цього припущення, оскільки падіння такого роду в плівковій системі Cu/П спостерігається навіть після трьох циклів термообробки та додаткової стабілізації плівки при температурі 373 К протягом 30 хвилин (див. рис. 5.2). Таким чином, зменшення значення опору на початкових стадіях витримки при  $T_s=373$  К характерно як для плівок Cu без покриття, так і для плівкової системи Ni/Cu/П. Тобто причина не пов'язана з дифузією атомів покриття Ni в об'єм плівки Cu.

Після вказаної зміни опору спостерігається явно виражене його зростання, що може бути пов'язано з зерномежовою дифузією. Часом дифузії вважається проміжок від закінчення падіння електроопору до виходу його на насичення. Порівнюючи між собою дані для плівок Cu з покриттям та непокритих плівок, що приведені на рисунках 5.1 та 5.2, можна відмітити наступне. У плівках Cu після мінімуму опір збільшується до значення, яке приблизно відповідає опору до початку витримки. В плівкових системах Ni/Cu/П опір збільшується на декілька Ом. Відмітимо, що цей результат повністю узгоджується з даними підрозділу 4.1 (рис. 4.2б).

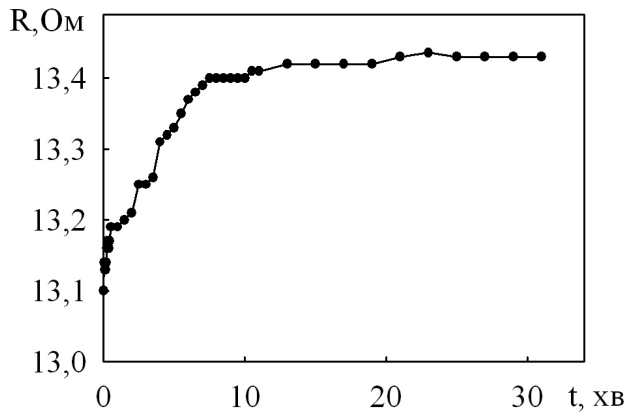
Також було проведено експерименти, під час яких покриття з Ni наносилося при  $T_n=373$  К та була проведена термостабілізація протягом 30 хвилин при цій же



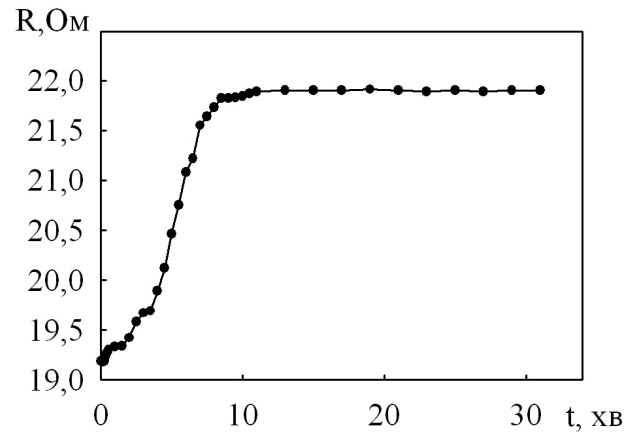
а



б



в



г

Рис. 5.1. Залежність опору від часу відпалювання для системи Ni/Cu(40)/П при температурі 300, 373, 473 і 533 К (а-г відповідно)

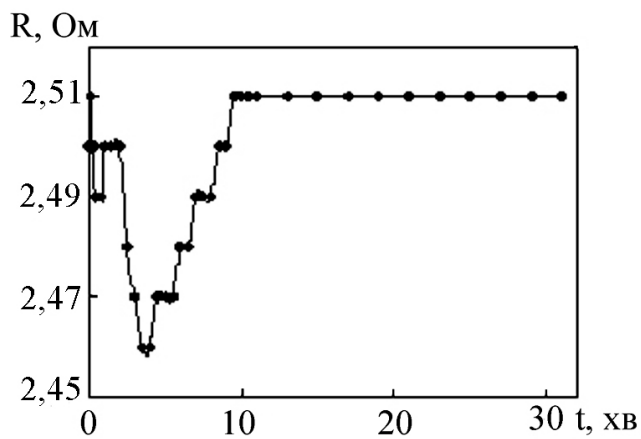


Рис. 5.2. Залежність опору від часу відпалювання для плівки Cu ( $d=52$  нм) при температурі 373 К

температурі (рис. 5.3а). У цьому випадку спостерігається початкове зменшення опору на величину порядку 0,05 Ом, після якого опір збільшується на 0,10 Ом. Така невелика загальна зміна опору може бути пов'язана з тим, що дифузія відбулася одразу під час конденсації шару покриття Ni на базисний шар Cu. Потім проводилось відпалювання цієї плівки при  $T_n=473$  К (рис. 5.3 б).

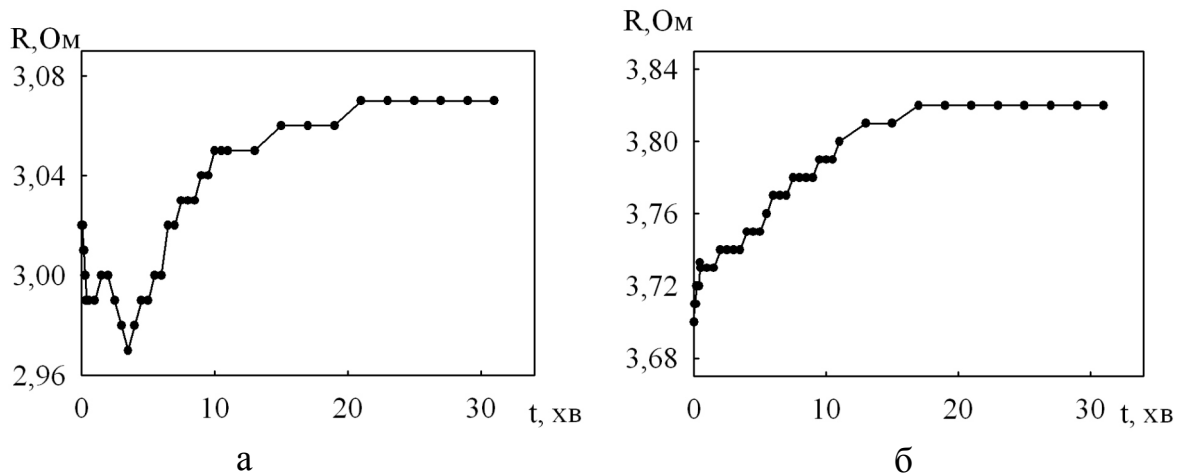


Рис. 5.3. Залежність опору від часу відпалювання для плівкової системи Ni/Cu(51)/П при конденсації покриття при  $T_n=373$  К (а) і відпалюванні при цій же температурі та термостабілізації при  $T_g=473$  К (б)

Якщо порівняти дані для більш товстих плівок Cu з покриттям із Ni і результати для плівок Ni/Cu/П меншої товщини можна відмітити той факт, що, поперше, для товстіших зразків не фіксується початкове зменшення опору. По-друге, величина  $\Delta R$ , на яку збільшується опір, складає до 0,1 Ом порівняно з одиницями Ом для відносно тонких зразків. Такий результат може бути пов'язаний з проявом двох факторів. Перше, опір товстіших зразків має менше значення ніж тонких, тому і зміна опору буде меншою. Друге, чим більша товщина плівки Cu, тим її середній розмір зерна має більше значення. Збільшення середнього розміру зерна викликає послаблення зерномежевої дифузії [6], оскільки плівки з більшим середнім розміром зерна мають меншу сумарну площу меж зерен.

Необхідно також відмітити, що у роботі [45] автори також спостерігали таку зміну. Зокрема, найбільше значення  $\Delta R$  було зафіксовано у випадку, коли базисна плівка Cr мала відносно невелику товщину при товщині покриття Ge приблизно в

2,8 нм. Збільшення товщини базисної плівки призводило до різкого зменшення величини зміни опору кінцевої плівкової системи.

Розглянемо результати аналогічних досліджень для плівок Ni з покриттям із Cu. Типові залежності електроопору від часу дифузійного відпалювання наведені на рисунку 5.4. Ці залежності відповідають аналогічним для плівкової системи Ni/Cu/П (див., наприклад, рис. 5.1) за винятком зменшення опору при температурі 300 К, тобто при нанесенні покриття, та початкового зменшення опору при відпалюванні при  $T=373$  К.

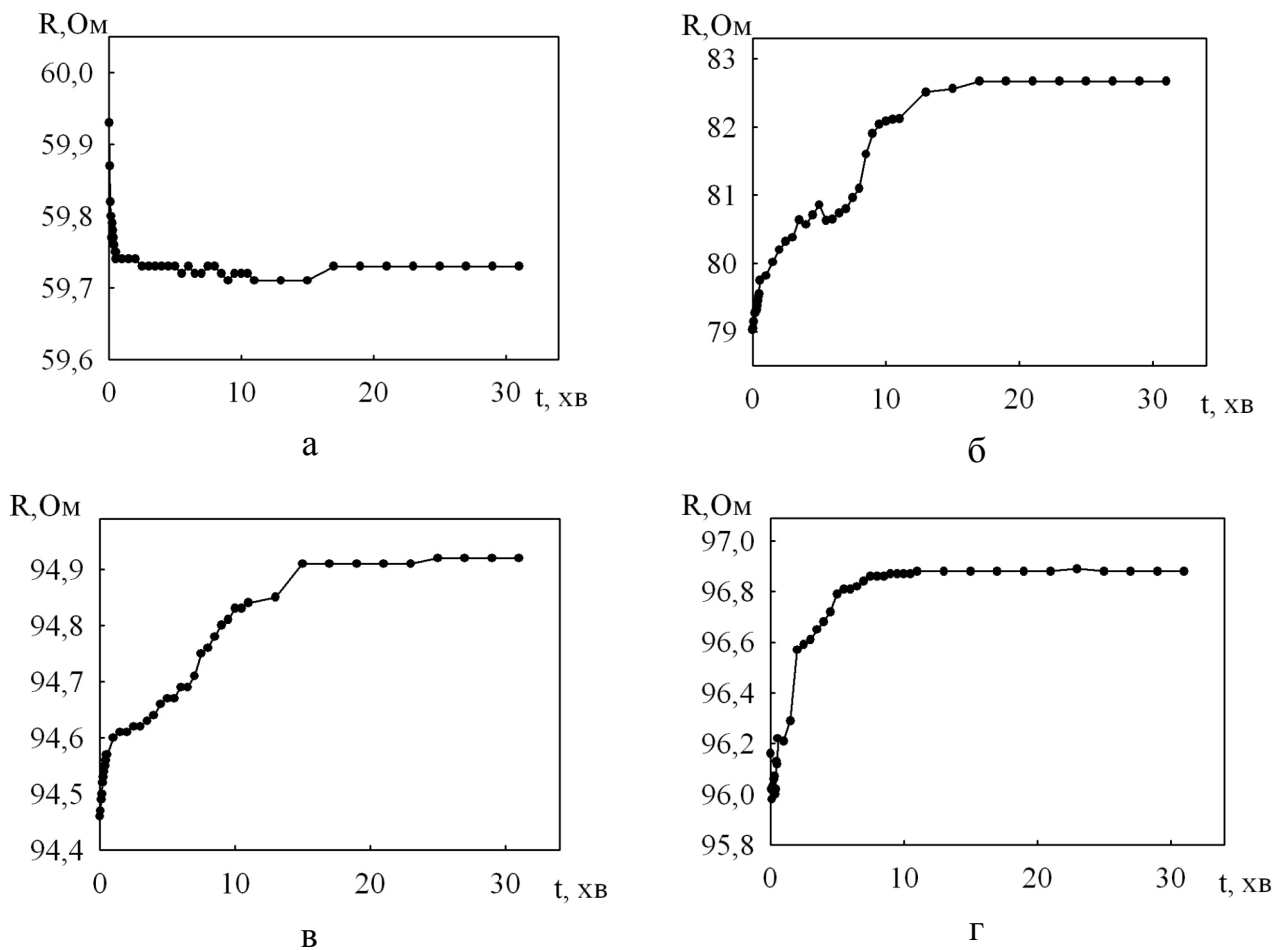


Рис. 5.4. Залежність опору від часу відпалювання для системи Cu/Ni(60)/П при температурі 300, 373, 473, 533 К (а-г відповідно)

Різкий ріст опору відбувається на величину декількох Ом при витримці при  $T=373$  К, після чого відбувається вихід його на лінійне збільшення. Аналогічним чином відбуваються зміни опору і при температурах витримки 473 та 533 К, але опір зменшується тільки на 0,5-0,8 Ом і час, коли відбувається збільшення опору,

також є меншим, ніж у випадку витримки при температурі 373 К. Зменшення опору при нанесенні покриття ( $T=300$  К) ми пов'язуємо з протіканням процесів зерномежевої дифузії вже під час конденсації Cu. Це відбувається з плівками і при дослідженні електрофізичних властивостей (див. плівкову систему Cu/Ni/П в Розділі 4), де також спочатку після нанесення покриття спостерігається зменшення опору, а після відпалювання його значення збільшується (рис.4.5б).

Типові залежності електроопору від часу дифузійного відпалювання для плівкової системи Ni/Co/П наведено на рисунку 5.5.

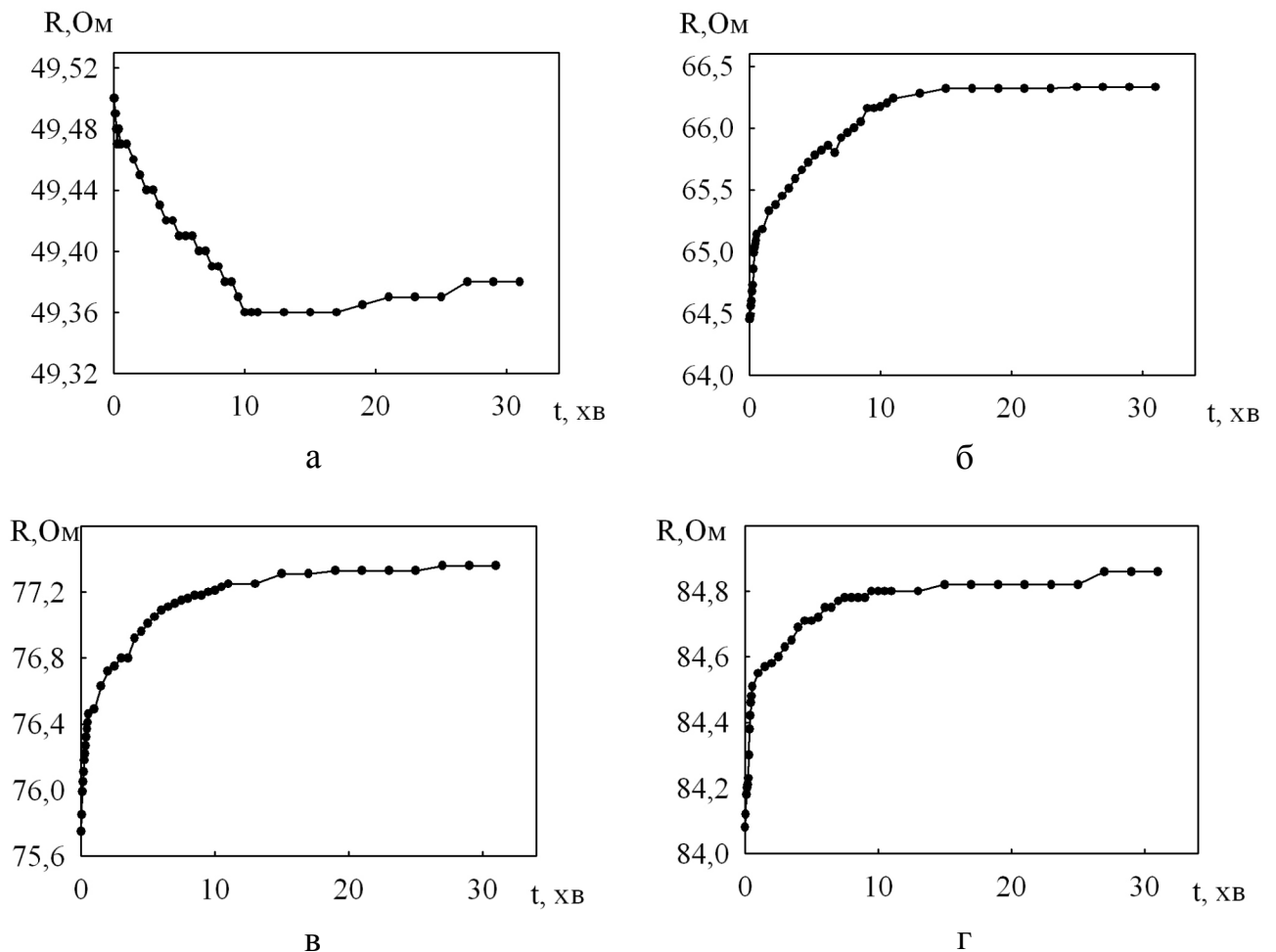


Рис. 5.5. Залежність опору від часу відпалювання для системи Ni/Co(44)/П при температурі 373, 473 і 533 К (а-г відповідно)

Поведінка залежностей аналогічна поведінці залежностей для плівкової системи Cu/Ni/П. Тобто під час нанесення покриття із Ni вже відбуваються дифузійні процеси, бо атоми металів Ni і Co мають необмежену взаємну розчинність [7], що підтверджується і даними електронно-мікроскопічних досліджень, і даними



ВІМС (див. Розділ 3), і результатами досліджень електрофізичних властивостей (див. Розділ 4).

Із вище наведеного можна зробити наступні висновки: по-перше, для плівок Cu нанесення тонкого покриття із Ni не призводить до відчутної зміни електричного опору, у плівках же Ni (Co) нанесення тонкого покриття із Cu (Ni) вже при температурі 300 К призводить до зменшення електроопору; по-друге, під час витримки плівкових зразків з покриттям протягом 30 хвилин при температурах 373, 473 та 533 К спостерігається незворотне збільшення електроопору протягом часу порядку 6-20 хвилин на величину від десятих долей до декількох Ом, що обумовлено дифузійними процесами атомів покриття у базисний шар.

Розрахунок коефіцієнтів зерномежевої дифузії для плівкових систем з покриттям проводився за формулою (5.2) і наведено в табл.5.1.

Таблиця 5.1

## Коефіцієнти зерномежевої дифузії

Плівкова система	$d$ , нм	$D \cdot 10^{19}$ , м <sup>2</sup> /с			
		$T_g=300$ К	$T_g=373$ К	$T_g=473$ К	$T_g=533$ К
Ni/Cu/П	36	-	5,2	5,1	5,1
	40	-	5,0	4,7	4,6
	42	-	4,7	4,6	-
	45	-	4,6	4,6	4,5
	53	-	4,2	4,1	-
	60	-	4,1	4,0	4,0
	71	-	3,8	3,7	3,5
Cu/Ni/П	32	5,0	5,1	5,0	-
	40	4,8	4,8	4,5	4,4
	51	4,6	4,6	-	-
	60	4,0	4,5	4,3	4,1
Ni/Co/П	44	2,1	2,5	2,2	2,2
	56	1,8	2,2	2,1	2,0
	67	1,5	1,6	1,8	2,0

Величина  $l$  обраховувалася як сума товщини базисного шару Cu, Co, (Ni) і ефективного значення товщини покриття Ni (Cu) в 2 нм. Великою  $\tau^*$  вважався час від початку порівняно різкого росту електроопору до його виходу на насичення або на лінійне збільшення. З отриманих результатів витікає, що збільшення товщини базисної плівки викликає зменшення коефіцієнта зерномежевої дифузії. Такий результат відповідає висновкам роботи [6] та робіт інших авторів, оскільки зменшення середнього розміру зерна повинно призводити до збільшення  $D$  за рахунок того, що загальна площа меж зерен у таких плівках є більшою.

Отримані величини коефіцієнтів зерномежевої дифузії (табл. 5.1) співпадають за порядком з величинами, отриманими нами методом ВІМС та відомими літературними даними, наприклад, [6, 83, 87, 88, 139, 166, 185-189], де обрахунок  $D$  проводився як методом ВІМС, так і методом оже-спектроскопії.

## **5.2. Використання модифікованої моделі Маядаса-Шатцкеса для дослідження провідності полікристалічних плівок з тонким покриттям [23]**

В роботі [23] було теоретично проаналізована провідність  $\sigma$  полікристалічних плівок, на одну з поверхонь якої нанесено шар дифузанта з іншого матеріалу (тонке покриття) та було отримано точні та асимптотичні вирази для коефіцієнтів електропровідності та проведено детальний числовий аналіз залежності  $\sigma$  від часу дифузійного відпалювання для значень різних параметрів, що характеризують структуру плівкового зразка, при умові, що товщина покриття значно менше товщини базисної плівки, тому його власний внесок в загальну провідність плівкової системи незначний, і його можна не враховувати.

В нашому випадку використаємо асимптотичне співвідношення, яке отримане в роботі [23] для розрахунку змін питомої провідності полікристалічних плівок Cu, Co (Ni) з тонким покриттям із Ni (Cu), відповідно.

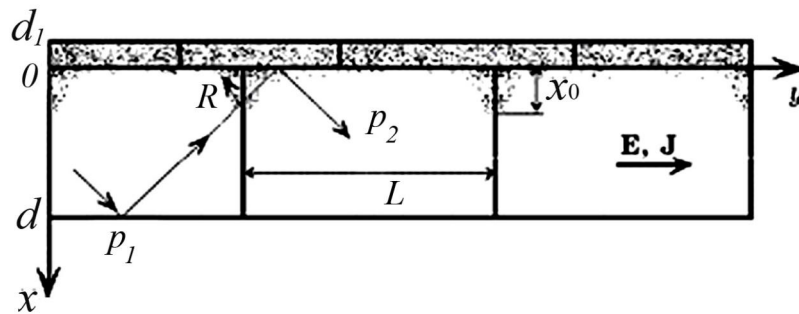


Рис. 5.6. Модель тонкої полікристалічної плівки в умовах зерномежевої дифузії атомів. Ламаною лінією схематично показана можлива траєкторія електрона [23].  $x_0$  - глибина проникнення атомів покриття в процесі дифузії,  $\mathbf{J}$  – густина струму.

На рисунку 5.6 приведено модель такої плівки товщиною  $d$ , на одну поверхню якої нанесено тонке покриття із іншого металу товщиною  $d_1$ .

При відносно низькій температурі дифузійного відпалювання полікристалічної плівки, коли температура  $T_0 < 0,3T_{пл}$ , об'ємна дифузія в полікристалічному зразку практично відсутня, а атоми домішки в основному мігрують тільки уздовж міжкристалічних меж, що призводить до зміни характеру розсіювання носіїв заряду межами зерен і відповідно до зміни провідності плівки з покриттям. Дифузія домішкових атомів відбувається уздовж меж зерен. Нормаль до поверхні плівки паралельна до осі  $x$  (вісь  $x$ , спрямована донизу, і початок координат, як правило, відраховується від верхньої границі базисного шару, вісь  $y$  направлена уздовж поверхні). Напруженість зовнішнього електричного поля  $\mathbf{E}=(0, E, 0)$  також направлена вздовж поверхні плівки.

Вплив низькотемпературної зерномежевої дифузії на провідність тонкої полікристалічної плівки (рис. 5.6) може бути оцінений за допомогою теорії Маядаса-Шатцкеса.

При низькій концентрації атомів, що дифундують по МЗ, величина коефіцієнта розсіювання електронів міжкристалітними межами може бути визначена за формулою (4.5), а вираз для параметра зерномежевого розсіювання набуває вигляду:

$$\alpha' = \alpha \frac{1 + (\gamma_g / R) C_g}{1 - (\gamma_g / (1 - R)) C_g}, \quad (5.3)$$

де  $\alpha$  - параметр зерномежевого розсіювання, який визначається за формулою (1.1);

$R$  - коефіцієнт розсіювання електронів МЗ при відсутності атомів домішки.

Відмітимо, що зміст коефіцієнта пропорційності  $\gamma_g$  визначений у контексті формули (4.5).

Згідно [23], для плівкових зразків, що задовольняють умові  $d \gg \lambda$ , вирази для питомої провідності плівок з крупнозернистою ( $\alpha \ll 1$ ) і дрібнозернистою ( $\alpha \gg 1$ ) структурою можна представити у наступному вигляді:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \cong \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\alpha \left[ 1 + \frac{1}{\mu d R} \ln \left( 1 + \gamma_g C_g \frac{1 - \exp(-\mu d)}{1 - (R + \gamma_g C_g)} \right) \right], & \alpha \ll 1, \\ \frac{3}{4\alpha} \left[ 1 + \frac{1}{\mu d (1 - R)} \ln \left( 1 - \gamma_g C_g \frac{1 - \exp(-\mu d)}{R + \gamma_g C_g} \right) \right], & \alpha \gg 1. \end{cases} \quad (5.4)$$

де  $C_g = C_0 \exp\{-\mu x\}$  - розподіл дифузанта у МЗ,

$$\mu = \left\{ \frac{2}{\delta D_g} \left( \frac{D_V}{\pi \tau_D} \right)^{1/2} \right\}^{1/2} - \text{характерна глибина проникнення атомів домішки у}$$

межі зерен;

$D_V$ - коефіцієнт об'ємної дифузії;

$D_g$ - коефіцієнт зерномежевої дифузії;

$\delta$  - дифузійна ширина межі зерна;

$\tau_D$  - час дифузійного відпалювання.

У роботі [23] на основі співвідношення (5.4) у випадку  $\alpha \ll 1$  було записано такий асимптотичний вираз для питомої провідності полікристалічної плівки з тонким покриттям:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2}\alpha' - \frac{3\lambda(2 - p_1 - p_2)}{16d} \left( 1 - \frac{32}{3\pi}\alpha' \right), \quad (5.5)$$

де  $p_1$  і  $p_2$  - коефіцієнти дзеркальності двох протилежних зовнішніх поверхонь плівок, а саме  $p_1$  - плівка/підкладка і  $p_2$  плівка/покриття.

Якщо прирівняти параметр дзеркальності на протилежних зовнішніх поверхнях  $p_1 = p_2 = p$ , де  $p$  - коефіцієнт дзеркальності плівки з покриттям, то вираз (5.5) можна представити у вигляді:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2} \alpha' - \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left( 1 - \frac{32}{3\pi} \alpha' \right). \quad (5.5')$$

Відмітимо, що останні два асимптотичні співвідношення є подібними до (4.7), що говорить на користь коректності запропонованої у [23] моделі.

При розрахунку провідності плівок з покриття на основі (5.5) і (5.5'), величина параметра зерномежевого розсіювання  $\alpha'$  знаходилась нами за формулою:

$$\alpha' = \frac{\lambda}{L} \frac{R'}{1 - R'}$$

при різних значеннях середнього розміру зерна  $L$ , що були отримані при конкретній товщині  $d$  досліджуваних плівкових зразків. Значення коефіцієнтів дзеркальності і коефіцієнтів розсіювання на межах зерен брались із таблиць (4.3; 4.5; 4.7) на випадок плівок з металевим покриттям. Відмітимо, що розрахунок проводився по даним для температур 360 К (Cu), 300 К (Ni і Co).

На рисунку 5.7а наведено розраховані за співвідношеннями (5.5) та (5.5') значення питомої провідності від товщини для плівки Cu та плівки Cu з покриттями із Ni. Ми бачимо, що внаслідок дифузії атомів покриття по межах зерен базисної плівки міді відбувається зменшення питомої провідності плівкової системи (збільшення питомого опору). Порівнюючи розрахункові залежності, що приведені на рис 5.7а, з експериментальними даними для плівок Ni/Cu/П, можна говорити про їх узгодження. Наприклад, для зразків товщиною 36 і 60 нм розрахункові значення питомого опору становлять  $3,2 \cdot 10^{-8}$  і  $2,6 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, в той час, як відповідні експериментальні дані -  $3,3 \cdot 10^{-8}$  і  $2,6 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, що досить непогано відповідає літературним даним, наприклад [74].

Для плівок Ni з покриттям із Cu розраховані згідно співвідношень (5.5) і (5.5') значення  $\sigma(d)$  наведено на рисунку 5.7б. Як і в плівковій системі Ni/Cu/П нанесення покриття і дифузійні процеси на МЗ плівки нікелю призводять до зменшення питомої провідності плівкової системи Cu/Ni/П (збільшують питомий опір) за рахунок того, що межі зерен стають менш прозорими. Порівнюючи розраховані на основі співвідношення (5.5) і експериментальні значення питомого опору мож-

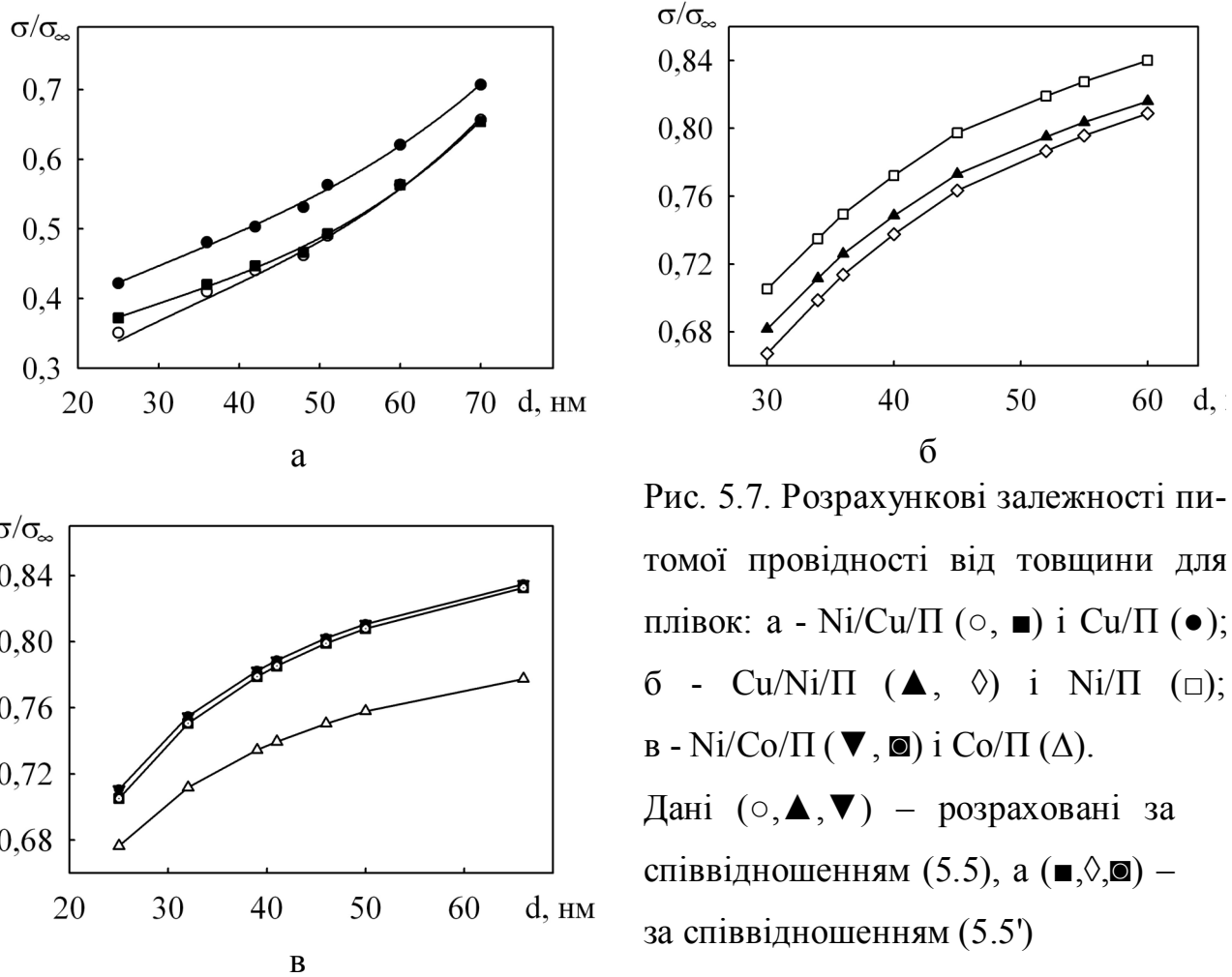


Рис. 5.7. Розрахункові залежності питомої провідності від товщини для плівок: а - Ni/Cu/П ( $\circ$ ,  $\blacksquare$ ) і Cu/П ( $\bullet$ ); б - Cu/Ni/П ( $\blacktriangle$ ,  $\diamond$ ) і Ni/П ( $\square$ ); в - Ni/Co/П ( $\blacktriangledown$ ,  $\blacksquare$ ) і Co/П ( $\triangle$ ). Дані ( $\circ, \blacktriangle, \blacktriangledown$ ) – розраховані за співвідношенням (5.5), а ( $\blacksquare, \diamond, \blacksquare$ ) – за співвідношенням (5.5')

на говорити про їх кількісне узгодження. Наприклад, отримані в результаті проведення експериментів значення  $\rho$  при товщинах 30 і 60 нм складають  $19,4 \cdot 10^{-8}$  і  $17,6 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, а розрахункові мають величину  $19,6 \cdot 10^{-8}$  і  $16,3 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

На рисунку 5.7в наведено розмірні залежності для провідності плівки Co з покриттям із Ni і без покриття, розраховані за співвідношеннями (5.5) і (5.5'). Так як було зроблено висновок в Розділі 4, що модель ТПП не досить коректно описує параметри розсіювання на внутрішніх поверхнях в плівковій системі Ni/Co/П, тобто на межах зерен, то необхідні нам для розрахунку значення  $R$  та  $\lambda$  було взято із таблиці 4.8. Дифузія атомів нікелевого покриття по межах зерен плівки кобальту призводить до збільшення провідності плівкової системи, за рахунок того, що межі зерен стають більш прозорими. Порівнюючи між собою розрахункові і експериментальні значення питомого опору, можна говорити про їх кількісну відповідність. Наприклад, для товщин 32 і 50 нм величина питомого опору складає

$36,3 \cdot 10^{-8}$  та  $23,9 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$ . Якщо порівняти ці значення з отриманими нами експериментальними результатами (рис. 4.17а), то ми бачимо, що при тих же товщинах питомий опір має величину  $37,7 \cdot 10^{-8}$  і  $24,8 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$ .

Незначне неспівпадання отриманих результатів за співвідношеннями (5.5) і (5.5') для розрахунку питомої провідності з тонким металевим покриттям пов'язане, скоріш за все, із заміною  $(2-p_1-p_2)$  у співвідношенні (5.5) на  $(1-p)$  при переході до виразу (5.5'). У першому випадку використовувався як  $p_1$  – коефіцієнти дзеркальності для плівок без покриття, одержаний із співвідношення ізотропної моделі ТТП, а як  $p_2$  – параметр дзеркальності плівок з тонким покриттям. У другому випадку як  $p$  використовувався коефіцієнт дзеркальності плівок з покриттям. Очевидно, що перший підхід є більш точним, хоча виконуючи обробку експериментальних результатів з використанням ізотропної моделі ТТП не можна розділити внесок у величину  $p$  розсіювання на окремих поверхнях.

З отриманих результатів розрахунку впливу домішкових атомів покриття на питому провідність базисних плівкових зразків Cu, Ni і Co (рис 5.7) можна зробити наступні висновки: в плівкових системах Ni/Cu/П та Cu/Ni/П дифузія атомів покриття призводить до зменшення питомої провідності, тобто межі зерен базисних плівок Cu і Ni стають менш прозорими, а в плівках Ni/Co/П покриття із нікелю покращує прозорість меж зерен, внаслідок чого питома провідність плівки стає кращою.

### Висновки до Розділу 5

1. Використання методу резистометрії для вивчення дифузійних процесів у плівкових системах покриття/плівка при низькотемпературному відпалюванні показало наступне:

- нанесення тонкого покриття із металів та витримка при  $T=300$  К не призводять до відчутних змін опору системи Ni/Cu/П, тоді як в плівках Ni і Co нанесення тонкого покриття із Cu і Ni відповідно викликає зменшення опору на величину до двох відсотків;
- у плівках Cu та плівкових системах Ni/Cu/П витримка при температурі 373 К

призводить до початкового зменшення на 1,9-5,0%, а потім збільшення електроопору;

– експериментально показано, що в плівках Cu, Ni, Co при проміжному відпалюванні при температурах 373, 473 та 533 К спостерігається незворотне збільшення електроопору протягом часу близько 10 хвилин на величину від десятих долей до декількох Ом, що обумовлено дифузійними процесами атомів покриття у базисний шар;

– розрахунок коефіцієнта зерномежової дифузії у плівках Cu (Co) та Ni з покриттям з Ni та Cu, відповідно, показав, що його величина має значення порядку  $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с, що узгоджується з даними обробки дифузійних профілів, які були отримані методом ВІМС.

2. Вперше проведено апробацію асимптотичного співвідношення ( $\alpha \ll 1$ ,  $k \gg 1$ ) теоретичної моделі для питомої провідності полікристалічних плівок металів з тонким покриттям, яка отримана на основі теорії Маядаса-Шатцкеса. Показано, що у плівках Ni/Cu/П, Cu/Ni/П і Ni/Co/П відповідність розрахункових результатів експериментальним складає 3%; 8% і 4 %.



## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведено вивчення впливу зміни умов поверхневого і зерномежового розсіювання електронів на розмірні ефекти в електрофізичних властивостях (питомий опір, температурний коефіцієнт опору) та параметрах електроперенесення (параметр дзеркальності зовнішніх поверхонь, коефіцієнти проходження і розсіювання меж зерен) плівкових систем покриття/плівка. Це дало можливість отримати такі наукові результати:

1. Методами просвічуючої електронної та атомно-силової мікроскопії, електроннографії та вторинно-іонної мас-спектрометрії вперше проведені комплексні дослідження структурно-фазового стану і дифузійних процесів у плівкових зразках Cu, Co (Ni) з металевим Ni, (Cu) або діелектричним (SiO<sub>2</sub>) покриттям:

– встановлено, що внаслідок дифузії атомів покриття із Cu і Ni в базисні шари Ni і Cu спостерігається зміна параметру решітки базисних плівок відповідно до правила Вегарда;

– фазовий склад у плівок Cu і Co після нанесення тонкого покриття із SiO<sub>2</sub> і термообробки до 550-650 К відповідає одношаровим плівкам цих металів; для плівок SiO<sub>2</sub>/Ni/П, які пройшли аналогічне термовідпалювання, електроннографічно фіксується утворення низькотемпературного силіциду Ni<sub>2</sub>Si;

– дифузійні процеси в плівках з металевим покриттям починають відбуватись вже на стадії конденсації; термообробка до температур 550-650 К призводить до розподілу, за рахунок зерномежової дифузії, атомів покриття по глибині базисних шарів з максимальною концентрацією біля поверхні;

– за рахунок термовідпалювання до 550 К у плівках Cu з покриттям із SiO<sub>2</sub> має місце зменшення шорсткості зовнішньої поверхні, що збільшує її дзеркальність для електронів провідності.

2. Експериментально показано, що внаслідок нанесення тонкого покриття із Cu і Ni на базисні плівки значення їх ТКО зменшується до 20%. Покриття із SiO<sub>2</sub> викликає також зменшення ТКО до 15% у плівках Ni і Co та збільшення до 12% – у плівках Cu.

3. Шляхом обробки експериментальних результатів з розмірної залежності ТКО плівок Cu, Ni і Co без покриття та з покриттям отримано значення коефіцієнтів проходження і розсіювання електронів на межах зерен. Показано, що їх значення можуть як збільшуватись, так і зменшуватись. Зокрема:

– дифузія атомів Cu і Ni у базисні плівки Ni і Cu відповідно за рахунок створення додаткових розсіювальних дефектів викликає зменшення (збільшення) коефіцієнта проходження (розсіювання) меж зерен;

– у плівках Co дифузія атомів Ni по межах зерен призводить до заліковування існуючої дефектної структури, що збільшує значення коефіцієнта проходження МЗ електронами;

– утворення на межі зерна та на поверхні у плівках Ni з покриттям із SiO<sub>2</sub> незначної кількості силіцидів викликає погіршення умов розсіювання для електронів провідності;

– прозорість меж зерен у плівках Cu з покриттям із SiO<sub>2</sub> зростає, оскільки покриття із діоксиду кремнію не дозволяє проникати в межі атомам із залишкової атмосфери.

4. Покриття із металів на базисних плівках Cu, Ni і Co викликає зменшення дзеркальності зовнішніх поверхонь зразків. У випадку плівок з покриттям із SiO<sub>2</sub> можливе як зростання коефіцієнта дзеркальності (плівки SiO<sub>2</sub>/Cu/П), так і його зменшення (плівки SiO<sub>2</sub>/Ni(Co)/П).

5. Використання резистометричного методу для плівок Cu, Ni і Co з металевим покриттям показало:

– в процесі відпалюванні плівкових зразків при температурах нижче 533 К спостерігається протягом декількох хвилин незворотне збільшення електричного опору від десятих до декількох Ом, яке обумовлено дифузійними процесами атомів покриття по межах зерен базисних плівок;

– коефіцієнт зерномежової дифузії має значення порядку  $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с, що узгоджується з даними, які були отримані з використанням методу вторинної іонної мас-спектрометрії;

6. Проведення апробації асимптотичного співвідношення теоретичної моделі для питомої провідності моноблокових полікристалічних плівок з тонким металевим покриттям, яке отримано в рамках теорії Маядаса-Шатцкеса, показало, що у плівках Ni/Cu/P та Cu/Ni/P нанесення покриття призводить до зменшення питомої провідності, а у плівках Co з покриттям із Ni провідність збільшується; відповідність розрахункових результатів експериментальним даним складає 8%.

## ПРИМІТКИ

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у співавторстві з Черноусом А.М., який запропонував тему роботи, прийняв участь у обговоренні результатів і підготовці статей.

У дослідженні дифузійних процесів методом ВІМС прийняли участь Шпетний І.О. та Салтикова А.І.

Експериментальне дослідження плівкових зразків методом АСМ здійснювалось за безпосередньою участю Проценка С.І.

Дехтярук Л.В розробив модель для провідності полікристалічних плівок при наявності дифундуючого шару домішки.

У обговоренні отриманих результатів дисертаційної роботи приймав участь Проценко І.Ю.

Вважаю приємним своїм обов'язком висловити щирю подяку науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, професору Черноусу Анатолію Миколайовичу за запропоновану тему дисертаційної роботи, постійну увагу і керівництво при її виконанні та обговоренні, Заслуженому діячу науки і техніки України, доктору фізико-математичних наук, професору, завідувачу кафедри прикладної фізики Проценку Івану Юхимовичу за підтримку у виконанні роботи та при її обговоренні, доктору фізико-математичних наук Дехтяруку Леоніду Васильовичу за запропоновану для апробації теоретичну модель для питомої провідності полікристалічних плівок з покриттям, доцентам кафедри прикладної фізики Проценку Сергію Івановичу та Шпетному Ігорю Олександровичу та доценту кафедри теоретичної та експериментальної фізики Сумського педагогічного університету Салтиковій Аллі Іванівні за допомогу у проведенні експериментів. Я також висловлюю щирю подяку всьому колективу кафедри прикладної фізики за моральну підтримку та активне обговорення результатів дисертаційної роботи на наукових семінарах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н.Т. Гладких.– Харьков: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004.–276 с.
2. Иевлев В.М. Рост и субструктура конденсированных плёнок / Иевлев В.М., Бугаков А.В., Трофимов В.И.–Воронеж: Из-во ВГТУ, 2000.–386 с.
3. Мікроелектронні сенсори фізичних величин / За ред. З.Ю. Готри. – Львів: Ліга-Прес, 2003.– Т.2.–595 с.
4. Проценко І.Ю. Тонкі металеві плівки (технологія і властивості) / І.Ю. Проценко, В.А. Саєнко.- Суми: СумДУ, 2002.- 187 с.
5. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Комник Ю.Ф.– Москва: Атомиздат, 1979.– 264 с.
6. Проценко И.Е. Электрофизические свойства и диффузионные процессы в многослойных пленочных структурах / Проценко И.Е. // Тонкие пленки: сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике».- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003.– С. 167 – 184.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под. ред. Н.П.Лякишева.– Москва: Машиностроение, 1997.– 1023 с. (Т. 2).
8. Electrical property on copper thin film with chromium under-layer / N. Hisashi, F. Kazuyoshi, S. Kojiro [et. al.] // Thin Solid Films.– 1998.– № 317.– P. 202–205.
9. Электросопротивление пленок висмута с островковыми покрытиями серебра, железа и хрома / В.В. Зорченко, В.М. Косевич, В.Я. Лункин [и др.] // ФТТ.– 1982.– Т.8, № 24.– С. 2365–2372.
10. Вплив дифузійних процесів на електрофізичні властивості металевих плівок з покриттям / І.Ю. Проценко, Ю.М. Овчаренко, А.М. Черноус, Т.П. Говорун // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.– 2002.– №5(38)-6(39).– С.50–56.
11. Панченко О.А. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах / О.А. Панченко, С.В. Сологуб // ФХТТ.– 2003.– Т.1, № 4.– С. 7–42.

12. Modeling and simulation of resistivity of nanometer scale copper / A. E. Yarimbiyik, H. A. Schafft, R. A. Allen [et. al.] // *Microelectronics Reliability*.– 2006.– V. 46.– P. 1050–1057.
13. Проценко С.И. Методика разделения вклада зернограничного и поверхностного рассеяния в величину удельного сопротивления и ТКС металлических плёнок / С.И. Проценко, А.Н. Черноус // *ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. –1999. –№ 2(10). –С.107-109.
14. Проценко И.Е. Расчет параметров электропереноса тонких поликристаллических пленок металлов / И.Е. Проценко // *Изв. вузов. Физика*. –1988. – № 6. – С. 42 – 47.
15. Стасюк З.В. Розмірні кінетичні явища в тонких металевих плівках металів. Класичні ефекти / З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський // *ФХТТ*.– 2001.– Т. 2, № 4.– С. 521 – 542.
16. Vinayak S. Microstructure and electrical characteristics of Ni–Cr thin films / S. Vinayak, H.P. Vyas, V.D. Vankar // *Thin Solid Films*.- 2007.- V. 515.- P. 7109–7116.
17. Messaadi S. Analytical expressions of the electrical conductivity and the temperature coefficient of resistivity of two thin coaxial metallic wires / S. Messaadi, L. Bennour, H. Medouer // *Physica E*.- 2008.- V. 40.- P. 886–889.
18. Self-annealing of electrodeposited copper thin film during room temperature storage / W. Dong, J. Zhang, J. Zheng [et. al.] // *Materials Letters*.- 2008.- V. 62.- P.1589–1591.
19. Иевлев В.М. Ориентированная кристаллизация тонких пленок Pd-Cu / В.М. Иевлев, Е.К. Белоногов, А.А. Максименко // *ФММ*.– 2008.– Т.105, №6.– С. 608–613.
20. Говорун Т.П. Електрофізичні властивості плівок міді з тонким покриттям з нікелю /Т.П. Говорун, А.О. Степаненко, А.М. Черноус // *ФХТТ*.– 2004.– Т.5, № 2.– С. 280–285.
21. Novorun T. Thin overlayer influence on electrophysical properties of nickel films / T. Novorun, A. Chornous // *Cryst. Res.Technol*.– 2006.– V.41, № 5.– P. 458–463.

22. Говорун Т.П. Електрофізичні властивості нанокристалічних плівок кобальту із покриттям Ni або SiO<sub>2</sub> / Т.П. Говорун, Л.В. Дехтярук, А.М. Черноус // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2007.– Т.29, № 11.– С. 1479–1493.
23. Influence of diffusing impurities on the electrical conductivity of single-crystal and polycrystalline metal films / А.М. Chornous, L.V. Dekhtyaruk, Т.Р. Govorun, and А.О. Stepanenko // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2007.– Т.29, № 2.– С. 249–266.
24. Дифузійні процеси та фазовий склад плівок на основі Cu, Ni і Co з тонким покриттям / Т.П. Говорун, С.І. Проценко, І.О. Шпетний, А.М. Черноус, А.І. Салтикова // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.*– 2008. – №1.–С. 66–81.
25. Говорун Т.П. Дифузійні процеси в плівкових системах (Ni, SiO<sub>2</sub>)/Cu та (Cu, SiO<sub>2</sub>)/Ni / Т.П. Говорун, І.О. Шпетний // *Наноматериалы: сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи-2008.*- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008.- Т.2.- С. 51 – 54.
26. Белоус Е.А. Расчет параметров электропереноса в пленках металлов с тонким покрытием / Е.А. Белоус, Т.П. Говорун, А.Н. Черноус // *Тонкие пленки: сборник докладов 19-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике, нанофотонике и наноэлектронике».*- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2007.- Т.2.- С. 72 – 77.
27. Говорун Т.П. Методика дослідження електропровідності плівок нікелю та міді з покриттям металу або діелектрика / Т.П. Говорун, А.О. Степаненко // *Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету 15-26 квітня 2002 р.*– Суми: СумДУ, 2002.– С.28–30 .
28. Говорун Т.П. Вплив покриття на електрофізичні властивості плівок міді / Т.П. Говорун, А.О. Степаненко // *Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету 15-30 квітня 2003 р.*– Суми: СумДУ, 2003.– С.105–107.
29. Говорун Т.П. Електрофізичні властивості плівок Ni з діелектричним та ме-

- талевим покриттям / Т.П. Говорун, А.П. Устименко // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету 14-28 квітня 2004 р.– Суми: СумДУ, 2004.- С. 15.
30. Говорун Т.П. Електрофізичні властивості плівок кобальту з діелектричним та металевим покриттям / Т.П. Говорун, О.Г. Осинський // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету 18-29 квітня 2005 р.- Суми: СумДУ, 2005.- С. 107.
31. Говорун Т.П. Вивчення зерномежової дифузії у плівкових матеріалах методом резистометрії / Т.П. Говорун, В.М. Кузнецов // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету 20-29 квітня 2006 р.– Суми: СумДУ, 2006. – С. 19–21.
32. Говорун Т.П. Дослідження дифузійних процесів плівок Со з тонким покриттям із Ni // Т.П. Говорун, Р.В. Диміцький // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету 19-26 квітня 2007 р.- Суми: СумДУ, 2007. – С. 46–47.
33. Говорун Т.П. Дослідження дифузійних процесів двошарових плівок на основі міді та нікелю / Т.П. Говорун, О.С. Лободюк // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету 21-24 квітня 2008 р.– Суми: СумДУ. 2008.- Т.1.– С. 122–123.
34. Овчаренко Ю.М. Електрофізичні властивості плівок Ni та Cr з покриттям / Ю.М. Овчаренко, Т.П. Говорун // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Наука і освіта 2003» 20-24 січня 2003 р. – Дніпропетровськ, 2003. –С. 12-13.
35. Говорун Т.П. Влияние тонкого покрытия на электрофизические свойства пленок никеля / Т.П. Говорун, А.Н. Черноус // Материалы докладов V Ме-



- ждународной конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» 3-5 октября 2004. – Воронеж: ВГТИ, 2004. – С. 96-97.
36. Воробйов Г.С. Вплив зерномежової дифузії в тонких плівках на процеси розсіювання електронів / Г.С. Воробйов, Т.П. Говорун, А.М. Чорноус // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок» 16-21 травня 2005 р.- Івано-Франківськ, 2005.- С. 241-242.
  37. Бондар О.О. Вплив тонкого покриття із Ni або SiO<sub>2</sub> на електрофізичні властивості плівок Co / О.О. Бондар, Т.П. Говорун, А.М. Чорноус // Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» 7-12 травня 2007 р.- Івано-Франківськ.- 2007.- С. 56.
  38. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках / К.Л. Чопра.- Москва: Мир, 1972. – 432 с.
  39. Білоус О.А. Вплив ступеню дисперсності кристалітів на параметри електроперенесення металевих матеріалів / О.А. Білоус, І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус // ФХТТ.– 2003.- Т. 4, № 1.– С. 48-56.
  40. Gogl J. Hall coefficient and resistivity of thin polycrystalline Cu-films – contributions of band structure / J. Gogl, J. Vancea, H. Hoffmann // J. Phys.– 1990.– V.2.– P. 1795 – 1805.
  41. Enhancen Fe 3d spectral weight near the Fermi level in Fe overlayers on Cr/ J. – S. Kang, D.W. Hwang, J.H. Hong [et al.] // Phys. Rev. B.– 1995.– V.51, №2.– P.1039–1044.
  42. Development of electronic structure of Ni thin films on Cu(001) surfaces / J.G. Tao, J.S. Pan, C.H.A. Huan [et al.] // Surface Science.– 2009.– V.603.– P.709–715.
  43. Ching-Ling H. Unusual adsorption kinetics of formic acid on Cu (100) studied by dc resistance and nonresonant infrared reflectance changes / H. Ching-Ling, E.F.Melullen, R.G.Tobin // Surface Science.- 2003.- № 542.- P. 120-128.
  44. David J.K. Diffuse interface electron scattering in onifax Co/Cu bilayers / J.K. David, K.S. Pur, F. Sharles // J. Aphl. Phys.- 2002.- V. 91, №10.- P. 8108-

- 8110.
45. Schoder K. Effect of Ge overlayers on the electrical resistance of thin Cr films / K. Schoder, L. Walsh // *J. Vac. Sci. Technol. A.*– 1991.– V.9, №3.– P. 577– 580.
  46. Русина Г.Г./ Колебательные состояния на поверхности Cu(100) с адслоями Ni / Г.Г. Русина, И.Ю. Складянева, Е.В. Чулков // *ФТТ.*- 2003.– Т.45, № 3.– С. 555–558.
  47. Стасюк З.В. Балістичний переніс заряду в ультратонких плівках міді / З.В. Стасюк, Р.І. Бігун // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2007.– Т.29, № 6.– С. 781–785.
  48. Бігун Р.І. Перенесення заряду в ультратонких плівках золота / Р.І. Бігун, З.В. Стасюк // *Металлофиз. новейшие технологии* – 2008.– Т.30, № 6.– С. 827–832.
  49. Бігун Р.І. Вплив субмоношарових сурфактантних підшарів германію на перенос заряду в тонких полікристалічних плівках золота / Р.І. Бігун // *ФХТТ.*– 2006.- Т. 7, № 3.– С. 446-449.
  50. Вплив сурфактантних підшарів германію на електропровідність свіжонанесених плівок срібла нанометрової товщини / Р.І. Бігун, А.Я. Пастирський, Б.Р. Пенюх [та ін.] // *ФХТТ.*– 2008.- Т. 9, № 2.– С. 353-356.
  51. Перенос заряду в тонких плівках сивнцю / М.М. Козак, Б.Л. Мельничук, Б.Р. Пенюх [та ін.] // *ФХТТ.*– 2008.- Т. 9, № 3.– С. 534-536.
  52. Warkusz F. Electron scattering at the grain boundaries and at the external surfaces in polycrystalline metal films / F. Warkusz // *Surface Science.*– 1988.– №200.– P.394 –402.
  53. Латышев А.В. Точное решение задачи о прохождении тока через границу раздела кристаллитов в металле / А.В. Латышев, А.А. Юшканов // *ФТТ.*– 2001.– №43(10).– С.1744 – 1750.
  54. Латышев А.В. Протекание тока через границу раздела кристаллитов при произвольном коэффициенте прохождения и зернограничного отражения / А.В. Латышев, А.А. Юшканов // *ФММ.*– 2007.– Т.103, №1.– С. 26–35.

55. Брагинский Л.С. Структурный резонанс прохождения электроном межкристаллической границы / Л.С. Брагинский, Д.А. Романов // ФТТ.– 1995.– №37(7).– С.2111 – 2126.
56. Mayadas F. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection on external surface / F. Mayadas, M. Shatzkes // Phys. Rev. B.– 1970.– №1(4). – P.1382–1389.
57. Дехтярук Л.В. Транспортні розмірні ефекти у двошарових полікристалічних плівках / Л.В. Дехтярук, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус // Успехи физ. мет.– 2007.– Т. 8.– С. 21 -64.
58. Pichard C.R. Thermoelectric power of thin polycrystalline metal films in effective mean free path model / C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser // J. Phys. F: Metal Phys.- 1980.– V.7, №9.– P. 2009-2014.
59. Tosser A.J. Thin polycrystalline metallic-film conductivity under the assumption of isotropic grain-boundary scattering / A.J. Tosser, C.R. Tellier, C.R. Pichard // J. Mater. Sci.– 1981.– V.16, №4.– P. 944-948.
60. Pichard C.R. Thickness dependence of the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline films in a three-dimensional conduction model / C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser // Phys. stat. sol. (a).– 1981.– V.65, №1.– P. 327-334.
61. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірного ефектів / Ю.М. Овчаренко, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко [та ін.] // УФЖ.– 1997.– Т.42, № 7.– С. 826–830.
62. Електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок Cr, Cu, Ni та Ti / І.Ю. Проценко, О.В. Шовкопляс, Ю.М. Овчаренко [та ін.] // ЖФД.– 1998.– Т.2, № 1.– С. 105–108.
63. Dubin V.M. Electrochemical aspects of new materials and technologies in microelectronics / V.M. Dubin // Microelectronic Engineering.- 2003.- V 70.- P.461-469.
64. Piezoresistance and electrical resistivity of Pd, Au and Cu films / S.U. Jen, C.C. Yu, C.H. Liu [et al.] // Thin Solid Films.– 2003.– №434.– P. 316–322.
65. Vancea J. Mean free path and effective density of conduction electrons in poly-

- crystalline metal films / J. Vancea, H. Hoffmann, K. Kastner // *Thin Solid Films*.- 1984.- V.121, №3.- P. 201-216.
66. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films / H.D. Lin, Y.P. Zhao, G. Ramanath [et al.] // *Thin Solid Films*.- 2001.- V.384, №3.- P. 151-156.
67. Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films / W. Zhang, S.N. Brongersma, T. Clarysse [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. B*.- 2004.- V.22, №4.- P. 1830-1833.
68. Conductivity and temperature coefficient of resistance of multilayer polycrystalline films / L. Dekhtyaruk, I. Protsenko, A. Chornous [et al.] // *Cryst. Res. Technol.*- 2006.- V.41, №4.- P. 388-399.
69. Лобода В.Б. Исследование размерных и температурных эффектов в тонких пленках переходных металлов / В.Б. Лобода, И.Е. Проценко // *УФЖ*.- 1985.- Т.30, № 3.- С. 435-440.
70. Опанасюк Н.М. Розмірно-кінетичні явища в тонких плівках хрому, міді та кобальту з низькою концентрацією дефектів кристалічної будови: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / Н.М. Опанасюк.- Суми: СумДУ, 1999.- 20с.
71. Білоус О.А. Внутрішній розмірний ефект в електрофізичних властивостях металевих матеріалів з різним ступенем дисперсності: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / О.А. Білоус.- Суми: СумДУ, 2001.- 17 с.
72. Особенности электропроводности поликристаллических пленок никеля / Н.М. Белявский, В.А. Кулешов, Э.И. Точицкий [и др.] // *Поверхность: Физика, химия, механика*.- 1984.- №5.- С. 81-86.
73. Лобода В.Б. Исследование электрических свойств тонких пленок никеля / В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин // *Металлофизика*.- 1983.- Т.5, №5.- С. 69-75.
74. Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal / W. Zhang, S.N. Brongersma, O. Richard // *Microelectronic Engineering* .- 2004.-

V. 76.– P.146–152.

75. Электропроводность тонких пленок ванадия и никеля / И.М. Дума, К.Н. Лах, Б.Л. Мельничук [и др.] // Металлофизика.- 1993.- Т.15, №1.- С.60-64.
76. Размерная и температурная зависимости электросопротивления пленок кобальта в области промежуточных температур / И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамомя [и др.] // УФЖ.- 1984.- Т 29, №6.- С. 920-925.
77. Білоус О.А. Розмірно-кінетичні ефекти у полікристалічних металевих плівках Cu та Ni / О.А. Білоус, Л.В. Дехтярук, А.М. Черноус // Металофиз. новейшие технологии.– 2001.– Т.23, №1.– С. 43-50.
78. Уивер К. Диффузия в металлических пленках / К. Уивер. [Под ред. М.Х. Франкомба и Р.У. Гофмана].– Москва: Мир, 1973.– С. 334–388 (Физика тонких пленок, Т.6).
79. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ.- Москва: Машиностроение, 1991.- 447 с.
80. Волкова Р.П. Резистометрический метод исследования низкотемпературной зернограничной диффузии в двухслойных поликристаллических пленках / Р.П. Волкова, Л.С. Палатник, А.Т. Пугачев // ФТТ.– 1982.– Т.24, №4.– С. 1161–1165.
81. Волкова Р.П. Исследование низкотемпературной зернограничной диффузии серебра в пленках палладия / Р.П. Волкова, Ю.А. Волков // Металлофиз. новейшие технологии.– 2003.– Т.25, № 2.– С. 227–234.
82. Взаимодиффузия с реакцией в системе двух контактирующих плёнок / С.И. Сидоренко, А.А. Березовский, Л.П. Максимович [и др.] // Металлофиз. и новейшие технологии.- 1998.- Т.20, № 11.- С. 24-28.
83. Шпетний І.О.Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co і Ni при фазоутворенні та взаємній дифузії: автореф. дис на здобуття наук.ступеня канд. фіз.-мат. наук спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / І.О. Шпетний.- Суми: СумДУ, 2004.- 18 с.
84. Волошко С.М. Низкотемпературная взаимная диффузия в тонкопленочной

- системе Cu/Ni/Au / С.М. Волошко, Н.Н. Макеева, С.И. Сидоренко // *Металлофізика*.- 1993.- Т.15, № 8.- С. 61-70.
85. Температурні та розмірні ефекти в електрофізичних властивостях двошарових плівок на основі Ni і V / Т.М. Гричановська, І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус [та ін.] // *Металлофіз. и новейшие технологии*.- 2006.- Т.28, № 2.- С. 267-279.
86. Миронов В.В. Зернограничная диффузия Ni в поликристаллическом Co / В.В. Миронов, А.В. Покоев, В.Ф. Мазанко // *Металлофіз. и новейшие технологии*.- 1998.- Т. 20, № 7.- С. 18-21.
87. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів / В.В. Бібик, Т.М. Гричановська, М. Маршалек [та ін.] // *Металлофіз. новейшие технологии*.- 2006.- Т. 28, № 6.– С. 707-715.
88. Дивинский С.В. Зернограничная диффузия и сегрегация в спеченных нанокристаллических материалах с иерархической структурой / С.В. Дивинский, С.М. Захаров, О.А. Шматко // *Успехи физики металлов*.- 2006.- Т.7, №1.-С. 1-39.
89. Фазоутворення та структурні зміни в двошарових плівкових системах Ti/Co і Ni/(Ti, V, Co, Cr) у процесі ізохронного відпалу / І.Ю. Проценко, В.В. Токмань, А.М. Чорноус [та ін.] // *Металлофіз. новейшие технологии*.– 2003.– Т.25, №3.– С. 319-331.
90. Маршалек М. Структурно-фазовое состояние двухслойных пленок Co/Cu и Co/Cr / М. Маршалек, С.И. Проценко, А.Н. Чорноус // *Тонкие пленки: сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*.- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003.- С-205-208.
91. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок сплаву Ni – Cu в температурному інтервалі 300-700 К / В.Б. Лобода, С.М. Пирогова, С. І. Проценко // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка*.– 2001.– №3(24)-4(25).– С. 74–83.

92. Скороход В.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / В.В. Скороход, І.В. Уваров, І.В. Рагуля.– Київ: Академперіодика, 2001.– 180 с.
93. Ордодворец Л.В. Электродфізические свойства двухслойных пленок Cu/Cr в условиях взаимной диффузии атомов / Л.В. Ордодворец, С.И. Проценко, А.И. Салтыкова // Металлофіз. новейшие технологии.- 1999.- Т.21, №8.- С. 71-74.
94. Chornous A. Electrophysical properties of double-layer nickel-base and vanadium-base filmst within the intermediate temperature range / A. Chornous, I. Protsenko, I. Shpetnyi// Cryst. Res. Technol.- 2004.- V. 39, №7.- P. 602-610.
95. Степаненко А.О. Вплив температурної обробки на електродфізичні властивості та фазовий склад двошарових плівок на основі титану і алюмінію або нікелю / А.О. Степаненко, Т.М. Гричановська, А.М. Черноус// Металлофіз. новейшие технологии.– 2007.– Т.29, №9.– С. 1221-1229.
96. Степаненко А.О. Вплив температурної обробки на фазовий склад багатшарових плівкових систем на основі Ti та Al, отриманих магнетронним методом / А.О. Степаненко, Л.В. Дехтярук, А.М. Черноус // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.– 2008.– №2.– С.124–128.
97. Афонин Н.Н. Анализ сегрегации примесей замещения на межфазной границе диоксид кремния–кремний / Н.Н. Афонин // Конденсированные среды и межфазные границы.– 1999.– Т.1, №3.– С. 241-244.
98. Фролов Г.И. Пленочные носители для устройств памяти со сверхплотной магнитной записью / Г.И. Фролов // ЖТФ.- 2001.- Т.71, №12.-С. 50-57.
99. Magnetism of Co nanocluster films / Y. Qiang, R.F. Sabiryanov, S.S. Jaswal [et al.] // Phys. Rev.B.- 2002, 66.064404.
100. Ordering of free-standing Co nanoparticles / G. Leo, Y. Chushkin, S. Luby [et al.] // Materials Science and Engineering.- 2003.- V. 23.- P. 949-952.
101. GISAXS studies of self-assembling of colloidal Co magnetic nanoparticles / Y. Chushkin, L. Chitu, Y. Halahovets [et al.] // Materials Science and Engineering.- 2006.- V. 26.- P. 1136-1140.

102. Синтез и исследование магнитных характеристик нанокристаллических пленок кобальта / Б.А. Беляев, А.В. Изотов, С.Я. Кипарисов [и др.] // ФТТ.– 2008.– Т.50, №4.– С. 650-656.
103. Zhang W.-B. First-principles studies of the oxygen adsorption on unreconstructed and reconstructed Ni(110) surfaces / W.-B. Zhang, B.-Y. Tang // Surface Science.– 2009.– V.603.– P.1002–1009.
104. Electroless deposition and electrical resistivity of sub-100 nm Cu on SAMs: State of the art / E. Glickman, A. Inberg, N. Fishelson [et al.] // Microelectronic Engineering.- 2007.- V. 84.– P.2466–2470.
105. Иванов В.Е. Визуализация неоднородных магнитных полей при помощи аморфных пленок гадолиний-кобальт / В.Е. Иванов // ФММ.- 2008.- Т.105, №5.- С. 485–491.
106. Косицын С.В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля / С.В. Косицын, И.И. Косицына // Успехи физ. мет.– 2008.– Т. 9.– С. 195-258.
107. Грабчиков С.С. Влияние термической обработки на намагниченность насыщения и микроструктуру многослойных пленок Co/Zr / С.С. Грабчиков // ФММ.– 2007.– Т.103, №5.– С. 480–487.
108. Preparation, characterization and magneto-optical investigations of electrodeposited Co/Au films / P. Prodhomme, F. Maroun, R. Cortes [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – V.315. – P.26-38.
109. Effect of thermal annealing on nanoimprinted Cu–Ni alloys using molecular dynamics simulation / T.-H. Fang, C.-D. Wub, W.-J. Chang [et al.] // Applied Surface Science.– 2009.– V.255.– P.6043–6047.
110. Interface dependent magnetic moments in Cu/Co,Ni/Cu/Si(001) epitaxial structures / C.A.F. Vaz, G. Lauhoff, J.A.C. Bland [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – V.313. – P.89-97.
111. Renken V. Quantum-well states and spin polarization in thin Ni films on Cu(001) / V. Renken, D.H. Yu, M. Donath // Surface Science.– 2007.– V.601.– P.5770–5774.
112. Ляпина О.В. До питання про вплив складу конденсованих плівок сполук на



- основі міді на характер електродних процесів / О.В. Ляпина, Р.А. Подолян // ФХТТ.– 2008.- Т. 4, № 3.– С. 604-608.
113. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков [и др.] // Успехи физ. наук.– 2009.- Т. 179, № 1.– С. 35-64.
114. Структура, свойства и получение твёрдых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами / В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков [и др]. // Успехи физики металлов.- 2007.- Т.8, №3.- С.171-246.
115. Природа аномальной температурной зависимости электросопротивления сплава  $Fe_{0,5}Co_{0,5}$  / С.П. Репецкий, В.А. Татаренко, И.Г. Вышиваная [и др.] // Металлофиз. новейшие технологии.- 2007.- Т.29, № 6.-С. 787-804.
116. Слабая температурная зависимость электросопротивления узкозонного сплава  $Fe_{1-x}Co_x$  / С.П. Репецкий, В.А. Татаренко, И.Н. Мельник // Металлофиз. новейшие технологии.- 2008.- Т.30, № 5.- С. 605-618.
117. Memory effect and spin-glass-like in Co-Ag granular films / J. Du, B. Zhang, R.K. Zheng [et al.] // Phys.Rev. B.– 2007.– V.75.– P. 014415-014422.
118. Jenga H.-T. Electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in Fe–Co–Ni binary alloy monolayers on Cu(001) / H.-T. Jenga, D.-S. Wang // J. Magn. Mater. – 2007. – V.317. – P.46-52.
119. Schummacher D. The influence of deposition temperature on the electrical resistance of thin Cu films / D. Schummacher, D. Stark // Surface science.– 1987.– V. 189, №1-3.– P. 1103-1110.
120. Физико-химические свойства элементов [Справочник] / Под ред. Г.В. Самсонова.– Киев: Наук. думка.– 1965.– 807 с.
121. Loboda V.B. Scandium thin films structure and electrical resistance. (1). Study on films obtained in a vacuum of  $10^{-5}$  up to  $10^{-6}$  Torr / V.B. Loboda, I.E. Protzenko A.V. Yaremenko // Crystall und Technik.– 1980.– V.15, №1.– P. 43-53.

122. Забіла Є.О. Методика вивчення тензорезистивних властивостей плівок Cr при відносно малих і великих деформаціях / О.Є. Забіла, І.Ю. Проценко // УФЖ.- 2005.- Т.50,№7.- С.729-736.
123. Проценко І.Ю. Прилади та методи досліджень плівкових матеріалів / Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. - Суми: СумДУ, 2007.- 264 с.
124. Горелик С.С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов /С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков.- Москва: ГНТИ, 1963.- 126 с.
125. Ласюченко О.Б. Эффект тензочувливості у плівкових конденсатах на основі Cu, Cr і Sc: автореф. дис. на здобуття наук.ступеня канд. фіз.-мат. наук спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / О.Б. Ласюченко.- Суми: СумДУ, 2001.- 19 с.
126. Білоус О.А. Вплив товщини конденсатів Ni, Cu та Mo на структурні характеристики / О.А. Білоус, В.В. Токмань, А.М. Черноус // Тонкие пленки: сборник докладов 13-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике».- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001.- С. 177 – 181.
127. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ / В.Т. Черепин. – Киев: Наукова думка, 1992. – 332 с.
128. Birdi K.S. Scanning probe microscopes (Applications in Science and Technology) / K.S. Birdi.– CRC Press: LLS, 2003.- 310 p.
129. Atomic force microscope / Scanning tunneling microscope/ Edit by S.H. Cohen, M.L. Lightbody.- Kluwer Academic Publishers, 2002.- 219 p.
130. Козаченко В.П. Изучение морфологии и фрактальный анализ начальных стадий роста вакуумных покрытий ПТФЭ / В.П. Козаченко, О.С. Кисилевский, А.И. Егоров // Поверхность.– 2003.- №2.– С. 83-87.
131. Шугуров А.Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Оскомов // ФТТ.- 2008.- Т.50, Вып. 6.- С.1007-1012.

132. Влияние неравновесной структуры меди на электрофизические свойства системы металл-полимер-металл / Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов [и др.] // ФММ.– 2002.– Т.94, №6.– С. 26-33.
133. Relationship between the adhesion force and loading rate measured by SFM / J. Grybos, M. Lekka, J. Lekki [et al.] // Annual Report.– 2001.- №1901.– P. 68.
134. Marszalek M. Quantitative Analysis of AFM Data in Materials Science: Case Study of Pb and In Surfaces / M. Marszalek // Science, Technology and Education of Microscopy: an Overview. – 2006.– V.1– P. 52–59.
135. Butt H.-J. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications / H.-J. Butt, B. Capella, M. Kappl // Surface Science Reports.– 2005.- V. 59.- P. 1-152.
136. High energy ion irradiation induced surface roughening in Ag and Cu films / A. Crespo-Soce, M. Munoz, J-C. Greand-Wong [et al.] // Applied Surface Science.- 2003.- V. 206.- P. 178-186.
137. Thermal spikes in Ag/Fe and Cu/Fe ion beam mixing / A. Crespo-Soce, M. Munoz, J-C. Greand-Wong [et al.] // Materials Science and Engineering.- 2003.- V. 100.– P. 297-303.
138. Purwoni J.M. Electron scattering at single crystal Cu surfaces / J.M. Purwoni, D. Gall // Thin Solid Films.- 2007.- V. 516.- P. 465-469.
139. Проценко С.І. Вплив температурної і деформаційної залежності параметрів електроперенесення на електрофізичні властивості багат шарових плівок на основі Cr, Cu і Sc (Co): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / С.І. Проценко.- Харків: ХНУ ім. Каразіна, 2004.– 21 с.
140. Исследование фазовых превращений в тонких пленках кобальта / И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамоня [и др.] // Металлы.– 1985.– № 2.– С. 171–174.
141. Thermally induced structural transformation in Co films for giant magnetoresistance spin valves / M. Jergel, I. Cheshko, Y. Halahovets [et al.] // Book of Abstracts of XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography.– Osaka, 2008.– P. 12.11.34.

142. Соломаха В.А. Електрофізичні властивості плівок міді в умовах хімічної взаємодії з газами залишкової атмосфери / В.А. Соломаха, А.О. Степаненко, А.М. Черноус // ФХТТ.-2004.- Т5, №3,- С. 455-460.
143. Гладких Н.Т., Крышталь А.П. Изменение параметра решетки в островковых вакуумных конденсатах Cu, Ag, Au // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.-1998.-№2-3.-С. 57-66.
144. Гладких М.Т. Изменение параметра решетки в малых частицах Al, Cu и Ni при магнетронном напылении / М.Т. Гладких, А.П. Крышталь // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.- 1999.- №2.- С. 104-106.
145. Штапенко Э.Ф. Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина // Металлофиз. новейшие технологии.- 2007.- Т.29, №8.- С. 1113-1118.
146. Лобода В.Б. Исследование электрических свойств тонких пленок никеля / В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин // Металлофизика.- 1983.- Т.5, №5.- С. 69-75.
147. Michailov E. Effects of substrate temperature and ion irradiation on the formation and structure of Co films on NaCl(100)<sup>+</sup> / E. Michailov, N. Georgiev, D. Dobrev // Vacuum.- 1998.- V.51, № 2.- P. 205-209.
148. Фазовая диаграмма ГЦК→ГП-перехода в малых частицах кобальта / А.И. Кузьменко, Т.А. Прокофьева, И.Е. Проценко [и др.] // Известия АН СССР. Серия физическая.- 1986.- Т.50, №8.- С. 1590-1592.
149. Фролов Г.И. Влияние температуры на структурные превращения в нанокристаллических пленках кобальта / Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, В.К. Мальцев // ФТТ.- 2000.- Т.42, №2.-С. 326-328.
150. Закономерности  $\beta \rightarrow \alpha$  полиморфного превращения в кобальте при возрастании скорости охлаждения / Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливец, В.Г. Ульянова [и др.] // ФММ.- 2002.- Т93, №6.- С. 58-64.

151. Влияние размера зерна на кинетику полиморфного перехода и прочность кобальта / Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливец, И.Л. Яковлев и др. // ФММ.–2002.– Т.93, №6.–С.65–69.
152. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок сплаву  $\text{Co}_{0,5}\text{-Ni}_{0,5}$  / В.Б. Лобода, В.О. Кравченко, А.І. Салтикова // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.– 2005.– №8(80).– С. 153 – 159.
153. Гавриленко И.С. Зависимость параметров решетки и вероятность дефектов упаковки от концентрации Ni в сплавах Co-Ni / И.С. Гавриленко, О.П. Грищенко, В.А. Лободюк // Металлофиз. новейшие технологии.– 2001.– Т. 23, № 5. – С. 681 – 689.
154. Structure and electrophysical properties of Ni-Co alloy films within 300-1300 K temperature range / V.A. Kravchenco, V.B. Loboda, I. Yu. Protsenko [et al.] // Functional Materials.- 1999.- V.6, № 5.- P. 892-895.
155. Исследование твердофазных реакций в пленочной системе  $\text{Ti}(200\text{нм})/\text{Cu}(20\text{нм})/\text{Ti}(10\text{нм})/\text{SiO}_2(370\text{нм})$  на кремнии / С.І. Сидоренко, Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова [и др.] // Тонкие пленки: сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике».- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003.– С.124–126.
156. Chemical stability of Ta diffusion barrier between Cu and Si / T. Laurila, K. Zeng, J.K. Kivilahti [et al.] // Thin Solid Films.- 2000.- V. 373.- P. 64–67.
157. Behaviour of copper atoms in annealed  $\text{Cu}/\text{SiO}_x/\text{Si}$  systems / N. Benouattas, A. Mosser, D. Raiser [et al.] // J. Appl. Surf. Sci.- 2000.- V. 153.- P. 79–84.
158. Lee Y.-J. Co-sputter deposited Ta-Si diffusion barrier between Si and Cu: the effects of Si content on the barrier property / Y.-J. Lee, B.S. Suh, C.-O. Park. // Thin Solid Films.- 1999.- V. 357.- P. 237–241.
159. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Формирование эпитаксиальных пленок силицидов переходных металлов на кремнии / Ю.Н. Макогон, С.И. Сидоренко // Технологии получения и оборудование: сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике».- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003.- С. 144 – 123.

160. Структурно-концентраційні неоднорідності при формуванні силіцидних фаз в плівковій системі Ti(5 нм)/Ni(24 нм)/ Si<sub>(001)</sub> / С.М. Волошко, Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко [та ін.] // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2007.– Т.29, №10.– С. 1361 – 1368.
161. Вплив Pt на підвищення термостійкості нанорозмірних плівок силіциду NiSi на монокристалічному кремнії / Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, О.П. Павлова [та ін.] // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2008.– Т.30, №4.– С. 507 – 514.
162. Влияние толщины слоя оксида SiO<sub>x</sub> на формирование эпитаксиального CoSiO<sub>2</sub> в пленках системы Co-Ti- SiO<sub>x</sub>-Si / Ю.Н. Макогон, С.М. Волошко, Е.П. Павлова [и др.] // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2001.– Т.23, № 11.– С. 1455-1464.
163. Исаков М.Г. Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред / М.Г. Исаков, В.А. Карпельев // *ФТТ.*– 2001.– Т.43, Вып.3.– С.563-568.
164. Влияние одновременного действия электрического тока и пластической деформации сжатием на миграцию атомов в меди и никеле / В.Ф. Мазанко, Д.В. Миронов, Д.С. Герцкрикен [и др.] // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2007.– Т.29, №4.– С. 483-494.
165. Дифузійні процеси та інтерфейсне розсіювання електронів в багатошарових металевих плівках (огляд) / І.М. Пазуха, С.І. Проценко, І.Ю. Проценко [та ін.] // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.*– 2006, № 9(93).– С.7-37.
166. Васильев М.А. Определение параметров диффузии Ti в Al: тонкопленочная система Ti/Al / М.А. Васильев, Г.И. Прокопенко, А.А. Ткачук // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 2002.– Т.24, №1.– С. 53 – 60.
167. Миронов Д.Н. Диффузия <sup>63</sup>Ni в поликристаллическом Co / Д.Н. Миронов, А.В. Покоев, А.Ф. Мазанко // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 1998.– Т. 20, № 5.– С. 41 – 44.

168. Миронов Д.Н. Зернограничная диффузия  $^{63}\text{Ni}$  в поликристаллическом Co / Д.Н. Миронов, А.В. Покоев, А.Ф. Мазанко // *Металлофиз. новейшие технологии.*– 1998.– Т. 20, № 7.– С. 18 – 21.
169. Киприч В.И. Концентрационные профили при осаждении пленок из низкоэнергетического ионного пучка / В.И. Киприч, Г.В. Корнич, А.И. Бажин // *Изв. вузов. Физика.*– 2007.– № 8.– С. 27 – 34.
170. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов [и др.] // *ЖТФ.*– 2004.– Т.74, Вып 3.– С. 24–27.
171. Singh. S. Structure and morphology of Cu/Ni .Im grown by electrodeposition method: A study of neutron re.ectivity and AFM / S. Singh, S.l Basu, S.K. Ghosh // *Applied Surface Science.*– 2009.- V. 255.- P. 5910-5916.
172. Електрон-фононна взаємодія у конденсатах міді / О.А. Білоус, В.С. Кшнякін, В.О. Черкаська [та ін.] // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.*– 1999, № 2.- С.22-25.
173. Vand V. Theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum / V. Vand // *Pros. Phys. Soc.*– 1943.– № 55.– P. 222 – 246.
174. Experimental test of a three–dimensional model for electrophysical properties of metal films / A.M. Chornous, N.M. Opanasyuk, A.D. Pogrebnyak [et al]. // *Jpn. J. Appl. Phys.*– 2000.– V.39, №12B.– L1320–L1323.
175. Білоус О.А. Розмірні ефекти у термічному коефіцієнті опору та коефіцієнті розсіювання електронів на межі зерен в тонких металевих плівках О.А. Білоус, Л.В. Дехтярук, С.І. Проценко [та ін.] // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.*– 2001.– №3(24)-4(25).– С.67–73.
176. Влияние сильных электронных корреляций на концентрационную зависимость электросопротивления сплавов Fe-Co / С.П. Репецкий, В.А. Татаренко, И.Н. Мельник [и др.] // *Металлофиз. новейшие технологии.* –2008, Т.30, № 6, С. 771-779.

177. Ухлинов Г.А. Электропроводимость поликристаллических образцов металлов с формразмерной текстурой / Г.А. Ухлинов, З.Я. Косаковская // ФММ.-1983.- Т.53, №1.- С. 61-64.
178. Волков Ю.А. Исследование температурно-зависимой части удельного электросопротивления в мелкодисперсных пленках Pd / Ю.А. Волков, Р.П. Волкова. // ФТТ.- 1995.- Т 37, №12.- С. 3687-3693.
179. О взаимосвязи электросопротивления поликристаллических пленок олова с их структурными характеристиками / Б.И. Белевцев, Ю.Ф.Комник, В.Е. Копина [и др.] // ФНТ. – 1980. – Т.6, №6. – С.754 – 764.
180. Conductivity and the temperature coefficient of resistance of two-layer polycrystalline films / L.V. Dekhtyaruk, S.I. Protchenko., A.M. Chornous [et al.]. // Ukr. J. Phys. – 2004. – V.49, №6. – P.587-597.
181. Дехтярук Л.В. Температурний коефіцієнт опору двошарової металеві полікристалічної плівки / Л.В. Дехтярук, С.І. Проценко, А.М. Черноус // Матеріали VIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок». – Івано-Франківськ, 2001. – С. 256.
182. Проценко С.І. Температурні ефекти в термічному коефіцієнті опору багатошарових плівкових систем / С.І. Проценко, А.М. Черноус // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2003. - №10. – С.43-51.
183. Проценко С.І. Внесок температурних ефектів у термічний коефіцієнт опору багатошарових плівкових систем / С.І. Проценко, О.В. Синашенко, А.М. Черноус // Металлофиз. новейшие технологии.– 2005.– Т.27, №12.– С. 1621–1633.
184. Косевич В.М., Иевлев В.И., Палатник Л.С. и др. Структура межкристаллитных и межфазных границ.– Москва: Металлургия, 1980.– 81с.
185. Фазоутворення та дифузійні процеси у плівковій системі на основі Ni та Fe / В.В. Бібик, С.І. Проценко, А.І. Салтикова [та ін.] // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.– 2002.– № 5–6.– С. 66–71.
186. Волошко С.М. Исследование взаимной диффузии в тонкопленочной системе Cr/Cu/Ni/Au методом оже–спектроскопии / С.М. Волошко, С.И. Сидо-



- ренко, И.Н. Макеева // Металлофиз. новейшие технологии.– 1994.– Т.16, №10.– С. 61–67.
187. Твердофазные диффузионные взаимодействия в многослойной тонкопленочной системе Cr/Cu/Ni при лазерном импульсном нагреве / М.М. Нищенко, М.А. Васильев, С.И. Сидоренко [и др.] // Металлофиз. новейшие технологии.– 2001.– Т.23, №7.– С.983–996.
188. Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer chromium-copper-nickel-gold thin films / M.I. Danylenko, M. Watanabe, C. Li [et al.] // Thin Solid Films.- 2003.- V. 444.– P.75–84.
189. Авдеев В.М. Особенности оже-исследований ультратонких периодических металлических пленочных структур / В.М. Авдеев, М.А. Васильев, Е.А. Погорелов //Металлофиз. новейшие технологии.– 2006.- Т. 28, №2.- С. 193-200.