

Министерство образования и науки Украины
Сумский государственный педагогический университет
им. А.С. Макаренко

На правах рукописи

Хурсенко Светлана Николаевна

УДК 539.216:544.003.26

**СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРО- И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Лобода Валерий Борисович,
кандидат физико-математических
наук, доцент

Сумы-2007

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Список условных обозначений.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1	
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	
1.1. Физические свойства Ni, Cu и их сплавов в массивном состоянии.....	12
1.2. Фазовый состав и кристаллическая структура пленок Ni, Cu и сплавов на их основе.....	17
1.3. Электрофизические свойства пленок Ni, Cu и их сплавов.....	24
1.4. Расчет параметров электропереноса в рамках теоретических моделей размерных эффектов.....	31
1.5. Отжиг дефектов.....	34
1.6. Особенности магнитного состояния тонких пленок.....	36
Выводы к Разделу 1.....	39
РАЗДЕЛ 2	
МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	
2.1. Получение образцов пленочных сплавов Ni-Cu.....	41
2.2. Методика исследования электропроводности тонких пленок сплава Ni-Cu.....	52
2.3. Методика исследования фазового состава и кристаллической структуры пленочных образцов.....	55
2.4. Методика исследования элементного состава пленочных образцов.....	56
2.4.1. Метод рентгеноспектрального микроанализа.....	56
2.4.2. Метод вторично-ионной масс-спектрометрии.....	60
2.5. Методика исследования магнитосопротивления пленочных образцов.....	63

Выводы к Разделу 2.....	68
РАЗДЕЛ 3	
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОЧНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cu.....	69
3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура пленок сплава Ni-Cu.....	69
3.2. Влияние температуры подложки на кристаллическую структуру пленок сплава Ni-Cu.....	80
3.3. Исследование элементного состава пленочных сплавов Ni-Cu.....	85
Выводы к Разделу 3.....	93
РАЗДЕЛ 4	
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК СПЛАВА Ni-Cu.....	95
4.1. Термостабилизация электрических свойств.....	95
4.2. Влияние температуры на проводимость и ТКС термостабилизированных пленок.....	107
4.3. Размерные и концентрационные эффекты в электропроводности и ТКС.....	111
4.3.1. Экспериментальные результаты.....	111
4.3.2. Оценка параметров электропереноса.....	113
4.3.3. Прогнозирование теоретических значений ТКС сплавов.....	121
4.4. Результаты исследования гальваномагнитных свойств.....	124
4.4.1. Магнитосопротивление пленок Ni.....	124
4.4.2. Магнитосопротивление пленок сплавов Ni-Cu.....	129
Выводы к Разделу 4.....	139
ВЫВОДЫ.....	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	144

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a, a_0 – параметр кристаллической решетки пленки и массивных образцов
 C_{Cu} – процентная концентрация компоненты сплава
 d – толщина пленки
 E_m – энергия активации залечивания дефектов
 E_a – энергия активации проводимости
 $F_0(E)$ – функция распределения дефектов
 hkl – индексы Миллера
 H, B – напряженность, индукция магнитного поля
 H_c – коэрцитивная сила
 L – средний размер кристаллитов
 R, ρ, ρ_0 – электросопротивление, удельное электросопротивление образцов в пленочном и массивном состоянии
 R_0 – электросопротивление пленки при $H = 0$
 $\Delta\rho/\rho_0, \Delta R/R_0$ – величина магнитосопротивления
 T – температура, К
 T_n – температура подложки
 ГЦК – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка
 МС – магнитосопротивление
 РЭ – размерный эффект
 TKO, β, β_0 – термический коэффициент сопротивления пленки и массивных образцов
 Θ_C, Θ_{0C} – температура Кюри пленки и массивных образцов
 Θ_D, Θ_{0D} – температура Дебая пленки и массивных образцов
 λ – средняя длина свободного пробега носителей заряда
 ω – скорость конденсации

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Углубленное изучение физических свойств тонких металлических пленок (см., напр., [1-14]) стимулировано как возможностью получения важной информации, необходимой для решения отдельных фундаментальных проблем физики твердого тела и физики поверхности, так и широкими перспективами практического использования нанокристаллических пленочных систем. Значительный прогресс в микро- и оптоэлектронике, спинтронике, оптике, технике сверхвысоких частот и других отраслях современной техники, преобразивший информационный мир за короткое время, непосредственно связан с развитием тонкопленочных технологий [15-25].

Наряду с созданием пленок из чистых металлов актуальными и перспективными являются разработки в области нанесения сплавов (см., напр., [26-29]). В подавляющем большинстве случаев сплавы отличаются от чистых металлов улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками. В то же время проблема получения пленочных сплавов, как в научном, так и в техническом отношении решена далеко не полностью.

Имеющиеся в периодической литературе данные об особенностях технологии нанесения, механических и защитных свойствах, а также вопросы теории испарения сплавов в вакууме (см., напр., [8, 26, 27, 30, 31]), как правило, бессистемны и носят фрагментарный характер, отображая лишь частные закономерности тех или иных свойств пленочных сплавов. Постоянно увеличивающийся поток научной и технической информации в данной области определяет необходимость систематизации и разработки единых принципов подхода к решению научных и технологических задач при разработке новых пленочных сплавов.

Особенностью пленочных сплавов на основе меди является эффективное и успешное их использование в качестве заменителей дорогих металлов

(золото, платина и др.) в изделиях электронной техники и микроэлектроники (создание токопроводящих дорожек, низкоомных резисторов и т.д.). С другой стороны, пленочные сплавы на основе ферромагнитных металлов (Ni, Fe, Co) обладают рядом особенностей, не свойственных массивным магнетикам. Параметры микроприборов в значительной степени определяются электрофизическими свойствами пленок, которые, в свою очередь, зависят от ряда технологических (давление и состав газов остаточной атмосферы, скорость конденсации, температура подложки и т.д.) и физических (действие размерных эффектов, особенности структурно-фазового состояния, количество и особенности дефектов кристаллической структуры и т.д.) факторов. Таким образом, проведение комплексных экспериментальных исследований поведения электрофизических свойств пленочных медно-никелевых сплавов в условиях изменения толщины, температуры, структурно-фазового состояния, элементного состава и условий получения является актуальным как с научной, так и с практической точки зрения.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Исследование проводилось частично в рамках госбюджетной темы № 0104U000637 «Структура та фізичні властивості плівкових матеріалів з гігантським магнітоопором» Министерства образования и науки Украины.

Цель и задачи исследования. Целью работы является установление общих закономерностей концентрационных, температурных и размерных эффектов в электро- и магниторезистивных свойствах тонких пленок сплавов Ni-Cu и выяснение влияния на удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления (ТКС), магнитосопротивление (МС) элементного состава и структурно-фазового состояния пленочных образцов.

В соответствии с этим в работе необходимо было решить следующие научные задачи:

- установление закономерностей в температурных зависимостях удельного сопротивления и ТКС для пленок сплава Ni-Cu с различной концентрацией компонент;
- исследование структурных характеристик, фазового и элементного состава свежеконденсированных и термостабилизированных пленочных сплавов в широком интервале толщин и концентраций;
- установление особенностей взаимосвязи структурно-фазового состояния пленочных сплавов и их электрофизических свойств;
- исследование влияния соотношения концентрации компонент и толщины пленок на величину удельного сопротивления и ТКС; проведение оценки параметров электропереноса;
- исследование поведения магнитных свойств (МС, величина коэрцитивной силы и температура Кюри) пленочных сплавов Ni-Cu в рамках концентрационных и температурных эффектов.

Объект исследования – концентрационные, размерные и температурные эффекты в электрофизических и магниторезистивных свойствах пленочных нанокристаллических сплавов.

Предмет исследования – электрофизические (удельное сопротивление и ТКС), гальваномагнитные (МС) и магнитные (точка Кюри и величина коэрцитивной силы) свойства пленочных сплавов Ni-Cu в интервале толщин $d = (1-200)$ нм с концентрацией компонент $0 < C_{Cu} < 100$ ат.% в интервале температур (100-700) К.

Для реализации поставленных задач использовались следующие **методы получения и экспериментального исследования образцов**: вакуумная конденсация чистых металлов термическим и электронно-лучевым способами из двух независимых источников; метод резистометрии в условиях влияния внешних температурных и магнитных полей; электронная микроскопия и электронография; рентгеноспектральный микроанализ; вторично-ионная масс-спектрометрия.

Научная новизна полученных результатов. Проведенное в диссертационной работе комплексное исследование кристаллической структуры, фазового и элементного состава, электро- и магниторезистивных свойств позволило установить следующие закономерности:

1. В плане дальнейшего развития представлений о структурно-фазовом состоянии пленочных систем изучены процессы формирования фазового состава и кристаллической структуры пленочных сплавов на основе Ni и Cu толщиной до 200 нм в интервале соотношения концентраций компонент $0 < C_{Cu} < 100$ ат.% и установлено:
 - пленочный ГЦК-сплав Ni-Cu образуется непосредственно на подложке при одновременной конденсации компонент во всем интервале толщин; значения параметра решетки в термостабилизированных пленках изменяется согласно с правилом Вегарда от 0,353 нм до 0,362 нм;
 - показано, что в островковых пленках сплавов Ni-Cu (средний размер островков (1,5-2) нм) с эффективной толщиной $d < 10$ нм, полученных на аморфных подложках при температуре $T = 300$ К, отжиг при 700 К приводит к коагуляции отдельных островков и увеличению их средних размеров до 20 нм в зависимости от эффективной толщины и состава.
2. Установлены особенности взаимосвязи электрофизических свойств сплавов Ni-Cu со структурой пленок и их элементным составом:
 - впервые показано, что для островковых пленок сплава Ni-Cu с эффективной толщиной $d \approx 1$ нм наблюдается отрицательный ТКС и величина энергии активации проводимости составляет $E_a = (0,086-0,105)$ эВ;
 - установлено, что в структурно-сплошных пленках Ni-Cu в процессе термостабилизирующего отжига до 700 К при $C_{Ni} > 60$ ат.% зависимость $\rho(T) \sim T^2$, а при $C_{Ni} < 45$ ат.% зависимость $\rho(T) \sim T$;
 - предложено соотношение для теоретического расчета ТКС пленочного сплава и проведена его апробация для сплавов Ni-Cu; показано, что

расхождение между расчетными и экспериментальными результатами составляет величину до 25 %, что позволяет говорить о возможности применения данного соотношения для оценки величины ТКС пленочных сплавов;

- впервые установлены границы применения метода определения точки Кюри по экстремуму температурных зависимостей ТКС; показано, что при $C_{Cu} < 10$ ат.% на зависимости $\beta(T)$ наблюдается максимум, соответствующий точке Кюри; увеличение концентрации меди в сплаве приводит к «размытию» указанного максимума.

3. Установлено влияние условий получения, термомагнитной обработки и элементного состава на магнитные свойства (МС и величина коэрцитивной силы) сплавов Ni-Cu:

- показано, что для всех пленок с $C_{Cu} < 35$ ат.% при комнатной температуре наблюдается гистерезис МС;
- впервые показано, что приложение внешнего магнитного поля во время термостабилизации образцов приводит к более четкому проявлению гистерезиса МС, протеканию процесса перемагничивания в очень узком интервале напряженности внешнего магнитного поля и увеличению значений МС.

Практическое значение полученных результатов. Фундаментальное значение полученных в работе результатов состоит в дальнейшем развитии представлений о влиянии структурно-фазового состояния, элементного состава и условий конденсации на электрофизические свойства металлопленочных материалов микроэлектроники. Теоретическое соотношение для ТКС, предложенное в работе, может быть применено для прогнозирования значений ТКС пленочных сплавов, а также многослойных пленочных структур на основе металлов с неограниченной взаимной растворимостью компонент. Практическое значение состоит в том, что полученные в работе систематические данные относительно фазового и элементного состава, кристаллической структуры, электрофизических и

магнитных свойств пленочных сплавов Ni-Cu в широком интервале концентраций компонент могут быть использованы в пленочном материаловедении, металлофизике, микро- и наноэлектронике. В частности, пленки сплавов толщиной (150-200) нм с концентрацией меди (25-60) ат.% могут быть использованы для создания технологичных, стабильных и недорогих резистивных элементов.

Личный вклад соискателя. Личный вклад автора состоит в самостоятельном поиске и анализе литературных источников, касающихся исследуемой проблемы. Постановка цели и задач исследования, выбор экспериментальных методик и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем доц. Лободой В.Б. Автором лично проводилось получение пленочных образцов Ni-Cu, исследование их электрофизических и магниторезистивных свойств, фазового состава и кристаллической структуры, обработка экспериментальных результатов. Рентгеновский микроанализ проводился при консультациях с ведущим инженером отдела растровой электронной микроскопии ВАТ „Selmi” Падусенко О.В. Исследования элементного состава методом вторичной ионной масс-спектрометрии проводились при консультациях с доц. Салтыковой А.И. Лично автором подготовлены статьи [156, 158], отдельные разделы в работах [150, 169, 170, 188]. Основная часть результатов представлялась автором на конференциях и семинарах.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах: IV International Conference MPSL (Феодосия, 2001 г.); 15-м Международном симпозиуме «Тонкие пленки в оптике и электронике» (Харьков, 2003, 2005 гг.); IX и X Международных конференциях «Фізика і технологія тонких плівок» (Ивано-Франковск, 2003, 2005 гг.); Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике «ЕВРИКА» (Львов, 2003, 2007 гг.); Научно-технической конференции преподавателей, сотрудников,

аспирантов и студентов физико-технического факультета Сумского госуниверситета (Сумы, 2003, 2004, 2006 гг.).

Публикации. Основные материалы диссертации отображены в 18 публикациях (названия 10 приведены в списке опубликованных работ в автореферате), из них 5 статей опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК Украины.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, общих выводов и списка использованных источников. Полный объем диссертации составляет 163 страницы, содержит 67 рисунков и 10 таблиц. Список использованных источников содержит 195 наименований.

РАЗДЕЛ 1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Физические свойства тонких металлических пленок представляют для исследователей особый интерес благодаря тому, что в этих объектах, вследствие ограничения размеров в одном из направлений, реализуются специфические эффекты, получившие обобщенное название размерных эффектов, которые в массивных образцах слабо выражены либо вообще не наблюдаются.

Особое место в физике тонких пленок занимают пленки магнитоупорядоченных веществ (Ni, Fe, Co и ряд магнитных сплавов). Это связано в первую очередь с тем, что они позволяют решить ряд фундаментальных проблем для «двумерного магнетизма». Кроме того, этим объектам также присущи специфические магнитные свойства (специфическая доменная структура и связанная с ней магнитная анизотропия, явление гигантского магнитосопротивления и др. [32, 33]).

1.1. Физические свойства Ni, Cu и их сплавов в массивном состоянии

Основные физические свойства и зависимости для массивных металлов-компонент сплава Ni-Cu отображены в табл. 1.1 и на рис. 1.1-1.2.

Удельное сопротивление никеля нелинейно возрастает с увеличением температуры (рис. 1.1 а) и в точке Кюри происходит характерный излом зависимости $\rho_0(T)$. В то же время при температуре Кюри наблюдается резкий максимум ТКС (рис. 1.1 б), что характерно для ферромагнитных металлов. Температурная зависимость удельного электросопротивления меди (рис. 1.2) является практически линейной в интервале от 300 К до 1300 К, что соответствует представлениям теории Мотта (см., например, [34]).

Основные физические свойства Ni и Cu в массивном состоянии [35, 36]

Физические характеристики	Ni	Cu
Тип кристаллической решетки	ГЦК	ГЦК
Параметр кристаллической решетки a_0 , нм ($T = 293$ К)	0,35243	0,36148
Плотность, кг/м^3	$8,897 \cdot 10^3$	$8,932 \cdot 10^3$
Температура плавления, К	1728	1356
Температура кипения, К	(3003-3188)	2873
Наличие полиморфных модификаций	не имеет	не имеет
Удельное электросопротивление ρ_0 , Ом·м ($T = 293$ К)	$(6,84-7,00) \cdot 10^{-8}$	$(1,67-1,80) \cdot 10^{-8}$
Температурный коэффициент сопротивления β_0 , K^{-1} ($T = 293$ К)	$(6,0-6,7) \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Магнитное состояние	ферромагнетик	диамагнетик
Температура Кюри Θ_{0C} , К	631	-

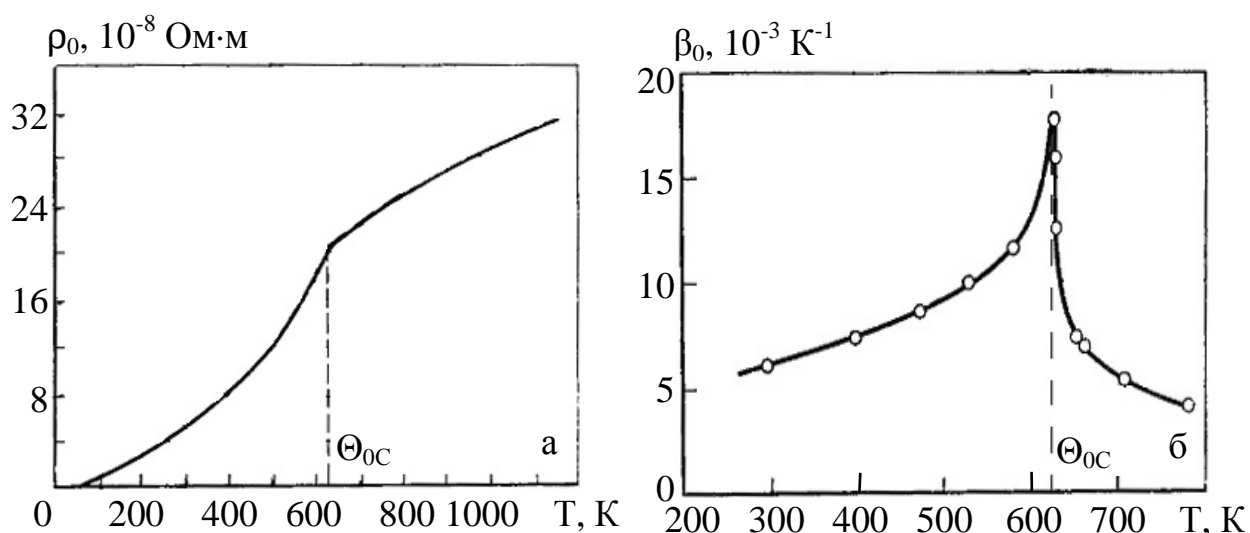


Рис. 1.1. Зависимость удельного сопротивления ρ_0 (а) и термического коэффициента сопротивления β_0 (б) никеля от температуры [36]

Сплавы на основе никеля [35-37]. Никель с Fe, Cr, Cu, Mn, Co, Mo, W и другими элементами периодической системы образует твердые растворы замещения с ГЦК-решеткой в широком интервале концентраций. Такие сплавы характеризуются высокими пластичностью и прочностью, полученными в результате понижения энергии дефектов упаковки, снижения диффузионной подвижности атомов и изменения электронной структуры при легировании. Никелевые сплавы отличаются высокими эмиссионными свойствами, повышенной механической прочностью и коррозионной стойкостью, поддаются всем видам механической обработки.

Никель и медь во всем интервале концентраций компонент (от 0 % до 100 %) образуют твердый раствор и имеют диаграмму с неограниченной растворимостью компонент в твердом и жидком состояниях, представленную на рис. 1.3. Твердая фаза массивного сплава Ni-Cu имеет ГЦК-решетку с параметром $a_0 = (0,35243-0,36148)$ нм [35] в зависимости от концентрации компонент, что подчиняется правилу Vegarda.

Ряд сплавов на основе никеля и меди получили широкое техническое применение; среди них можно отметить никелин (68% Cu), мельхиор (80% Cu), константан (55-60% Cu), обладающий высоким электросопротивлением и малым ТКС, и др.

Поведение зависимостей удельного электросопротивления и ТКС сплавов Ni-Cu от содержания компонент показано на рис. 1.4. Как видно из рис. 1.4, в соответствие с правилом Курнакова-Нордгейма, в области концентраций никеля $C_{Ni} = (40-70)\%$ электрическое сопротивление сплава достигает наибольшего значения ($\rho_0 \approx 50 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), что значительно превышает электросопротивление исходных металлов. В то же время, в области концентраций Ni (20-60)% ТКС сплава достигает наименьших значений ($\beta_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), причем это значение практически остается постоянным в интервале температур (290-400) К.

Температура Кюри сплавов Ni-Cu меньше Θ_{0C} для Ni и лежит выше комнатной при $C_{Cu} < 33\%$, приближаясь к 70 К при $C_{Cu} = (50-55)\%$ (рис. 1.5).

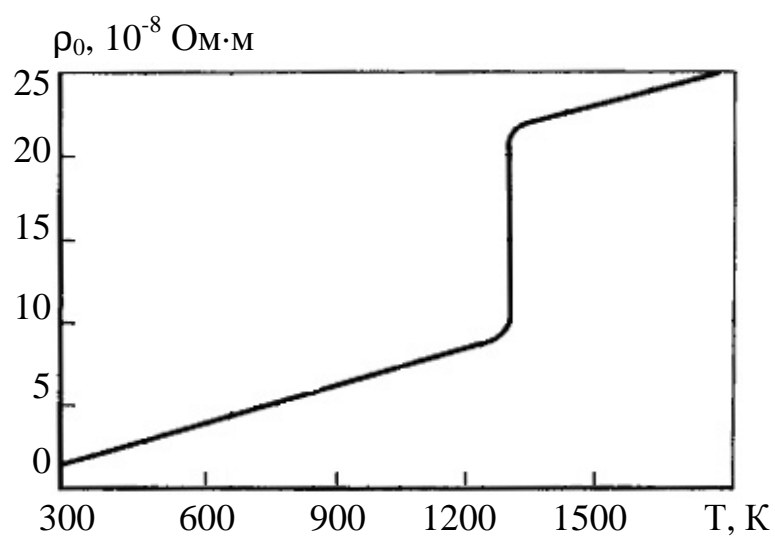


Рис. 1.2. Зависимость удельного электросопротивления ρ_0 меди от температуры [36]

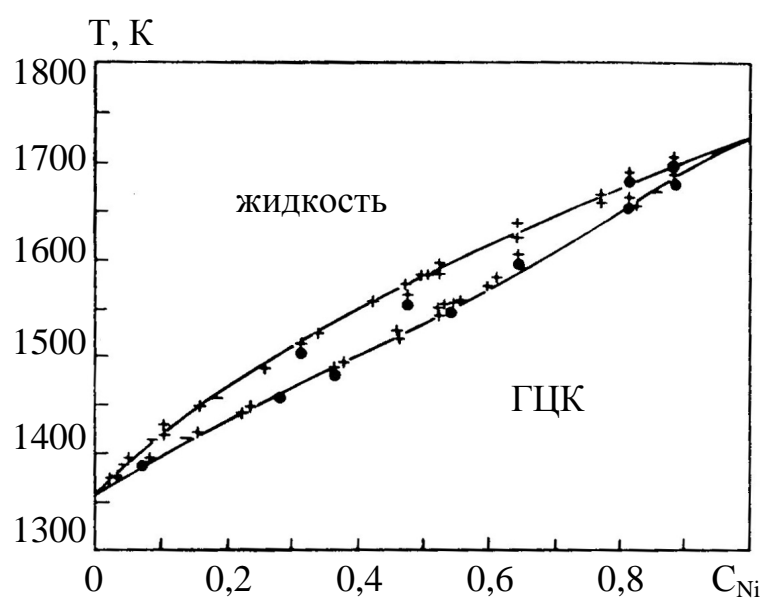


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма состояния сплава Ni-Cu [37]

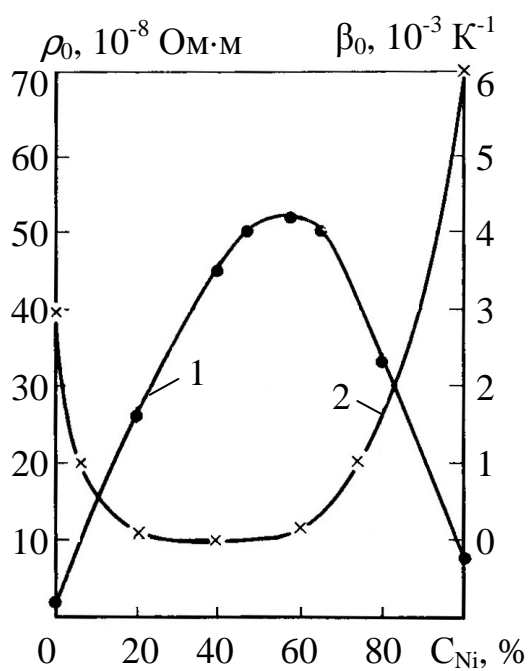


Рис. 1.4. Зависимость удельного сопротивления (1) и ТКС (2) сплавов Ni-Cu от содержания компонент [36]

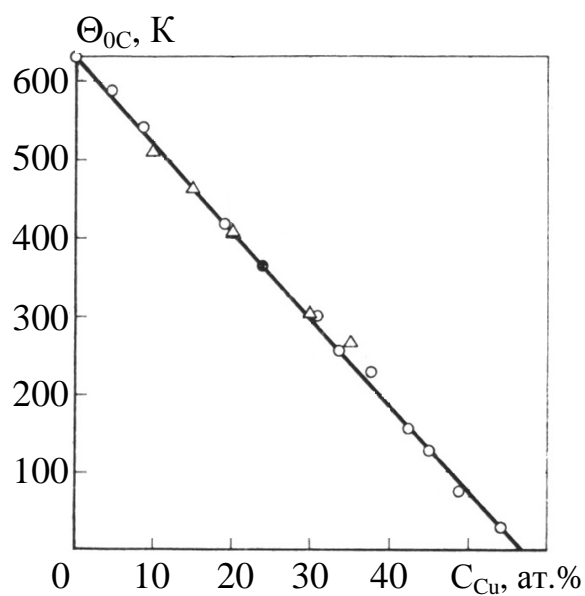


Рис. 1.5. Зависимость точки Кюри никелевых сплавов от состава [38]

1.2. Фазовый состав и кристаллическая структура пленок Ni, Cu и сплавов на их основе

Изучению кристаллической структуры и фазового состава тонких пленок переходных металлов посвящено большое количество экспериментальных работ (см., например, [1-5, 39-50]).

Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что структура и фазовый состав сконденсированных в вакууме пленок переходных металлов определенным образом зависит от ряда параметров: материала и температуры подложки, скорости осаждения испаряемого вещества, толщины осажденного слоя, последующей термической обработки пленочных образцов, давления остаточной атмосферы и т.д.

Интерес к структурным свойствам тонких пленок никеля и меди (большой частью к ультратонким образцам и наноструктурам), полученных при помощи различных методов (электроосаждение, радиочастотное распыление, импульсное распыление и др.), не утрачен и в наши дни, о чем свидетельствует большое количество экспериментальных работ в данном направлении (см., например, [51-74]).

Пленки Ni. Наиболее детальное исследование пленок никеля представлено в работе [48]. Авторы установили, что пленочный Ni не имеет полиморфных модификаций. В пленках никеля, сконденсированных в вакууме 10^{-3} Па со скоростью конденсации $\omega \geq 1,0$ нм/с при комнатной температуре подложки в интервале толщин $d = (1-80)$ нм, наблюдается только ГЦК-фаза с параметром решетки $a = (0,351 \pm 0,001)$ нм. Согласно экспериментальным данным пленки никеля практически не подвергаются загрязнению атомами остаточной атмосферы (см., например, [48, 75-77]), а значения параметра решетки после отжига до 700 К составляют $a = (0,352 \pm 0,353)$ нм [76].

Пленки Ni, кристаллизованные при комнатной температуре, имеют мелкозернистую структуру с беспорядочно ориентированными зернами

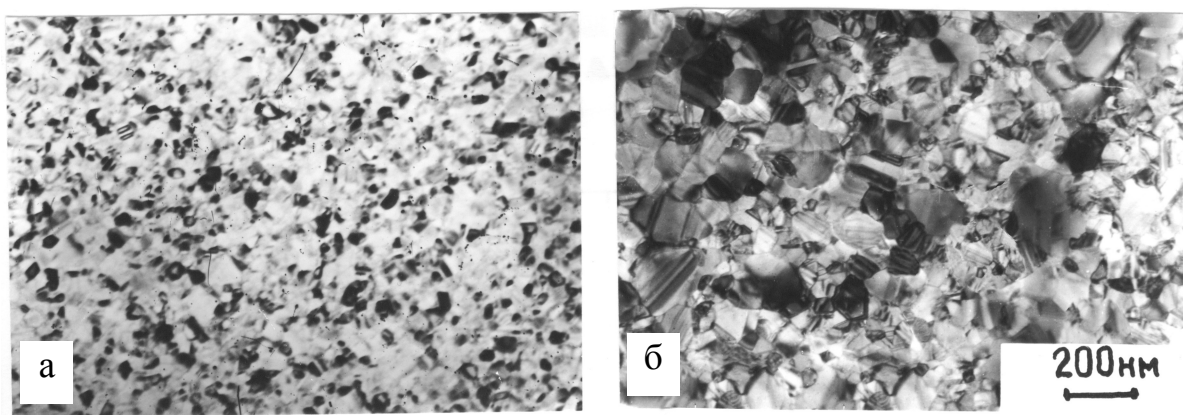


Рис. 1.6. Микроструктура неотожженной (а) и отожженной до 700 К (б) пленки Ni толщиной $d = 57$ нм [48]

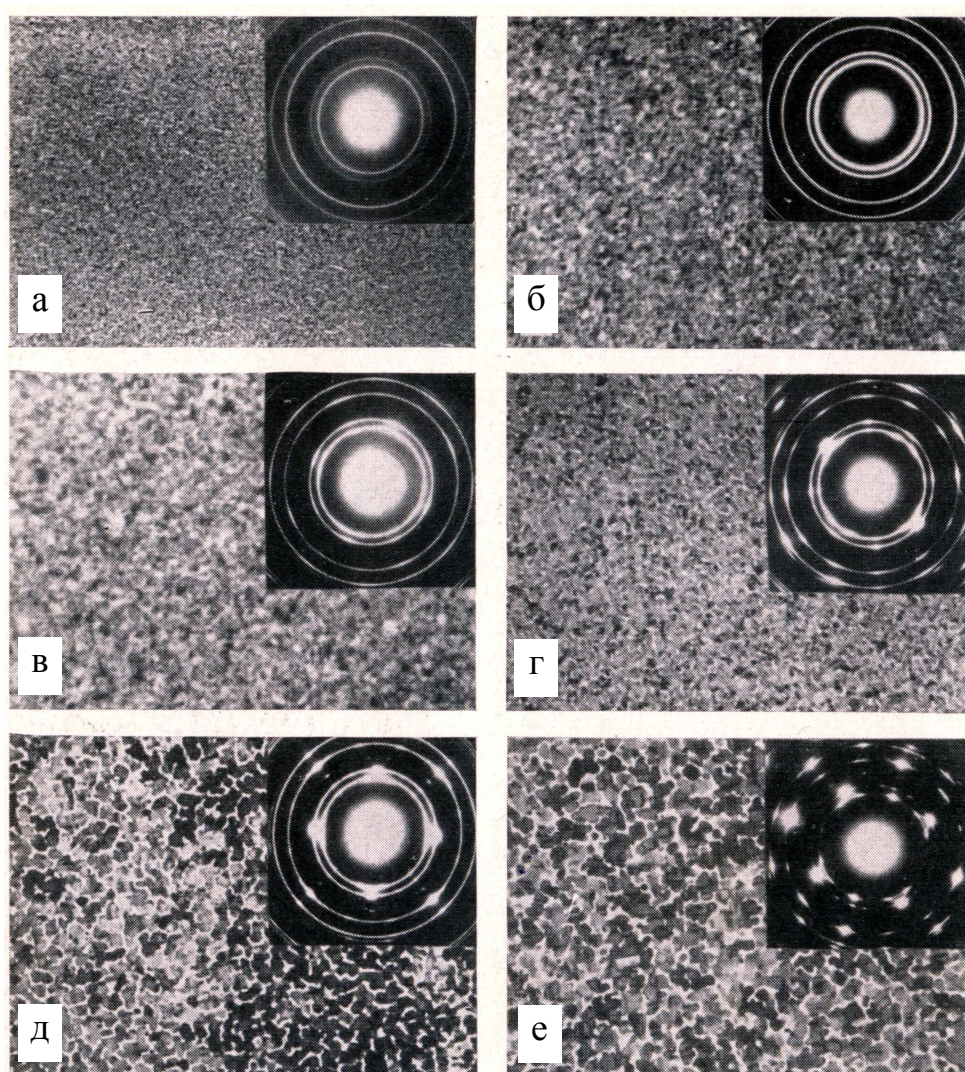


Рис. 1.7. Микроструктура и соответствующие электронограммы пленок никеля, кристаллизованных на сколе (001) NaCl при температуре подложки: 295 К (а); 373 К (б); 473 К (в); 573 К (г); 623 К (д); 673 К (е) ($\times 60000$) [5]

(рис. 1.6 а; 1.7 а), что на дифракционной картине проявляется в виде слегка размытых колец (вставка на рис. 1.7 а). Величина зерен $L = (10-23)$ нм, что составляет $(0,2-0,3)$ толщины образца [48]. Дальнейший отжиг пленок никеля до 700 К приводит к укрупнению зерен, при этом размеры зерен можно описать соотношением $L \approx d$ (см. рис. 1.6 б).

Влияние на кристаллическую структуру пленок никеля температуры подложки (T_n) можно проследить на рис. 1.7. По мере повышения T_n структура осажденных пленок меняется от беспорядочно ориентированной мелкозернистой (рис. 1.7 а, б) до крупнозернистой, ориентированной относительно подложки (рис. 1.7 е). Количество таких ориентированно выращенных зерен увеличивается, наряду с увеличением размеров самих зерен (см., например, [5, 74]).

Пленки меди. Детальное исследование кристаллической структуры пленок меди проведено в работах [64, 76]. Медные конденсаты наносились методом термического испарения в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па со скоростью конденсации $(0,1-0,5)$ нм/с [64] и $(1,5-3)$ нм/с [76] на подложки из NaCl (как правило, с подслоем углерода). Структура и фазовый состав пленок Cu исследовались как сразу после конденсации, так и в процессе термостабилизирующего отжига (рис. 1.8). Согласно результатам исследований неотожженные пленки Cu имеют ГЦК-решетку с параметром $a = (0,359-0,367)$ нм [64] и $a = (0,362-0,364)$ нм [76]. При скоростях конденсации $\omega < 0,1$ нм авторами [64] наблюдался двухфазный состав пленок ГЦК-Cu + ГЦК-Cu₂O. Увеличение параметра решетки как неотожженных, так и отожженных в вакуумной камере при 700 К пленок меди, объясняется растворением в пленках Cu газов остаточной атмосферы (в первую очередь кислорода), что подтверждается масс-спектрометрическими исследованиями. Средний размер зерна в отожженных в вакуумной камере пленках возрастал с увеличением их толщины и составлял $L \approx (1,5-2) d$. На рис. 1.9 можно проследить влияние температуры подложки на формирование кристаллической структуры медных пленок.

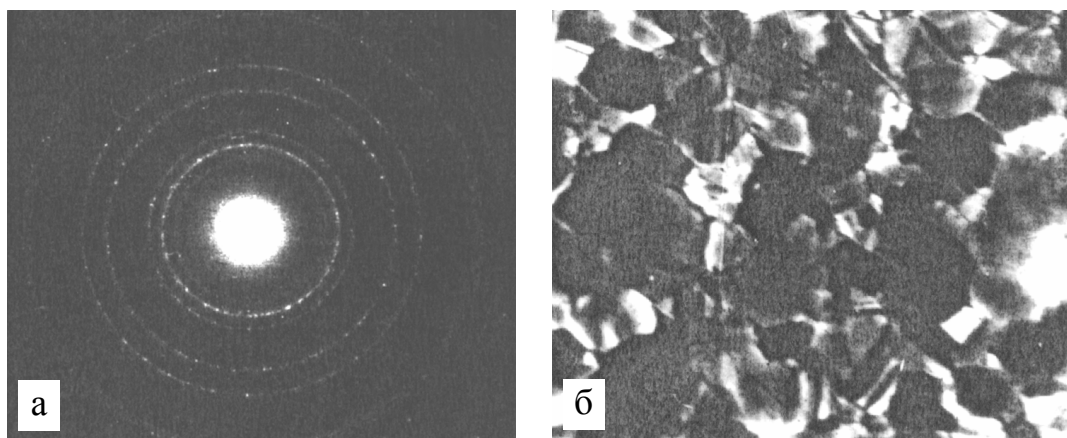


Рис. 1.8. Электронограмма (а) и микроструктура (б) отожженных в вакуумной камере пленок меди толщиной $d = 50$ нм [64]

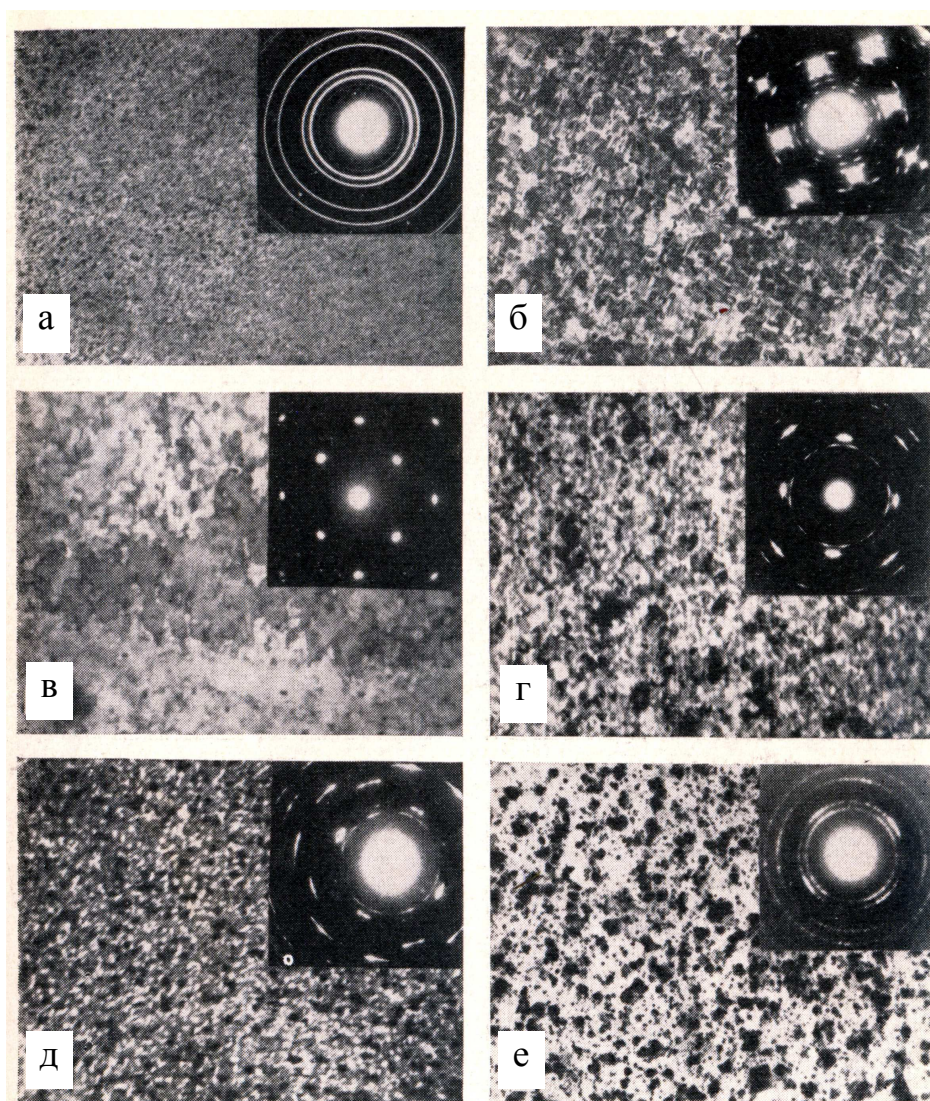


Рис. 1.9. Электронно-микроскопические снимки пленок меди, кристаллизованных на сколе (001) NaCl при температуре подложки: 295 К (а); 343 К (б); 383 К (в); 423 К (г); 473 К (д); 573 К (е) ($\times 60000$) [5]

Пленочные сплавы на основе Ni и Cu. Изучению структуры и фазового состава сплавов на основе Ni или Cu в пленочном состоянии посвящено ограниченное количество экспериментальных работ (см., например, [78-94]), которые носят, как правило, узко направленный характер.

Электронно-микроскопические исследования, проведенные в работе [78] для малых частиц сплава Cu-Ni ($C_{Ni} = (50-62)$ ат.%), полученных методом испарения жидкого сплава в потоке гелия, показали, что полученные частицы являются сферическими и монокристалльными со средним диаметром $d = (17,3-50,0)$ нм и ГЦК-решеткой с параметром $a = (0,3555-0,3564)$ нм.

В работах [79, 80] проводились исследования особенностей формирования кристаллической структуры конденсатов Cu-Mo. Авторы [79] получали пленочные образцы Cu-Mo с содержанием Mo до 10 ат.% совместной конденсацией паров Cu и Mo на подогретые подложки из ситала ($T_{п} = 620$ К). При этом в пленках наблюдалось формирование следующей структуры: медная матрица с дисперсными включениями молибдена, однородно распределенными по объему матрицы. С увеличением концентрации молибдена от 0,1 ат.% до 7,5 ат.% происходило изменение параметра решетки медной матрицы от $a = 0,3615$ нм до $a = 0,3618$ нм. В результате отжига параметр решетки матрицы уменьшался, и при $T \sim 1200$ К он достигал значений, соответствующих чистой меди. Аналогичные результаты были получены и в работе [80], где методами ПЭМ и РФА изучалось распределение зерен по размерам в конденсатах Cu-Mo. Образцы получали при температурах подложки $T_{п} = (420-720)$ К со скоростью конденсации меди $\omega = (0,3-10)$ мкм/мин. Концентрация молибдена варьировалась от 0,2 до 2 ат.%, толщина образцов – от 5 до 30 мкм.

В работе [81] проводились исследования сплавов Cu-Co толщиной $d = 50$ нм, полученных при комнатной температуре на стеклянных подложках методом диодного распыления в вакууме. Структурные исследования показали, что сплав Cu-Co представляет собой медную матрицу, состоящую из мелких (до 20 нм в неотоженных и около 50 нм в отожженных до 670 К)

зерен, с растворенными в ней атомами кобальта. Зерна Co при отжиге увеличиваются до 20 нм в диаметре.

Формирование твердого раствора β -(Co-Cu) с параметром $a = (0,356-0,360)$ нм на основе ГЦК-решетки Cu описано в работе [82], где проводились исследования фазообразования в двухслойных пленочных системах на основе Cu и Co. Было показано, что уже в процессе конденсации происходит формирование метастабильного твердого раствора, который при дальнейшей термообработке частично распадается с образованием гранул ГПУ-Co.

Электронно-микроскопические и рентгено-дифракционные исследования структуры и фазового состава пленок сплава Ni-Co, полученных вакуумным испарением Ni и Co из двух независимых источников, в интервале толщин (20-100) нм, концентраций кобальта (14-73) масс.% и температур (300-1300) К представлены в работе [83]. Показано, что неотожженные пленочные образцы всех толщин и концентраций Co обладали структурой с размерами кристаллитов менее 10 нм. Отжиг образцов до 700 К не приводил к заметному изменению структуры, а при дальнейшем отжиге до 1300 К наблюдалось увеличение зерен до 50 нм. Наблюдаемый двухфазный состав пленок (при малых концентрациях кобальта ГЦК-Ni + ГЦК т.р. (Ni-Co), при больших – ГЦК т.р. (Ni-Co) + ГПУ-Co) авторы объясняют тем, что конденсация протекала в неравновесных условиях.

В работе [85] проводились исследования текстуры и фазового состава медных бинарных сплавов толщинами $d = (420-560)$ нм в широком интервале компонент (Al, In, Ti, Nb, Ir и W), концентрация которых составляла (2,0-4,2) ат.%. Поведение пленочных сплавов при термостабилизирующем отжиге до 670 К в течение 5 часов сравнивалось авторами с аналогичными характеристиками пленок из чистой меди.

Структурные и фазовые исследования пленочных сплавов $Fe_{0,5}Ni_{0,5}$, полученных методом электронно-лучевого испарения исходного сплава в вакууме при комнатной температуре, проведены в работе [88]. Образцы конденсировались со скоростью (0,5-1) нм/с. Было установлено, что пленки

$\text{Fe}_{0,5}\text{-Ni}_{0,5}$ являются мелкодисперсными даже после отжига их до 700 К (размеры зерен отожженных образцов не превышают 25 нм). Для пленок с толщинами (16-160) нм наблюдалась ГЦК-фаза с параметром решетки $a = (0,359\text{-}0,361)$ нм, который несколько выше параметра исходного массивного материала ($a_0 = 0,3586$ нм [95]).

В работе [89] исследовались пленки сплава Cu-Ni составом 54% Cu – 46% Ni и толщиной 400 нм, полученные методом магнетронного распыления на подложках из окисла кремния при разных температурах (от комнатной до 570 К). Морфология поверхности образцов наблюдалась при помощи атомного силового микроскопа. Установлено, что с возрастанием температуры осаждения средний размер зерна увеличивается от $L \sim 20$ нм при комнатной температуре до $L \sim 130$ нм при 570 К.

Фазовый состав пленок Ni-Cr ($d = 750$ нм; концентрация Ni – 40, 50 и 80 масс.%), полученных напылением готового сплава на подложки SiN_x/GaAs , представлены в работе [90]. При концентрациях Ni 40 и 50 масс.% авторами наблюдался двухфазный состав пленок, при $C_{\text{Ni}} = 80$ масс.% – однофазный состав с ГЦК-решеткой. Электронно-микроскопические исследования показали, что неотожженные пленки являются мелкокристаллическими со средним размером зерен от (4-5) нм при (40-50) масс.% Ni до (5-10) нм при 80 масс.% Ni. При отжиге до 525 и 625 К существенного изменения кристаллической структуры не наблюдалось.

Исследования кристаллической структуры сплавов Ni-Ag ($d \approx 60$ нм) с концентрациями Ni (35-70) ат.%, проведенные в работе [91], показали, что в свежеконденсированных пленках сплавов средний размер зерна составляет $L \approx 8$ нм, отжиг до 573 К приводит к укрупнению кристаллитов в 2-2,5 раза.

Таким образом, в литературе практически отсутствуют данные относительно пленок сплава N-Cu, что позволяет говорить о необходимости в изучении влияния условий конденсации и термостабилизирующей обработки на формирование кристаллической структуры и фазовый состав пленок Ni-Cu в широком интервале толщин и концентраций компонент.

1.3. Электрофизические свойства пленок Ni, Cu и их сплавов

Изучению электрофизических свойств пленок никеля и меди посвящено довольно много экспериментальных работ (см., например, [44, 47, 48, 55, 62, 64, 66, 70, 72, 75, 76, 96-104]), и гораздо меньше – пленочным сплавам на основе этих металлов [79, 81, 83-85, 87-89, 90, 91, 105]. При этом работы, посвященные исследованию медных и никелевых сплавов, как правило, носят узкую прикладную направленность.

Никель. На температурных зависимостях электросопротивления пленок никеля, полученных во время нагрева в течение первого цикла, ряд авторов (см., например, [76, 106]) отмечают три участка: на первом сопротивление медленно увеличивается, на втором уменьшается, после чего снова увеличивается на третьем участке с ростом температуры. Для пленок никеля переход от второго к третьему участку происходит при $T = 608$ К.

Для термостабилизированных пленок Ni толщиной $d = 120$ нм, согласно данным [48], при комнатной температуре величина удельного сопротивления составляла $\rho = 10,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, температурный коэффициент сопротивления принимал значения $\beta = 3,9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (для массивного никеля $\rho_0 = 7,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\beta_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ согласно [107]). Для таких пленок наблюдались такие же, как и для массивных материалов, особенности температурных зависимостей удельного сопротивления и ТКС при температуре Кюри (рис. 1.10), значения которой в пленках были ниже, чем в массивных образцах. В работе [106] на зависимостях $\rho(T)$ и $\beta(T)$ также наблюдались характерные особенности в точке Кюри (Θ_C), а также слабо выраженные особенности при температуре Дебая. Величина Θ_C для пленок толщиной (30-400) нм изменялась от 570 до 630 нм. Размерные зависимости удельного сопротивления и ТКС пленок никеля, полученные авторами [48] (рис. 1.11), имеют монотонный характер, типичный в условиях проявления размерного эффекта.

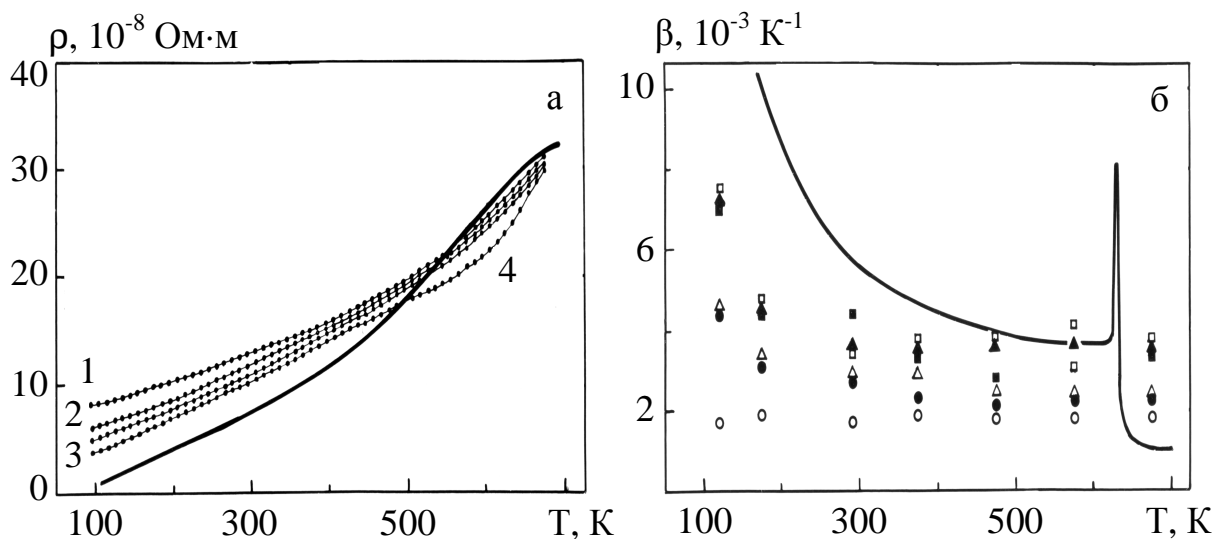


Рис. 1.10. Температурная зависимость удельного сопротивления (а) и ТКС (б) пленок Ni [48]. Толщина, нм: 8 (1); 15 (2); 37 (3); 83 (4); 8 (\circ); 14 (\bullet); 18 (Δ); 56 (\blacktriangle); 83 (\square); 120 (\blacksquare); сплошная линия – массивный Ni [107]

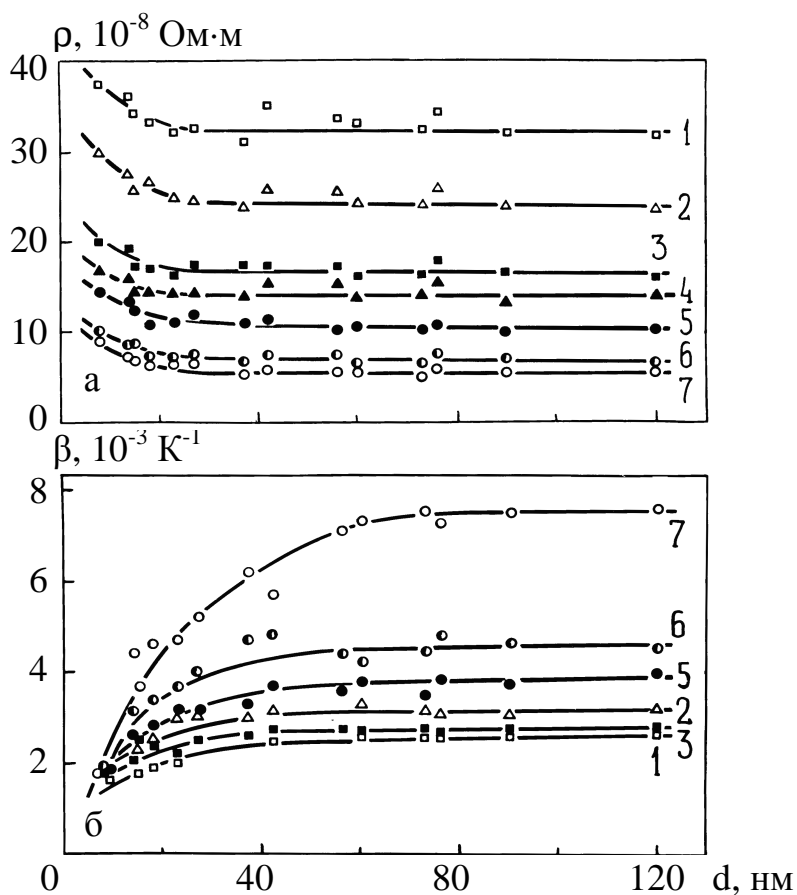


Рис. 1.11. Размерные зависимости удельного сопротивления (а) и термического коэффициента сопротивления (б) для отожженных пленок Ni, полученные при температуре измерения: 670 К (1); 570 К (2); 470 К (3); 370 К (4); 290 К (5); 170 К (6); 120 К (7) [48]

Медь. Температурные зависимости сопротивления пленок меди, полученные при нагреве свежесконденсированных образцов, как и в случае пленок никеля, имеют три участка с разным поведением сопротивления (см., например, [76, 106]). В термостабилизированных пленках, согласно данным [106], сопротивление в 3-4 раза меньше, чем в свежесконденсированных образцах. На температурных зависимостях удельного сопротивления авторами [76] наблюдались следующие особенности вблизи температуры Дебая: в интервале температур $270 \text{ К} - \Theta_D$ $\rho(T) \sim T^n$ ($n = 2-3$), выше Θ_D зависимость $\rho(T)$ носила линейный характер.

Размерные зависимости удельного электросопротивления и ТКС, полученные в работе [64], носили монотонный характер с выходом при $d \geq 100 \text{ нм}$ на насыщение. При этом, как отмечалось авторами, значения удельного сопротивления пленок было в 1,5-2,5 раза больше, чем для массивных образцов. Величина же ТКС составляла $\beta = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, что практически в 3 раза меньше, чем для массива. В то же время в работе [76], при наблюдении зависимостей $\rho(d)$ и $\beta(d)$ в поликристаллических пленках меди (рис. 1.12), авторы отмечали наиболее существенное изменение значений удельного сопротивления и ТКС в интервале толщин до 180 нм. При $d > 180 \text{ нм}$ эти параметры практически не зависели от толщины и были очень близки к аналогичным значениям для массивных образцов.

Пленочные сплавы на основе Ni и Cu. На данный момент известно большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению электрофизических свойств разнообразных сплавов, одним из составляющих которых являются никель или медь. В то же время весьма ограниченное количество работ посвящено непосредственно сплавам Ni-Cu.

Так, в работе [83] исследовались электрофизические свойства (ТКС и коэффициент продольной тензочувствительности) тонкопленочных сплавов Ni-Co в интервале толщин $d = (20-100) \text{ нм}$, температур $T = (300-1300) \text{ К}$ и концентраций кобальта $C_{Co} = (14-73) \text{ масс.}\%$. Отжиг пленок приводит к необратимому уменьшению сопротивления, и в термостабилизированных

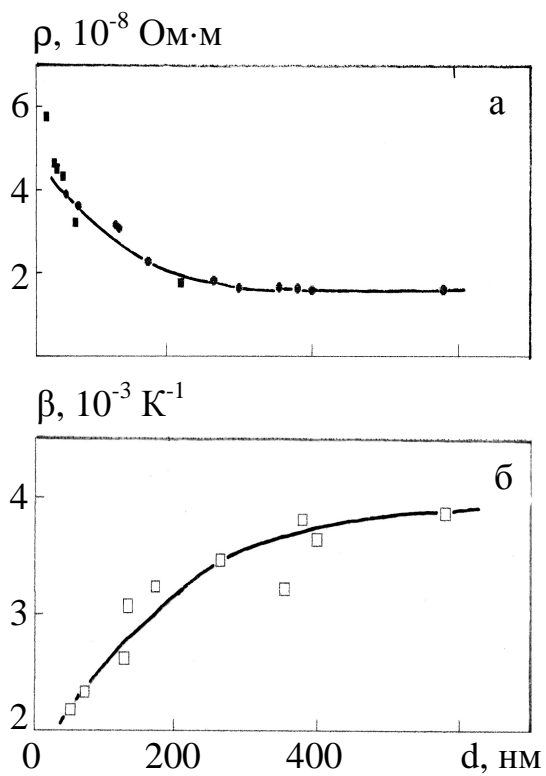


Рис. 1.12. Зависимость удельного сопротивления (а) и ТКС (б) от толщины для пленок меди. Температура измерений $T = 300 \text{ K}$ [76]

образцах значения ρ практически в 4 раза меньше, чем в неотожженных. Наблюдаемое изменение знака ТКС с отрицательного на положительный при увеличении в пленочных сплавах Ni-Co концентрации кобальта, авторы связывают с разным характером дефектов кристаллической структуры и их поведением при отжиге.

Работа [88] посвящена изучению электрических свойств пленок сплава $\text{Fe}_{0,5}\text{-Ni}_{0,5}$, полученных электронно-лучевым испарением исходного сплава (пермаллой 50Н) в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Показано, что для неотожженных пленок удельное сопротивление значительно превышает значение $\rho_0 = 0,35 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [108] для массивных сплавов, что объясняется проявлением внешнего и внутреннего размерных эффектов, а также значительной дефектностью пленочных образцов. Термостабилизирующий отжиг до 700 К приводит к уменьшению удельного сопротивления пленок в 1,5-3 раза. Однако, даже для пленок с толщинами $d > 100$ нм удельное сопротивление после отжига в 1,5-2 раза превышает значения ρ_0 .

Авторы [90] наблюдали различные направления изменения сопротивления с ростом температуры для термостабилизированных пленок Ni-Cr ($d = 750$ нм) с различными концентрациями Ni (40, 50 и 80 масс.%). Так, для сплавов двухфазного состава (40 и 50 масс.% Ni) наблюдалось уменьшение сопротивления с ростом температуры и отрицательные значения ТКС $\beta = -(0,048-0,066) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, объясняемые особенностями фазового состава и кристаллической структуры пленок. Для однофазных сплавов ($C_{\text{Ni}} = 80$ масс.%) наблюдалось увеличение сопротивления с ростом температуры и положительные значения ТКС $\beta = (0,112-0,120) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Исследования влияния состава на электрофизические свойства свежесконденсированных пленочных сплавов Ni-Ag ($d \approx 60$ нм; $C_{\text{Ni}} = (35-70)$ ат.%), проведенные в работе [91], показали, что максимальное значение удельного сопротивления $\rho = 2,25 \cdot 10^{-6}$ Ом·м достигается при $C_{\text{Ag}} = 65$ ат.%. Отмечено также, что наименьшее изменение значений ТКС наблюдается при $C_{\text{Ag}} > 60$ ат.%. Уменьшение значений ТКС с увеличением содержания

серебра в пленках авторы относят на счет доминирующего проявления рассеяния электронов на дефектах кристаллической структуры.

В работе [105] исследовались электрофизические свойства бинарных соединений Cu-Sn, полученных методом испарения в вакууме конечных навесок готовых сплавов на подложки из гетинакса и ситала. Изучение влияния состава пленок на значения ТКС показало, что они меняются в рамках $(0,4-1,3) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а зависимость $\beta(C)$ проходит через минимум при $C_{\text{Sn}} = (30-50)\%$.

Исследования влияния температуры осаждения на ТКС пленочных сплавов $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{46}$, полученных методом магнетронного распыления на подложки из окисла кремния с ориентацией (100), проведенные в [89], показали, что при повышении температуры осаждения от 300 К до 600 К удельное сопротивление уменьшается от $\rho = 75 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ до $\rho = 40 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Для пленок, полученных при $T = 300 \text{ К}$, температурный коэффициент сопротивления принимает отрицательные значения $\beta = -5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, становясь положительным при повышении температуры осаждения. Отрицательные значения ТКС авторы связывают с особенностями кристаллической структуры пленочных образцов (наблюдалась смесь аморфной и кристаллической фаз).

Результаты исследований электрических свойств сплавов Ni-Cu толщинами несколько мкм, полученных электроосаждением при постоянном токе, представлены в работе [109]. Показано, что общее поведение зависимости удельного сопротивления электроосажденных пленок от состава очень подобно результатам для сплавов в массивном состоянии (рис. 1.13). Увеличение значений удельного сопротивления в пленочных образцах по сравнению с массивными объясняется возможным проявлением внутреннего размерного эффекта (меньшие размеры кристаллических зерен в электроосажденных сплавах Ni-Cu).

1.4. Расчет параметров электропереноса в рамках теоретических моделей размерных эффектов

Согласно теории электропроводности металлов удельное сопротивление массивных металлических образцов обратно пропорционально λ_0 – средней длине свободного пробега (СДСП) носителей электрического заряда в объеме образца. Электрофизические свойства тонких металлических пленок в значительной степени определяются внешним и внутренним размерными эффектами (РЭ) [2, 4, 110]. В пленочных образцах, когда их линейные размеры становятся соизмеримы с СДСП, и внешние поверхности образца начинают играть существенную роль в рассеянии носителей электрического заряда, возникает внешний РЭ.

Первая последовательная теория внешнего РЭ в электропроводности тонких пленок была разработана Фуksom [111] и развита в работах Зондгеймера. Теория Фукса-Зондгеймера (теория ФЗ) описывает рассеяние носителей заряда на внешних поверхностях при помощи параметра зеркальности (p), типичные значения которого для поликристаллических пленок составляют $p = 0-0,2$ [7]. Свое дальнейшее развитие и уточнение теория ФЗ получила в ряде работ (см., например, [112-118]).

Анализ результатов применения теории ФЗ для обработки экспериментальных данных по размерному эффекту в электропроводности и ТКС тонких металлических пленок (см., например, [2, 4, 119] и цитированную в них литературу) говорит о том, что она достаточно корректно описывает экспериментальные результаты по электропроводности монокристаллических пленок и поликристаллических пленочных образцов в случае, когда размер зерна в направлении протекания тока больше или равен толщине образца. Для пленочных объектов, обладающих мелкокристаллической структурой, теория ФЗ носит приближенный характер, поскольку не учитывает рассеяние носителей заряда на границах зерен.

Учитывая рассеяние электронов проводимости на границах зерен (внутренний РЭ) можно более полно описать электрические явления в реальных поликристаллических пленках. Теория РЭ в электропроводности, учитывающая рассеяние электронов как на поверхности пленки, так и на границах кристаллов, была разработана Майадасом и Шатцкесом (теория МШ) [120, 121]. Для количественного описания внутреннего РЭ ими были введены функция рассеяния электронов проводимости границами зерен $f(\alpha)$, параметр зернограничного рассеяния α и коэффициент рассеяния на границах зерен R .

Выражение для удельного сопротивления пленки, полученное в рамках теории МШ, фактически невозможно использовать для прямого сравнения теории с экспериментом вследствие его сложности. Дальнейшее развитие и упрощение соотношений теории МШ осуществлено в работах [122-124].

Наиболее последовательное развитие теория МШ нашла в работах Тэлье, Тоссэ и Пишар (ТТП), которые разработали и обосновали модели эффективной длины свободного пробега, линеаризованную, изотропного рассеяния и трехмерную модель [124-131]. Модели ТТП получили наиболее широкое применение для нахождения параметров электропереноса (СДСП, параметр зеркальности, коэффициенты рассеяния и прохождения границ зерен) на основе обработки экспериментальных результатов размерной зависимости удельного сопротивления и ТКС.

Анализ литературы (см., например, [48, 62, 64, 76, 96-104, 132-138]) показывает, что для большинства поликристаллических металлических пленок величина СДСП составляет несколько десятков нанометров, значение параметра зеркальности – $p = (0-0,2)$, коэффициентна рассеяния на границах зерен – $R = (0,1-0,5)$, коэффициента прохождения межзеренных границ – $r = (0,7-0,9)$. В табл. 1.2 обобщены литературные данные по обработке результатов электропроводности для пленок Ni и Cu. В то же время необходимо отметить, что вопрос исследования РЭ в электропроводности пленочных сплавов мало изучен в литературе.

Таблица 1.2

Параметры электропереноса пленок Ni и Cu

Пленка	d, нм	T, К	СДСП, нм		p	R	r	Примечание	Лит-ра
			$\lambda_0(1-p)$	$\lambda_g(1-p)$					
Ni	25-90	373	29	20,3	0,1	0,19-0,35	0,78-0,57	$P \sim 10^{-6}$ Па; модель эффективной СДСП	[75]
	30-110	293	30-36	26,1-27,3	0	0,10-0,40	-	$P \sim 10^{-8}$ Па; модель эффективной СДСП	[100]
	3-40	300	18	-	0-0,05	0,30-0,45	0,75-0,63	модель эффективной СДСП; изотропная модель ТТП	[99]
	5-25	77	14	-	0	-	-	$P \sim 10^{-7}$ Па; теория ФЗ	[135]
	20-150	290	14	-	0	-	-	$P \sim 10^{-4}$ Па; теория ФЗ	[136]
	120	300	21,5	-	0	0,40	-	теория МШ	[137]
	30-120	293	11-13,3	-	0	-	-	$P \sim 10^{-6}-10^{-7}$ Па; теория ФЗ	[48]
	30-120	293	29-39	20-29	-	0,11-0,40	0,88-0,50	$P \sim 10^{-6}-10^{-7}$ Па; модель эффективной СДСП	
	50-400	300	32	-	0	0,31-0,75	-	$P \sim 10^{-3}-10^{-4}$ Па; линеаризованная модель ТТП	[76]
50-400	300	-	-	0,08	0,26-0,68	-	$P \sim 10^{-3}-10^{-4}$ Па; изотропная модель ТТП		
Cu		300	20,8-24,7	-	0	-	-	$P \sim 10^{-6}$ Па; теория ФЗ	[138]
	массив	77	330	-	0	0,23	-	теория МШ	[103]
	1-165	303	39,7-40,3	-	0	-	-	$P \sim 10^{-3}$ Па; теория ФЗ	[102]
	47-350	300	34,5	-	0	-	-	$P \sim 10^{-3}$ Па; теория ФЗ	[104]
	20-190	320	23,3-38,7	13,6-19,5	0	0,35-0,42	-	линеаризованная модель ТТП	[64]
	40-100	320	38,7	17,8	0,09	0,30-0,60	0,70-0,40	изотропная модель ТТП	
	100-600	300	83	-	0	0,11	-	$P \sim 10^{-3}-10^{-4}$ Па; линеаризованная модель ТТП	[76]
	100-600	300	-	-	0,05	0,14	0,93	$P \sim 10^{-3}-10^{-4}$ Па; изотропная модель ТТП	

λ_g – средняя длина свободного пробега электронов проводимости, лимитированная границами зерен.

1.5. Отжиг дефектов

Согласно исследованиям многих авторов (см. цитированную в [30] литературу) удельное электросопротивление свежесконденсированных пленок чистых металлов (даже очень больших толщин) всегда выше массивных образцов. Кроме того, при увеличении температуры (процесс отжига) или в процессе выдержки при постоянной температуре (процесс старения) электросопротивление пленочных образцов необратимо уменьшается (см., например, [139-143]). Переход к бинарным сплавам в этом плане не вносит существенных изменений [30].

Необратимое уменьшение сопротивления пленок в процессе отжига или старения, согласно работе Вэнда [139], связано с залечиванием структурных дефектов. Согласно [139], все дефекты кристаллической структуры, возникающие в процессе конденсации, можно разделить на три группы: 1) разнообразные вакансии, пустоты (поры); 2) межузельные атомы; 3) комбинированные дефекты из вакансий и межузельных атомов.

При низких температурах отжига в первую очередь рекомбинируют дефекты третьей группы, поскольку для этого не требуется диффузия на значительные расстояния. Деформация кристаллической решетки, обусловленная наличием сложных структурных дефектов, уменьшается при отжиге в результате рекомбинации дефектов. Для начала процесса рекомбинации необходимо затратить энергию E (энергия затухания сопротивления) порядка энергии активации самодиффузии атомов материала пленки.

Ряд результатов, полученных в рамках теории Вэнда, обобщены в работе [30]. На рис. 1.14 представлен график функции $F_0(E)$ (F_0 – функция распределения дефектов), называемый спектром дефектов или спектром деформации решетки и имеющий вид кривой с одним или несколькими максимумами, отвечающими энергии активации залечивания дефектов (E_m). В табл. 1.3. представлены результаты исследования процессов стабилизации

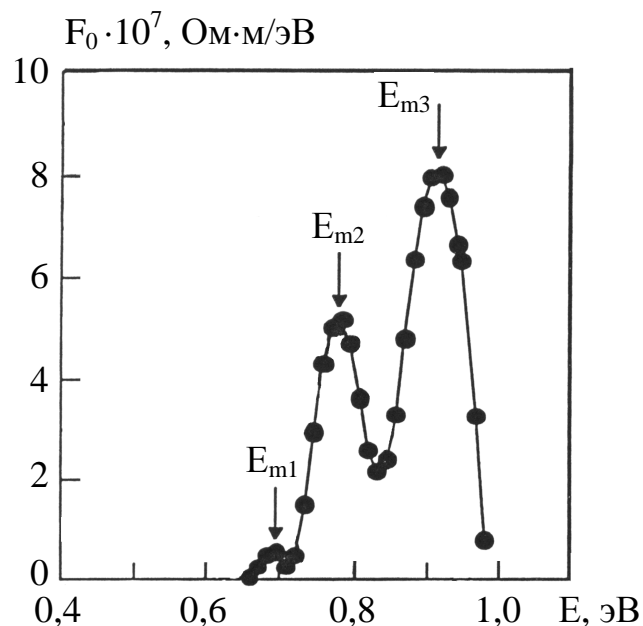


Рис. 1.14. Зависимость функции распределения дефектов F_0 от энергии для медной пленки толщиной 75 нм [64]

Таблица 1.3

Дефектообразование в пленках меди, никеля и медных сплавах

Материал пленки	d, нм	E_m , эВ			F_0 , Ом·м/эВ			Условия получения	Литература
		E_{m1}	E_{m2}	E_{m3}	F_{01}	F_{02}	F_{03}		
Cu	23	0,66	0,76	-	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	-	$\omega \approx (0,1-0,5)$ нм/с; $T_n = 290$ К; $P = 2 \cdot 10^{-4}$ Па	[64]
	40	0,68	0,78	0,90	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$		
	75	0,69	0,78	0,91	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$		
	95	-	0,77	0,89	-	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$		
	190	0,70	0,80	0,90	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$		
Cu	61	1,30	-	-	$6,5 \cdot 10^{-8}$	-	-	$\omega = 0,15$ нм/с	[140, 141]
	61	1,35	-	-	$7,0 \cdot 10^{-8}$	-	-	$\omega = 0,48$ нм/с	
	61	1,45	-	-	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-	-	$\omega = 1,05$ нм/с	
Ni	35	0,63	0,75	0,81	$14,0 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$\omega \approx 0,2$ нм/с; $T_n = 300$ К; $P = 2 \cdot 10^{-4}$ Па	[76]
	260	-	0,78	0,85	-	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$		
Cu _{0,92} - Cr _{0,08}	47	0,97	1,35	-	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-	$\omega = 1,5$ нм/с; $T_n = 295$ К; $P = 10^{-4}$ Па	[142]
	82	0,94	1,31	-	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	-		
	140	0,97	1,34	-	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-		
	225	0,94	1,34	-	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	-		
	350	0,97	1,34	-	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-		

электропроводности пленок Cu, Ni и медных сплавов в рамках теории Вэнда.

Как видно из анализа литературных данных, энергия активации залечивания дефектов изменяется в интервале (0,6-1,5) эВ, а функция распределения дефектов сложным образом зависит от температуры подложки, скорости конденсации и толщины пленок.

1.6. Особенности магнитного состояния тонких пленок

Согласно модели Вейсса [144], любые ферромагнитные кристаллические образцы состоят из доменов (областей, намагниченных до насыщения в одном направлении), разделенных междоменными стенками, в которых осуществляется поворот вектора намагниченности. Наличие доменов и междоменных стенок можно наблюдать визуально при помощи экспериментальных методов (метод Биттера, эффект Фарадея и Керра, микроскопия Лоренца [38]).

Магнитные свойства ферромагнитных металлов в пленочном состоянии, как и ряд других, отличаются от аналогичных свойств этих металлов в массивном состоянии. Малость толщины пленки d по сравнению с другими ее геометрическими размерами приводит к тому, что энергетически выгодным становится состояние пленки, при котором векторы намагниченности структурных единиц пленки в отсутствие внешнего магнитного поля лежат в плоскости пленки (магнитная анизотропия формы). Она является одним из важнейших свойств ферромагнитных пленок и существенно влияет на процессы перемагничивания, доменную структуру, электросопротивление. Доменная структура тонких пленок имеет ту особенность, что они являются однодоменными по толщине. В зависимости от толщины d в тонких пленках могут реализоваться [144] стенки Нэеля ($d < 20$ нм) либо стенки Блоха ($d > 100$ нм). Как правило, в реальных пленках с $d > 50$ нм наблюдается присутствие как блоховских, так и нэелевских стенок. Таким образом, благодаря наличию доменов, на электроны

проводимости кроме внешнего магнитного поля действуют еще и внутренние магнитные поля. В результате появляется сложная зависимость проводимости ферромагнетиков от величины внешнего магнитного поля (магнитосопротивление (МС)), что приводит к существенным трудностям в описании механизма магнитосопротивления таких металлов. В первых экспериментальных работах по МС ферромагнетиков (Гольдгаммер 1888 г., Бахметьев 1891 г.) было установлено, что относительное изменение сопротивления прямо пропорционально намагниченности $\Delta\rho/\rho_0 \sim M^2$.

Для массивных ферромагнетиков наблюдается небольшое изменение электрического сопротивления во внешних полях до 1 Тл (рис. 1.15). Максимальные значения МС в пленочных образцах этих металлов достигаются при значительно меньших величинах внешнего магнитного поля (рис. 1.16) и являются размерозависимыми [145].

Описание РЭ электропроводности в магнитном поле усложняется за счет появления новой величины – радиуса орбиты электрона в магнитном поле r_B . Различное соотношение между толщиной d , СДСП и радиусом r_B , а также различная взаимная ориентация тока I и магнитного поля H приводят к целому ряду специфических особенностей гальваномагнитных РЭ. При этом они проявляются на фоне сложного поведения объемного МС, определяемого геометрией поверхности Ферми металла и существенно зависящего от соотношения между числом электронов проводимости и дырок. Обзор этих вопросов приведен в [110, 146, 147].

В литературе наблюдается значительное расхождение в вопросах оценки минимальных размеров доменов, лимитированных толщиной d ферромагнитной пленки. Существенные результаты в этом направлении получены в последнее время при помощи магнитного силового микроскопа. Согласно [148, 149] минимальная толщина пленки никеля, при которой фиксируются домены, составляет 2,6 нм, при этом их магнитный момент ориентирован в плоскости пленки.

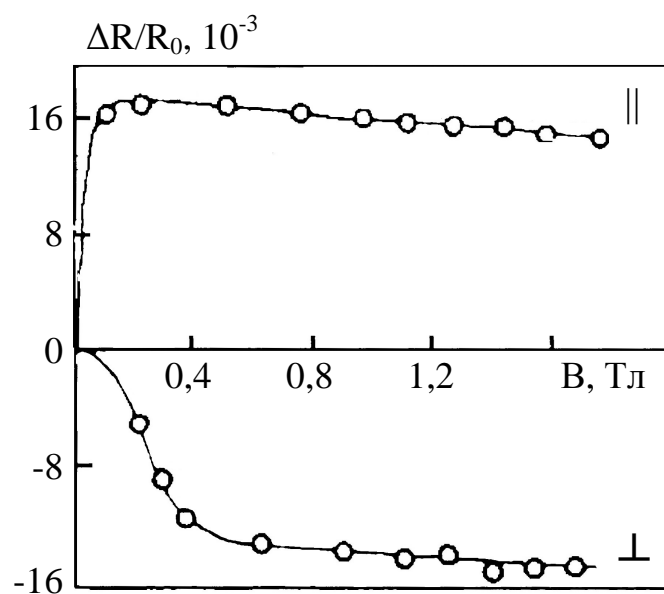


Рис. 1.15. Зависимость продольного (||) и перпендикулярного (⊥) магнитосопротивления от индукции магнитного поля для массивного Ni [36]

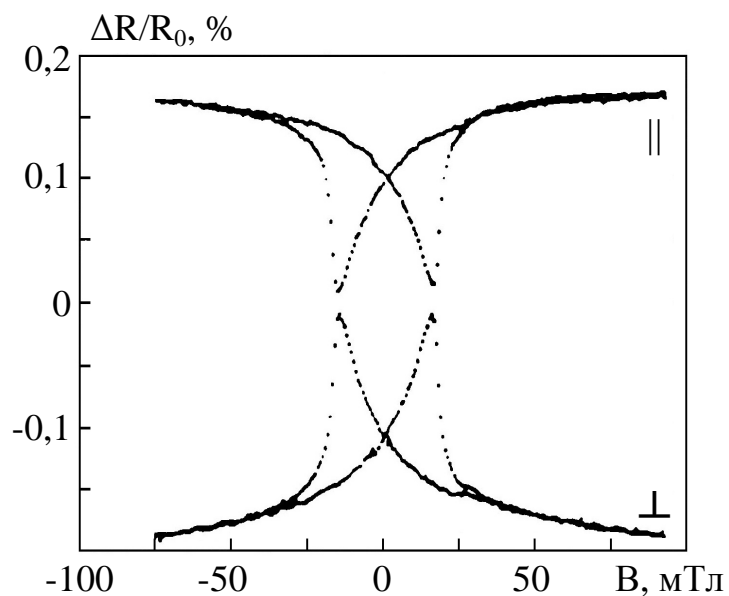


Рис. 1.16. Зависимость продольного и поперечного магнитосопротивления от индукции магнитного поля для пленок Ni [145]

Выводы к разделу 1:

Анализ существующих литературных данных о структурно-фазовом состоянии и электрофизических свойствах пленочных сплавов Ni-Cu указывает на потребность в решении ряда задач. Для более полного понимания закономерностей формирования структуры, размерных и концентрационных явлений в электрофизических и магнитных свойствах тонких пленок сплавов есть необходимость рассмотрения вопросов, связанных с:

- особенностями структурного состояния пленок сплавов Ni-Cu на начальном этапе конденсации;
- выяснением влияния условий конденсации (материал, температура подложки, скорость напыления) и термостабилизирующей обработки на кристаллическую структуру и фазовый состав пленочных сплавов толщиной до 200 нм в широком интервале концентраций компонент;
- установлением общих закономерностей изменения параметра кристаллической решетки пленочных сплавов в интервале концентраций компонент (0-100) ат.%;
- выяснением характера температурных, концентрационных и размерных эффектов в электропроводности и температурном коэффициенте сопротивления;
- оценкой параметров электропереноса в пленочных сплавах Ni-Cu в рамках различных теоретических моделей размерных эффектов в электропроводности;
- установлением общих закономерностей поведения гальваномагнитных (продольное и поперечное магнитосопротивление) и магнитных (точка Кюри) свойств пленок сплавов Ni-Cu в зависимости от условий приготовления, концентрации компонент и толщины пленок.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Обобщая результаты литературного обзора, определим направление наших исследований. Выбор для исследования пленочных медно-никелевых сплавов был обусловлен целым рядом причин. Во-первых, если физические свойства массивных сплавов Ni-Cu изучены очень детально, что дало конкретный прикладной результат в виде широко используемого в электротехнике константана и др., то в случае тонких пленок этого сплава исследования носят фрагментарный характер. Авторы немногочисленных экспериментальных работ в большинстве случаев уделяли внимание изучению электрофизических свойств для пленок сплава Ni-Cu в очень узком интервале концентраций компонент и микронных толщин. Во-вторых, сплавы Ni-Cu в массивном состоянии во всем интервале концентраций составляющих имеют ГЦК-решетку, при этом с увеличением концентрации меди наблюдается постепенное «ослабление» ферромагнитных свойств. Наконец, никель является идеальным «кандидатом» для изучения магнитных свойств в зависимости от толщины, т. к. имеет наименьшее значение точки Кюри среди ферромагнитных металлов (Fe, Co); во всем интервале толщин никель, в отличие от Fe и Co, не имеет полиморфных переходов, сохраняя ГЦК-решетку, которая отвечает за ферромагнетизм.

Таким образом, пленочные сплавы Ni-Cu являются как бы «модельными» для изучения физических свойств подобных бинарных сплавов. В то же время, до этого времени электрофизические, и в особенности гальваномагнитные, свойства пленочных медно-никелевых сплавов изучены недостаточно. Комплексное исследование структуры, фазового состава, электрических и гальваномагнитных свойств пленочных сплавов Ni-Cu в широком интервале концентраций, толщин и температур даст возможность систематизировать экспериментальные результаты.

2.1. Получение образцов пленочных сплавов Ni-Cu [150, 151]

Метод получения пленочных сплавов испарением и конденсацией в вакууме интенсивно развивается и приобретает широкое распространение в разных областях науки и техники благодаря универсальности технологии, высокой продуктивности процесса, малой энергоемкости, отсутствию загрязнения окружающей среды. Эти и ряд других показателей определяют конкурентоспособность данного метода в сравнении с другими методами получения пленочных сплавов (электроосаждением, плакированием, металлизацией, распылением и др.).

Качество формируемых пленок, воспроизводимость их функциональных свойств, стабильность характеристик в разных условиях эксплуатации существенно зависят от закономерностей испарения и конденсации. Способы получения многокомпонентных пленок и покрытий методом испарения и конденсации в вакууме можно разделить на две основные группы: 1) использование готовых сплавов в качестве исходного металлизатора (испарение конечных навесок, стационарный режим испарения, взрывное испарение); 2) формирование многокомпонентных пленок непосредственно на подложке (раздельное испарение компонент, диффузионный отжиг многослойных структур, насыщение в парах).

Прямое испарение соединений достаточно широко используется в технологии получения многокомпонентных пленок и покрытий благодаря своей простоте с точки зрения конструктивного решения. В то же время, при таком способе испарения сплавов характер формирования пленок и их свойства определяются фракционированием сплавов при их испарении, что приводит к изменению состава пленочного сплава по сравнению с исходным.

Поэтому, для достижения поставленных в работе задач, нами был выбран метод одновременной раздельной конденсации компонент (метод Векшинского), позволяющий непосредственно получать на подложке пленочный сплав любого состава.

Для получения тонких пленок сплавов Ni-Cu использовалась промышленная вакуумная установка ВУП-5 производства Сумского ВАТ «Selmi», приспособленная к решению наших задач. Давление остаточной атмосферы в процессе получения и исследования пленок сплава Ni-Cu составляло (10^{-3} - 10^{-5}) Па.

Основными составляющими установки типа ВУП, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.1, являются вакуумная система и рабочий объем. Вакуумная система включает механический насос 2НВД-5ДМ (3), который создает предварительное разрежение, и диффузионный насос НВДН-160 (2) для получения высокого вакуума. Электромагнитные клапаны (5) и (7) позволяют проводить предварительное откачивание диффузионного насоса или рабочего объема (1) при помощи механического насоса. Между камерой и диффузионным насосом установлены высоковакуумная азотная ловушка (15) и высоковакуумный клапан с пневматическим приводом (6). Для измерения низкого вакуума в системе служат термопарные преобразователи типа ПМТ-2 (9, 10, 12), высокий вакуум измеряется ионизационными преобразователями типа ПМИ-2 (11, 13). Клапан (8) используется для напуска воздуха или определенного газа в рабочую камеру.

Осаждение пленок осуществлялось методом одновременного испарения чистых металлов из двух независимых источников по методике, описанной в [152]. Выбор методов испарения металлов-компонент сплава обуславливался такими физическими свойствами материалов, как температура плавления и давление насыщенного пара [30]. Так, для конденсации меди применялся метод термического испарения. При этом использовались ленточки из вольфрамовой фольги толщиной 0,2 мм. Пленки никеля получали методом электронно-лучевого испарения при помощи электронной диодной пушки, схема которой представлена на рис. 2.2. Она состоит из анодного и катодного узлов, соединенных керамическими стержнями-изоляторами. Высокое напряжение на анод пушки (до 3 кВ) подавалось при помощи

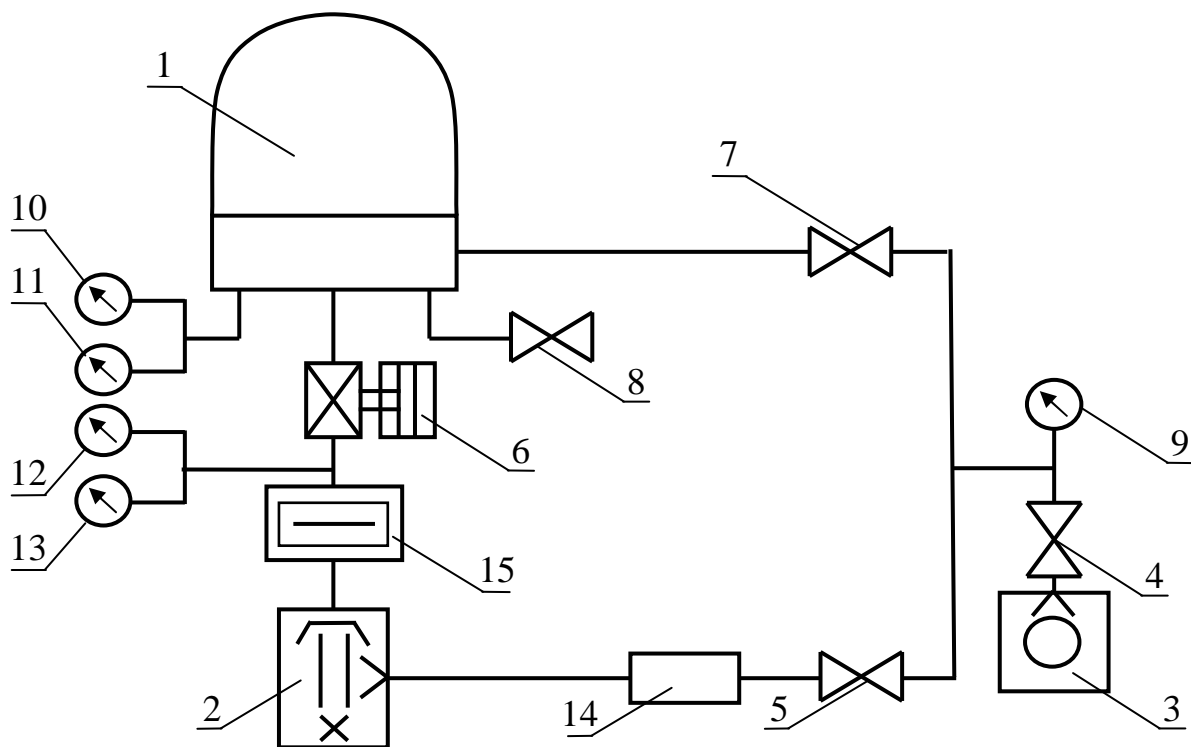


Рис. 2.1. Схема вакуумной установки ВУП-5:

- 1 – рабочий объем;
- 2 – диффузионный насос;
- 3 – форвакуумный насос;
- 4, 5, 7, 8 – электромагнитные клапаны;
- 6 – клапан с пневматическим приводом;
- 9-13 – датчики для измерения давления;
- 14 – форбалон;
- 15 – высоковакуумная азотная ловушка

переполюсованного серийного блока питания БП-100. Никель прикреплялся к вольфрамовому аноду точечной сваркой. Разогрев анода до необходимой температуры происходил при его бомбардировании расфокусированным пучком электронов, вырывающихся из термокатода (вольфрамовая проволока диаметром 0,3 мм). Чистота испаряемых металлов составляла не меньше чем 99,98%.

Конденсация пленок производилась при различных температурах подложки (300 К, 400 К, 500 К и 600 К). Скорость конденсации определялась по времени конденсации и конечной толщине образца. В процессе конденсации она оставалась постоянной и составляла (0,5-1,5) нм/с, в зависимости от режимов испарения.

Конструкция изготовленного нами подложкодержателя, схема которого представлена на рис. 2.3, позволяла получать за один технологический цикл напыления четыре пленочных образца (4) разной концентрации компонент при практически одинаковой толщине. Геометрические размеры исследуемых образцов задавались при помощи специальной маски, изготовленной с высокой точностью из нихромовой фольги.

В качестве подложек использовались полированные оптические стекла с предварительно нанесенными контактными площадками (2) (исследование электрофизических и магниторезистивных свойств), монокристаллы NaCl и углеродные пленки (7) (структурные исследования). Экраны (1, 3) обеспечивали раздельное попадание на «свидетели» толщины (5, 6) компонент сплава. Обработка подложек производилась по общепринятой методике – химическая очистка с последующим кипячением в дистиллированной воде и сушкой перед установкой в вакуумную камеру и дегазация нагреванием до 700 К в течение получаса.

Толщина пленок измерялась при помощи микроинтерферометра МИИ-4. Нами была произведена его модернизация для упрощения процесса измерения толщины пленки и повышения точности измерений. В качестве источника света использовался миниатюрный полупроводниковый лазер

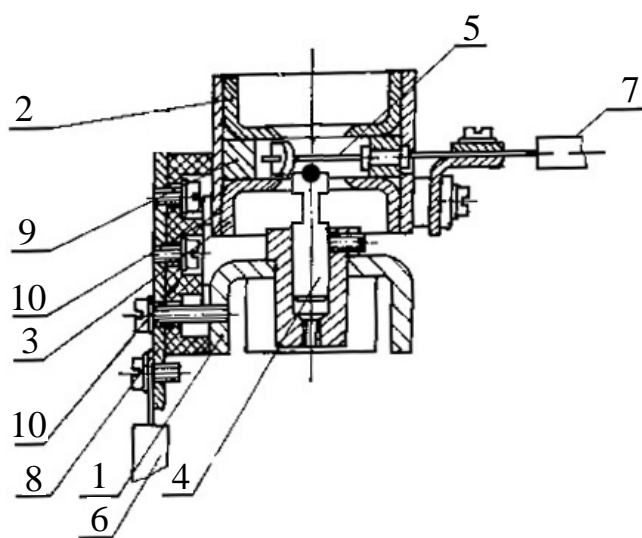


Рис. 2.2. Схема электронно-лучевой пушки диодного типа [153]:

- 1 – корпус;
- 2, 3 – экран;
- 4 – анод;
- 5 – катод;
- 6,7 – провод;
- 8 – кронштейн;
- 9, 10 – изолятор

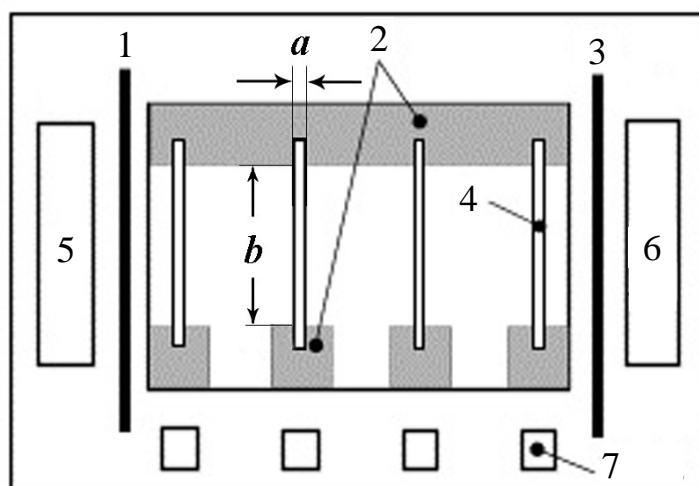


Рис. 2.3. Схема подложкодержателя:

- 1, 3 – экраны;
- 2 – контактные площадки;
- 4 – пленочные образцы ($a = 2 \pm 0,05$ мм, $b = 10 \pm 0,05$ мм);
- 5, 6 – стекла «свидетели»;
- 7 – монокристаллы NaCl, углеродные пленки

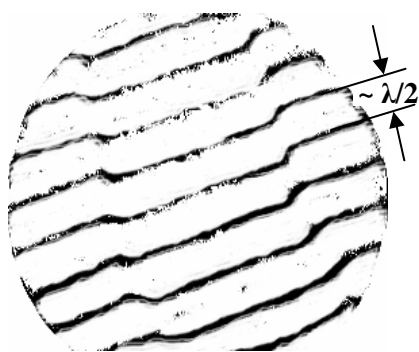


Рис. 2.4. Интерференционная картина для

расчета толщины пленки измерения толщины, особенно в области толщин $d < 50$ нм. Погрешность измерения толщины составляет 5-10% для толщин (50-200) нм и 10-15% для толщин $d < 50$ нм.

Необходимо отметить, что в случае ультратонких (островковых) пленок, как правило, под толщиной пленки d принято понимать не среднюю высоту островка, а весовую толщину пленки, которая определяется по времени напыления и известной скорости осаждения ω . В этом случае говорят об эффективной толщине пленки (см., например, [154]). Ультратонкие образцы сплавов Ni-Cu получались при экспонировании подложки в потоке пара в течение (1-10) секунд. Процесс конденсации пленок-«свидетелей» составлял (100-150) секунд, что позволяло измерять их толщину с точностью (5-10)%. Учитывая погрешность при измерении времени конденсации t_k , погрешность определения эффективной толщины составляет (55-60)% при $t_k = 1$ с и уменьшается до (10-15)% при увеличении t_k до 10 с.

Для определения концентрации компонент использовались расчетный метод и рентгеновский микроанализ (см. пункт 2.4). Суть расчетного метода иллюстрирует схема, представленная на рис. 2.5.

Исходя из геометрии системы «подложка-испарители», толщину отдельных компонент в точке М можно рассчитать из соотношений [30]:

$$d_1 = d_{01} \left[1 + \left(\frac{l_1}{h} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{и} \quad d_2 = d_{02} \left[1 + \left(\frac{l_2}{h} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.1)$$

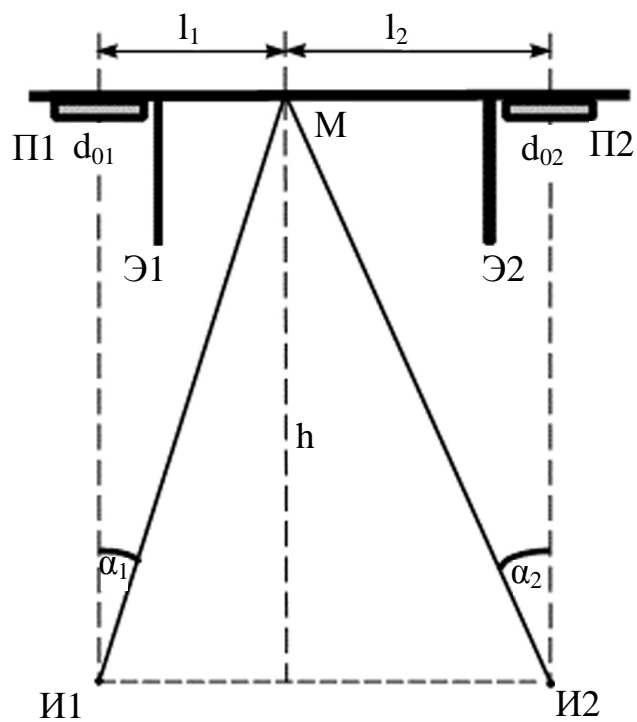


Рис. 2.5. Геометрия системы «подложка-испарители» для расчета концентрации компонент сплава:

Э1, Э2 – экраны;

И1, И2 – испарители;

П1, П2 – стеклянные пластины «свидетели» толщины

где d_0 – толщина пленки в точке, находящейся над испарителем;
 l_1, l_2 – расстояние от середины «свидетеля» до точки М;
 h – расстояние от плоскости испарителей до плоскости подложки.

Для нахождения концентрации компонент сплава в точке М можно воспользоваться очевидными соотношениями:

$$C_1 = \frac{D_1 d_1 \mu_1^{-1}}{D_1 d_1 \mu_1^{-1} + D_2 d_2 \mu_2^{-1}} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{D_2 d_2 \mu_2^{-1}}{D_1 d_1 \mu_1^{-1} + D_2 d_2 \mu_2^{-1}}, \quad (2.2)$$

где D_1 и D_2 – плотности пленок каждого из материалов;
 μ_1 и μ_2 – молярные массы.

Учитывая, что в массивных образцах $D_{Ni} \approx D_{Cu}$, и принимая, что это же выполняется и для пленок, соотношения (2.2) преобразуются до вида:

$$C_1 = \frac{d_1 \mu_2}{d_1 \mu_2 + d_2 \mu_1} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{d_2 \mu_1}{d_1 \mu_2 + d_2 \mu_1}. \quad (2.2')$$

Поскольку концентрация компонент сплава определялась толщинами d_1 и d_2 , то и погрешность определения концентрации компонент такая же, как и для толщины.

Для проведения отжиговых экспериментов в диапазоне температур $T = (100-700)$ К была доработана вакуумная камера ВУП-5 (рис. 2.6) и изготовлен специальный держатель подложек (рис. 2.7, 2.8). В верхнюю часть колпака вакуумной камеры был вварен отрезок трубы из нержавеющей стали диаметром 180 мм и высотой 130 мм с водяной рубашкой для охлаждения. В верхней его части он закрывался съемным фланцем с токовводами и емкостью для жидкого азота. Медный блок держателя подложек (толстостенное дно емкости для жидкого азота) обеспечивал в процессе конденсации необходимую температуру подложки, которая измерялась при помощи медь-константановой термопары с погрешностью

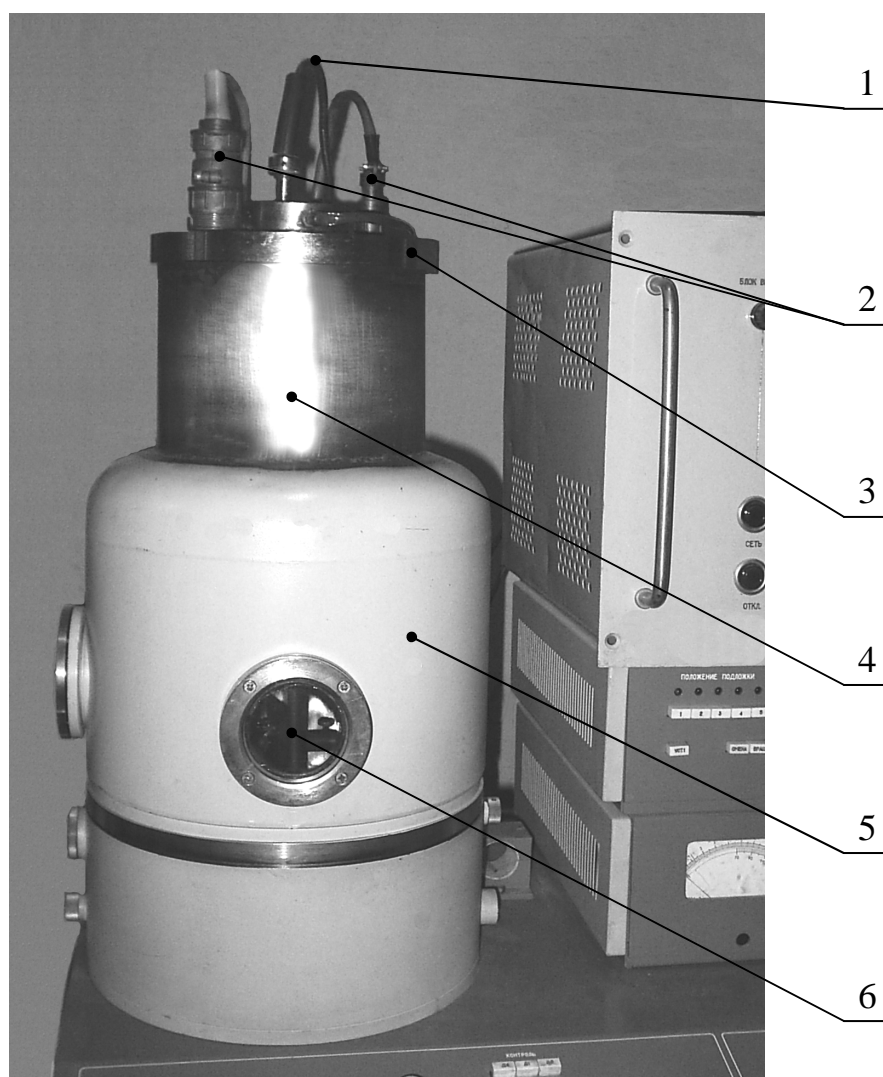


Рис. 2.6. Внешний вид колпака вакуумной камеры после доработки:

- 1 – подвод проточной воды для охлаждения съёмного фланца;
- 2 – токовводы;
- 3 – съёмный фланец;
- 4 – труба из нержавеющей стали с рубашкой для охлаждения проточной водой;
- 5 – колпак вакуумной установки ВУП-5;
- 6 – смотровое окно

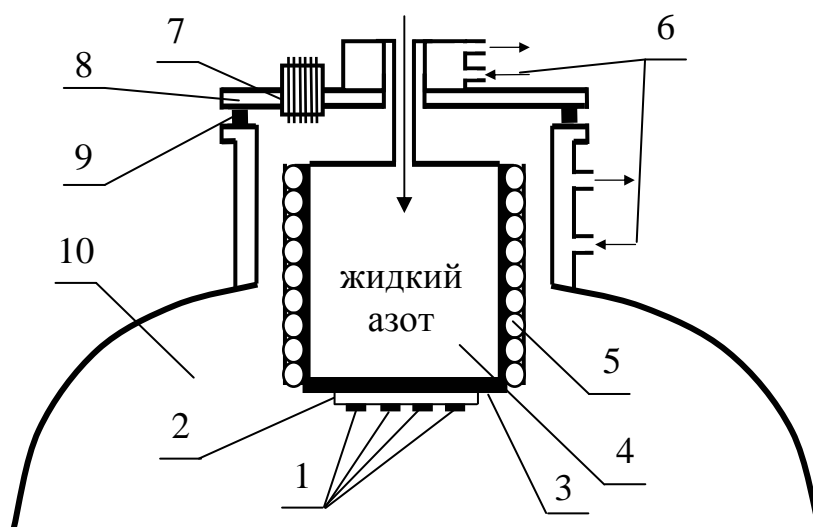


Рис. 2.7. Конструкция усовершенствованного держателя подложек:

- 1 – образцы;
- 2 – подложка;
- 3 – подложкодержатель;
- 4 – ёмкость для жидкого азота;
- 5 – нихромовый нагреватель;
- 6 – проточная вода;
- 7 – токовводы;
- 8 – фланец;
- 9 – вакуумное уплотнение;
- 10 – рабочий объем

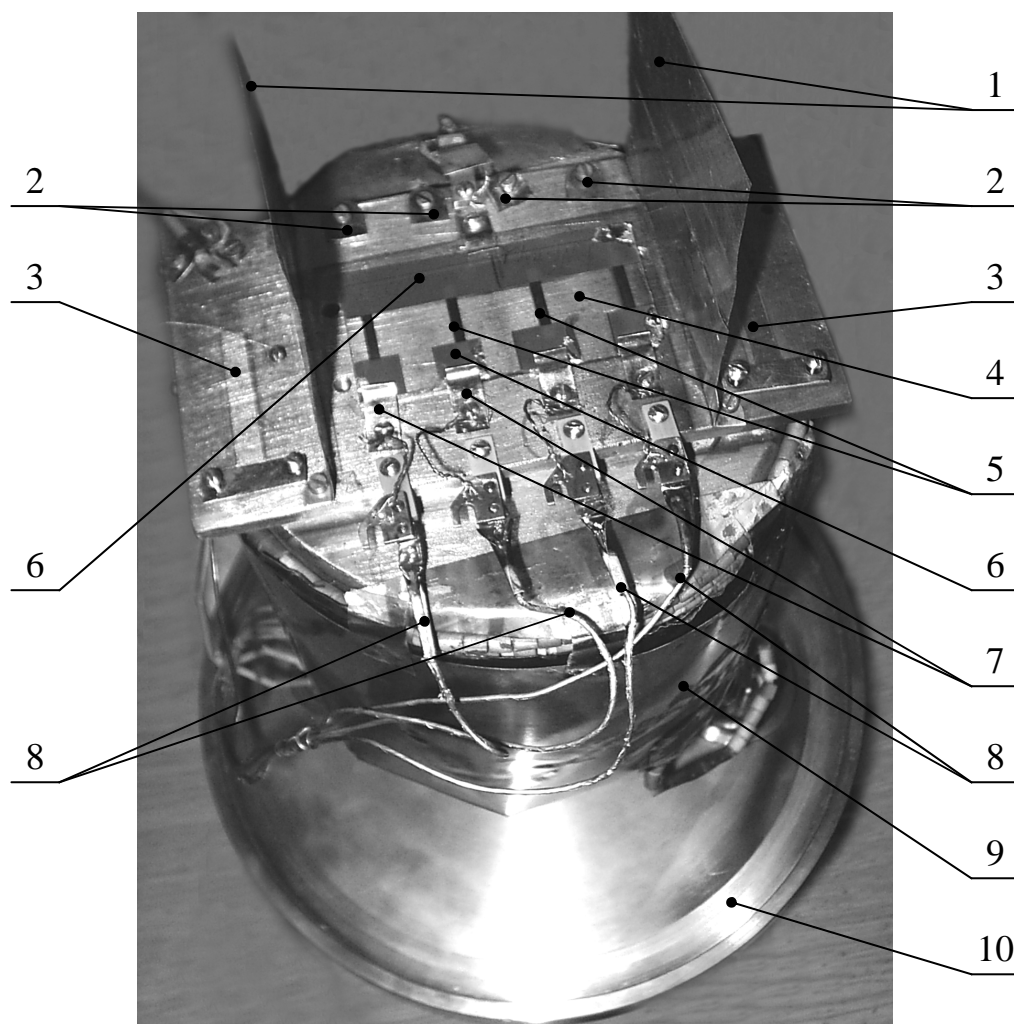


Рис. 2.8. Внешний вид держателя подложек:

- 1 – экраны Э1 и Э2;
- 2 – зажимы для кристаллов NaCl;
- 3 – стекло «свидетель»;
- 4 – стеклянная подложка;
- 5 – пленочные образцы;
- 6 – контактная площадка;
- 7 – механический прижимной контакт;
- 8 – измерительные провода;
- 9 – емкость для жидкого азота с нихромовым нагревателем;
- 10 – съемный фланец

± 10 К. При необходимости образцы можно было нагревать до 700 К при помощи нихромового нагревателя и охлаждать до 100 К, заливая внутрь стакана жидкий азот. Для предотвращения перегрева и обмерзания съемного фланца с токовводами использовалось его охлаждение проточной водой.

Конденсация пленочных образцов производилась в отсутствие внешнего ориентирующего магнитного поля (если не учитывать магнитное поле Земли), что позволяло получать пленки изотропными в магнитном отношении.

2.2. Методика исследования электропроводности тонких пленок сплава Ni-Cu [155-157]

Для исследования электросопротивления пленочные образцы конденсировались на полированную стеклянную пластину с предварительно нанесенными при $T = 600$ К контактными площадками. Пластина закреплялась на медном подложкодержателе и имела с ним хороший теплоконтакт. Для обеспечения адгезии контактной площадки с поверхностью стекла первым слоем наносился Cr толщиной $d \approx 50$ нм, вторым – слой Cu толщиной $d = (100-150)$ нм, обеспечивающий высокую электропроводность. На рис.2.9 представлена серия микроснимков поверхностей места соприкосновения пленки и контакта (рис. 2.9 б, г), пленки (рис. 2.9 в), контакта (рис. 2.9 д), полученных с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-103-01, а также соответствующие им характеристические рентгеновские спектры с локальных участков размерами 10×10 мкм, позволяющие определить элементный состав (подробнее см. п. 3.3). Снимки показывают отсутствие микротрещин как в месте контакта, так и в самих пленочных образцах, прошедших полный цикл термостабилизации в процессе отжига до 700 К.

Геометрические размеры (длина b , ширина a) пленки (см. рис. 2.3) задавались отверстиями, изготовленными с высокой точностью в

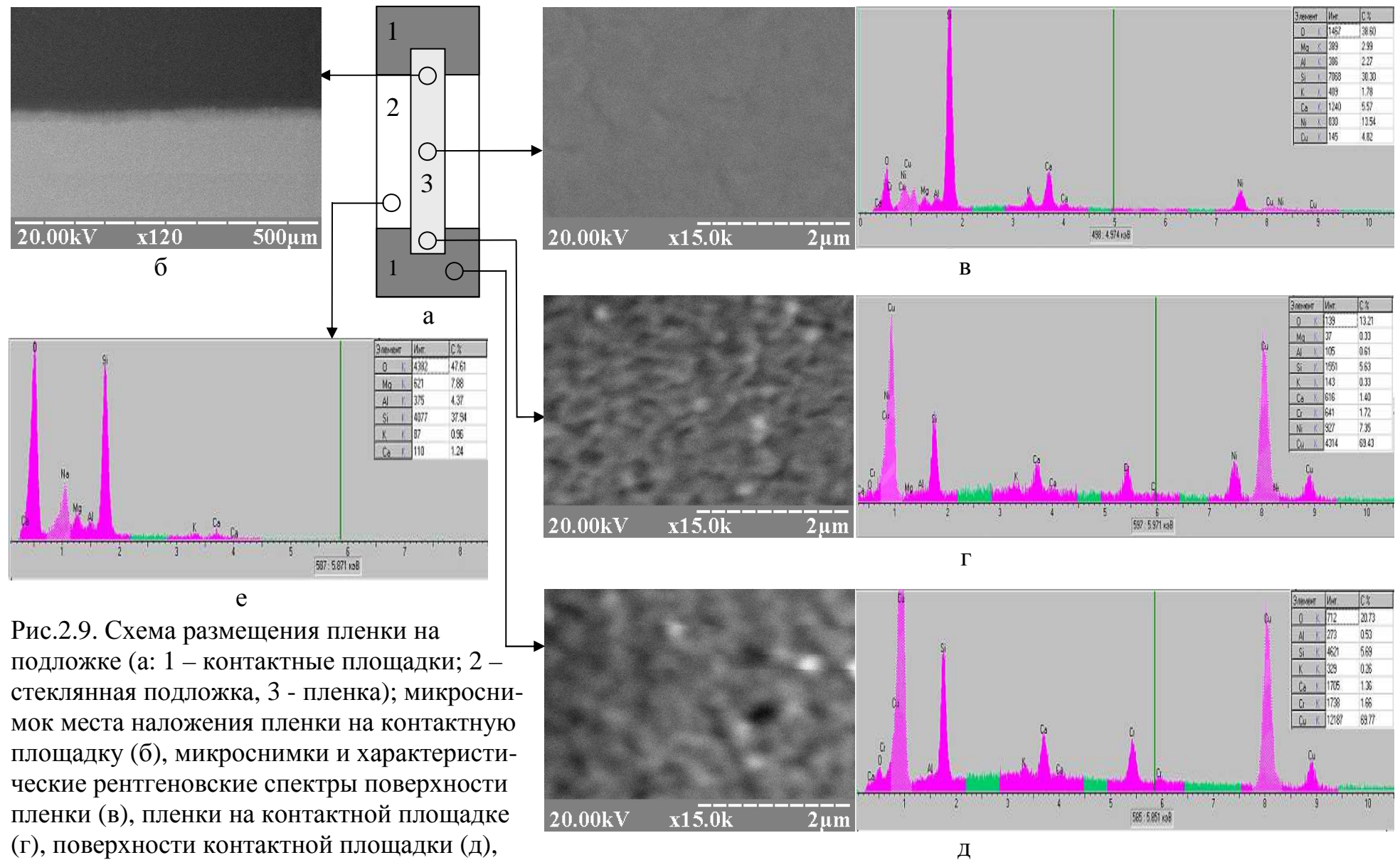


Рис.2.9. Схема размещения пленки на подложке (а: 1 – контактные площадки; 2 – стеклянная подложка, 3 - пленка); микроснимок места наложения пленки на контактную площадку (б), микроснимки и характеристические рентгеновские спектры поверхности пленки (в), пленки на контактной площадке (г), поверхности контактной площадки (д), стеклянной подложки (е)

механических масках из нихромовой фольги. На соприкасающуюся с подложкой поверхность маски в качестве изолятора наносился тонкий слой диэлектрика (SiO_2). Маска жестко закреплялась на подложкодержателе и плотно прилегала к поверхности стеклянной пластины-подложки. Этим достигалось постоянство размеров получаемых пленочных образцов во всех экспериментах.

Сопротивление образцов во время конденсации и в процессе термостабилизации измерялось при помощи универсального цифрового вольтметра В7-23 с точностью 0,01 Ом (для пленок с сопротивлением больше 100 Ом – 0,1 Ом).

Удельное сопротивление пленки ρ было получено расчетным путем, зная размеры a и b , толщину d пленки и ее электросопротивление R согласно соотношению $\rho = R d a b^{-1}$. Погрешность расчета удельного сопротивления определялась в основном погрешностью измерения толщины пленки и составляла 10-15% при $d < 50$ нм и 5-10% при $d > 50$ нм.

После конденсации пленки выдерживались при температуре подложки ($T_{\text{п}}$) в течение 30 минут. Термостабилизация физических свойств пленок осуществлялась по схеме «нагрев↔охлаждение» с постоянной скоростью (2-3) К/мин на протяжении 3-х циклов в интервале температур (300-700) К. После проведения такой обработки температурный ход электросопротивления воспроизводился с большой точностью.

По полученным в результате термообработки зависимостям $R(T)$ рассчитывалась величина термического коэффициента сопротивления исходя из соотношения $\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$. Поскольку при определении β геометрические размеры пленки не учитываются, то точность определения ТКС была выше, чем для удельного сопротивления, и зависела только от точности измерения сопротивления и температуры.

2.3. Методика исследования фазового состава и кристаллической структуры пленочных образцов [156, 158-160]

С целью изучения кристаллической структуры и фазового состава пленочных сплавов проводились электронно-микроскопические (просвечивающие электронные микроскопы ЭМ-125, ПЭМ-100-01) и электронографические (электронограф на базе УЭМВ-100К) исследования. Для проведения исследований пленки конденсировались на свежие сколы (001) NaCl (KBr) или на углеродные пленки. После термостабилизирующей обработки необходимые для исследования свободные пленки получали путем растворения NaCl в дистиллированной воде и вылавливания на микроскопическую сеточку.

Обработка полученных электронограмм включала в себя измерение диаметров дифракционных колец в двух взаимно перпендикулярных направлениях (компаратор ИЗА-3) и расчет межплоскостных расстояний и параметра решетки по известным (см., например, [161]) соотношениям:

$$d_{hkl} = \frac{d_{hkl}^0 D^0}{D}, \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.7)$$

где d_{hkl}^0 – табличные значения межплоскостных расстояний эталона;

D^0 – диаметр дифракционного кольца эталона;

D – диаметр дифракционного кольца исследуемого материала;

a – параметр решетки;

hkl – индексы Миллера.

Постоянные прибора $C = d_{hkl}^0 D^0$ определялись при помощи эталонного образца в виде отоженных тонких пленок Al толщиной (30-40) нм. На рис. 2.10 представлена, как образец, электронограмма пленки эталона (Al), а в табл. 2.1 приведен пример расчета постоянной прибора C .

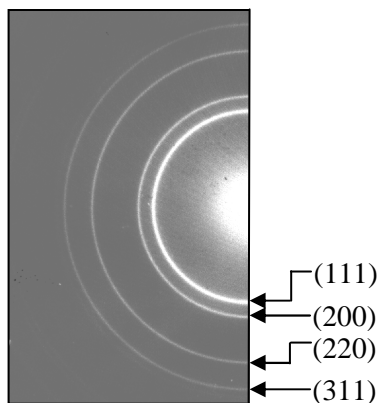


Рис. 2.10. Электронограмма пленки эталона

Пример расчета постоянной прибора

hkl	D_{cp} , мм	d_{hkl} , нм	C , 10^{-13} м	C_{cp} , 10^{-13} м
111	24,669	0,2338	57,676	57,683
200	28,474	0,2025	57,659	
220	40,285	0,1432	57,689	
311	47,266	0,1221	57,711	

Информация о размерах и форме кристаллитов получалась при обработке микроснимков кристаллической структуры пленочных образцов. На основании полученных данных строились гистограммы в виде зависимости $N = f(L)$. Средний размер кристаллитов в плоскости пленки определялся при помощи соотношения:

$$L = \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots + N_n L_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}, \quad (2.8)$$

где N_i , L_i – количество и среднее значение размера кристаллитов в интервале $L_i + \Delta L_i$ ($\Delta L_i = L_{i+1} - L_i$).

2.4. Методика исследования элементного состава пленочных образцов [162, 163]

2.4.1. Метод рентгеноспектрального микроанализа

Исследование элементного состава тонких пленок Ni-Cu осуществлялось с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-103-01, в состав которого входит приставка для проведения рентгеноспектрального микроанализа образца. Основными преимуществами метода рентгеноспектрального микроанализа являются его высокая локальная чувствительность, глубинная и поперечная локальность и неразрушающее

воздействие на образец. Возможность локального определения элементного состава вещества реализуется благодаря использованию электронного пучка, сфокусированного в узкую зону. Таким образом, у нас была возможность выделять определенный участок образца, получать (при необходимости) его электронно-микроскопическое изображение в отраженных электронных лучах и одновременно с этим фиксировать рентгеновское излучение от этого участка.

Исследование элементного состава образцов осуществлялось при помощи рентгеновского микроанализатора путем измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения и последующей обработки информации с помощью компьютера [164, 165]. В наших исследованиях для анализа состава рентгеновского излучения использовался спектрометр с дисперсией по энергии (ЭДС), схема которого представлена на рис. 2.11.

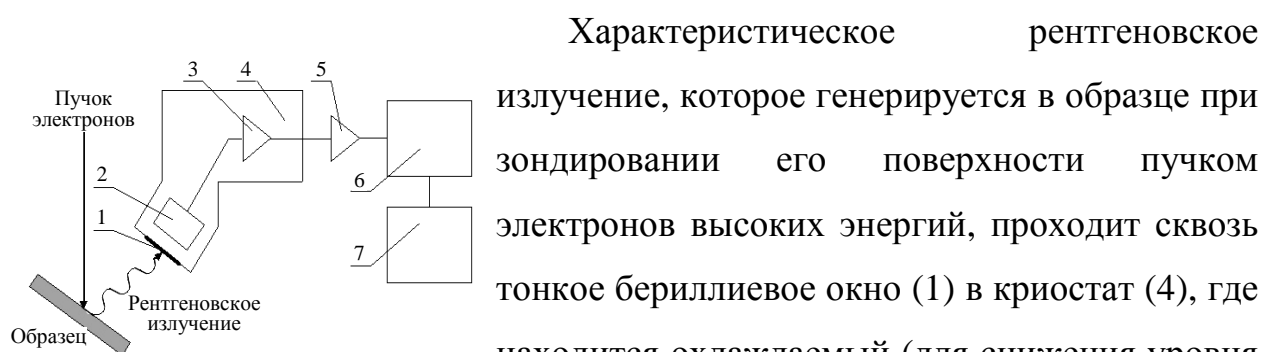


Рис. 2.11. Схема спектрометра с дисперсией по энергии [165]

подается в виде спектра зависимости количества импульсов от энергии рентгеновских квантов [165, 166].

Поскольку количество вещества в исследуемых нами пленочных образцах чрезвычайно мало, в особенности для пленок с эффективными толщинами $d \sim 1$ нм, то характеристический рентгеновский спектр вещества пленки возбуждался при сканировании электронным пучком участка пленки с размерами 300×300 мкм. Это позволяло получать интегрированные данные об элементном составе пленки, не перегревая ее при этом электронным пучком. Для более толстых пленок можно было уменьшить размер электронного зонда до 1 мкм.

Точность анализа элементного состава вещества по рентгеновским спектрам зависит от многих факторов (ток пучка, ускоряющее напряжение, выбор эталона и т.д.), что приводит к необходимости введения поправок, учитывающих различия в рассеянии электронов, генерации рентгеновского излучения и эмиссии рентгеновских лучей для образца и эталона. Необходимо отметить, что существующие методики внесения поправок (метод «матричных» поправок или ZAF-коррекции, метод α -коэффициентов, эмпирический метод и др.) в большинстве случаев подходят лишь для массивных образцов.

Хотя теория количественного элементного рентгеноспектрального анализа тонких пленок основывается на тех же предпосылках, что и для массивных образцов (модельные представления о физических процессах взаимодействия электронов с веществом), рентгеноспектральный микроанализ тонких пленок имеет свои особенности, обусловленные отличиями процессов образования, поглощения и прохождения рентгеновского излучения в массивных и тонкопленочных образцах.

Метод количественного анализа состава тонких пленок, основанный на использовании массивного эталона, дает следующее выражение для отношения интенсивностей излучения от пленочного образца (I) и массивного эталона (I_0) из чистого элемента с атомной массой A [164, 167]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{QS}{C_A R} Dd. \quad (2.9)$$

где C_A – массовая концентрация элемента;

R – фактор обратного рассеяния, учитывающий уменьшение интенсивности вследствие выхода части электронов из мишени;

S – тормозной фактор, учитывающий потери энергии электронов при их взаимодействии с атомами мишени;

Q – поперечное сечение ионизации атомов вещества;

D – плотность образца.

Следует, однако, отметить, что методы, основанные на использовании массивных эталонов, достаточно неудобны в практике микроанализа пленочных образцов, поскольку оценка массовой толщины (Dd) может явиться причиной заметных ошибок.

Поэтому для исследования элементного состава тонких пленок Ni-Cu нами использовался метод, базирующийся на использовании в качестве эталона тонкой пленки известного состава. В данном случае отношение интенсивностей от образца (I) и эталона ($I_{\text{эт}}$) можно записать в простом виде [164, 165, 167]:

$$\frac{I}{I_{\text{эт}}} = \frac{CDd}{C_{\text{эт}} D_{\text{эт}} d_{\text{эт}}}. \quad (2.10)$$

В случае близких значений плотности компонент, что имеет место для исследуемого сплава ($D_{\text{Ni}} = 8,897 \text{ г/см}^3$, $D_{\text{Cu}} = 8,932 \text{ г/см}^3$ [36]), соотношение (2.10) можно переписать в виде:

$$C = C_{\text{эт}} \frac{I d_{\text{эт}}}{I_{\text{эт}} d}. \quad (2.11)$$

При проведении количественного анализа пленочных сплавов Ni-Cu в качестве эталона были взяты тонкие пленки Ni, что дало возможность рассчитать концентрацию никеля в образце при помощи соотношения (2.11). Учитывая, что пленки сплава Ni-Cu являются бинарными, концентрация меди определялась исходя из соотношения $C_{Cu} = 1 - C_{Ni}$.

2.4.2. Метод вторично-ионной масс-спектрометрии

Для получения сведений о наличии в пленочных сплавах Ni-Cu гидридов, оксидов, нитридов и других химических соединений, образование которых возможно при взаимодействии материала пленки с активными газами остаточной атмосферы, нами использовался метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), который является одним из самых чувствительных современных методов исследования поверхностей и тонких пленок.

Метод ВИМС базируется на зондировании поверхности пучком ускоренных ионов инертных газов с энергиями (1-20) кэВ, в результате которого происходит проникновение первичного пучка в глубину мишени, упругое или неупругое его рассеяние, сорбция на поверхности и т.д. Одновременно с этим часть атомов образца-мишени, вследствие получения энергии, распыляется в виде положительно и отрицательно заряженных ионов (вторичная ионная эмиссия) или в нейтральном состоянии. Неупругие рассеяния вызывают вторичную электронную эмиссию и испускание световых квантов в широком диапазоне длин волн (от видимого до рентгеновского). Все эти виды излучения могут быть использованы для анализа состава вещества мишени. Метод ВИМС использует для получения информации о составе мишени в основном положительные ионы, вышедшие из образца.

Для проведения наших исследований применялся вторично-ионный масс-спектрометр MS-7201 M, принципиальная схема которого представлена

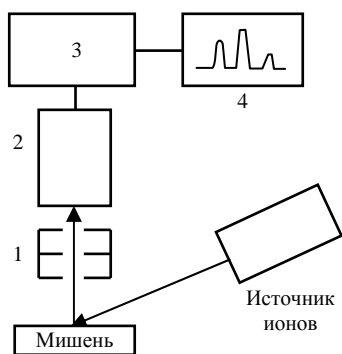


Рис. 2.12. Схематическое изображение MS-7201 M

на рис. 2.12. Вторичные положительно заряженные ионы собираются системой электростатических линз (1), фокусируются в узкий пучок и направляются в масс-анализатор (2), представляющий собой монополюсный фильтр масс. В масс-анализаторе происходит временное разделение ионов в зависимости от отношения их массы m к заряду q . Ионы с одинаковым отношением m/q создают в системе регистрации (3), представляющей собой вторичный электронный умножитель, ионный ток, определяемый выражением [168]:

$$J_A^+ = h_A S_A^+ J_{\Pi}, \quad (2.12)$$

где J_A^+ – ионный ток моноизотопного элемента;

h_A – эффективность регистрации ионов этого изотопа в данном приборе;

S_A^+ – коэффициент вторичной ионной эмиссии элемента A в матрице образца;

J_{Π} – полный ток первичного пучка ионов, падающего на образец.

После усиления ионные токи регистрируются самопишущим потенциометром (4) в виде масс-спектра.

Таким образом, ВИМС является разрушающим методом, одно и то же место образца можно проанализировать лишь один раз. Однако поскольку пятно анализа, как правило, малое, то повреждения образцу наносятся минимальные, и анализ можно повторить на соседнем участке.

При исследовании элементного состава пленок сплавов Ni-Cu методом ВИМС использовались стеклянные подложки с буферным слоем Al, необходимым для снятия электростатического напряжения. Расшифровка масс-спектров вторичных ионов, полученных в результате травления образцов первичными ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ, проводилась согласно методики, описанной в [168].

Как правило, расшифровка масс-спектра происходит в три этапа. На первом этапе устанавливается наличие пиков и составляется список пиков в зависимости от массового числа $M = m/q$. На втором этапе пики идентифицируются на основе выделения одноатомных ионов (и их изотопов), молекулярных ионов и их фрагментов в зависимости от массового числа M . На третьем этапе составляется список идентифицированных элементов и соответствующих им атомных концентраций (с учетом изотопного состава элементов).

Первые два этапа составляют суть качественного анализа. В случае необходимости проведения количественного анализа необходимо учитывать, что коэффициенты вторичной ионной эмиссии (коэффициенты выхода S_A^+) зависят от целого ряда факторов (состояния поверхности, химической природы и кристаллической структуры матрицы-образца и др.) и определяются, как правило, с помощью эталона, имеющего близкий химический состав с исследуемым образцом. Для определения S_A^+ можно воспользоваться следующим соотношением [168]:

$$S_A^+ = S g_A^+ C_A, \quad (2.13)$$

где S – полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион);

g_A^+ – отношение числа вторичных положительных ионов элемента A к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц элемента;

C_A – атомная концентрация данного элемента в образце.

Величины g_A^+ и S определяются составом матрицы образца (энергией связи атомов твердого тела) и, к сожалению, не могут быть рассчитаны теоретически.

Комбинируя (2.12) и (2.13) для образца и эталона, получаем соотношение:

$$C_A^+ = \frac{J_A^+}{J_{ЭТ}^+} C_{ЭТ}^+ = \gamma C_{ЭТ}^+, \quad (2.14)$$

согласно которому можно произвести расчет состава исследуемого образца. При этом эталон должен иметь близкий химический состав с образцом и такое же структурное состояние. Для анализа пленочных образцов эталон также должен быть в виде пленки.

Проведение количественного анализа с использованием соотношения (2.14) предполагает последовательный анализ состава эталона и образца при неизменных параметрах первичного пучка ионов (состав, энергия, величина тока пучка). При исследовании сплава Ni-Cu, который является бинарным сплавом, для определения коэффициента γ в равной степени эффективно могут быть использованы как прямые отношения $J_{ОБ}^{Ni} / J_{ЭТ}^{Ni}$ ($J_{ОБ}^{Cu} / J_{ЭТ}^{Cu}$), так и перекрестные $J_{ЭТ}^{Ni} / J_{ЭТ}^{Cu}$ ($J_{ОБ}^{Ni} / J_{ОБ}^{Cu}$).

2.5. Методика исследования магнитосопротивления пленочных образцов [169, 170]

Эксперименты по термостабилизации физических свойств пленочных сплавов Ni-Cu производились как в вакуумной установке ВУП-5 при отсутствии внешнего магнитного поля, так и в специально изготовленной нами установке, внешний вид и схематическое изображение которой представлены на рис. 2.13, 2.14. Конструкция данной установки позволяла производить отжиг пленочных сплавов в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума (10^{-6} - 10^{-7}) Па в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 8$ кА/м (100 Ое).

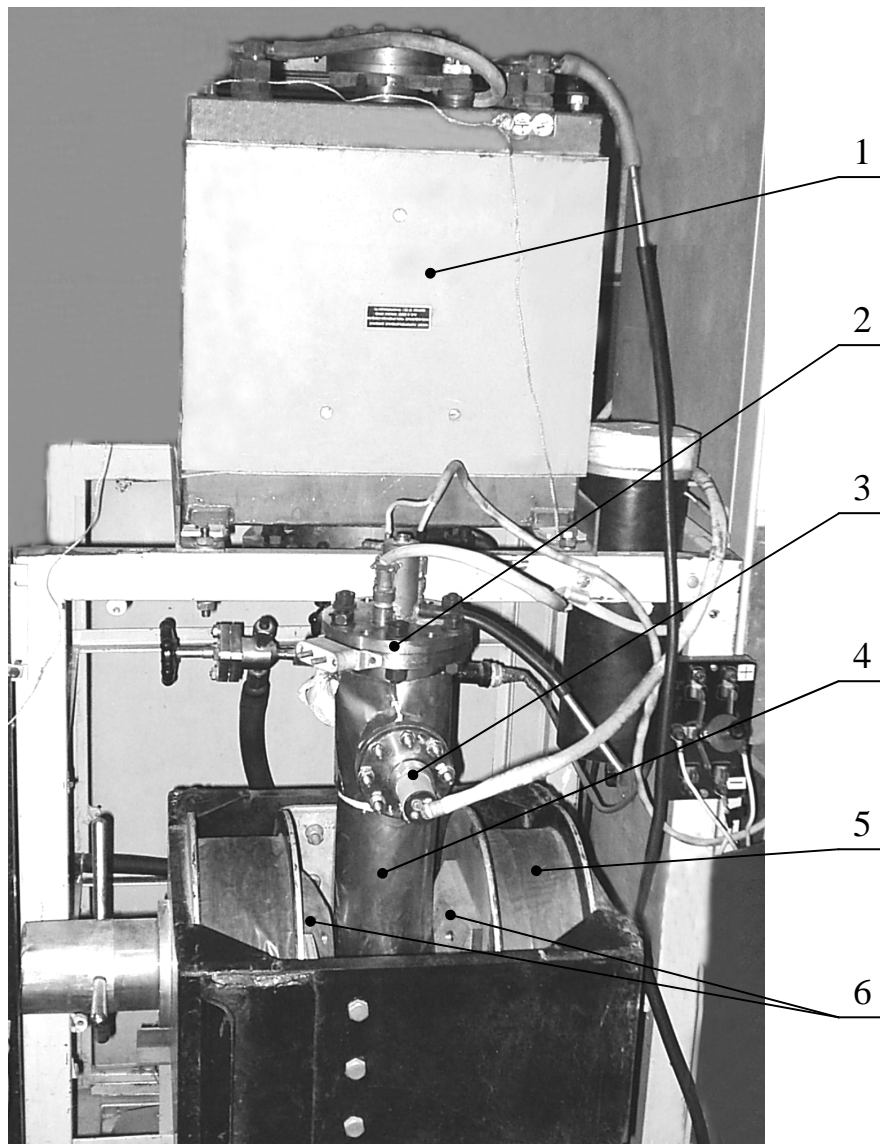


Рис. 2.13. Внешний вид установки для отжига образцов и измерения их магнитосопротивления:

- 1 – магниторазрядный насос НМДО-0,25;
- 2 – съемный фланец с токовводами;
- 3 – манометрический преобразователь ПММ-32;
- 4 – рабочая камера;
- 5 – электромагнит;
- 6 – полюсные наконечники электромагнита

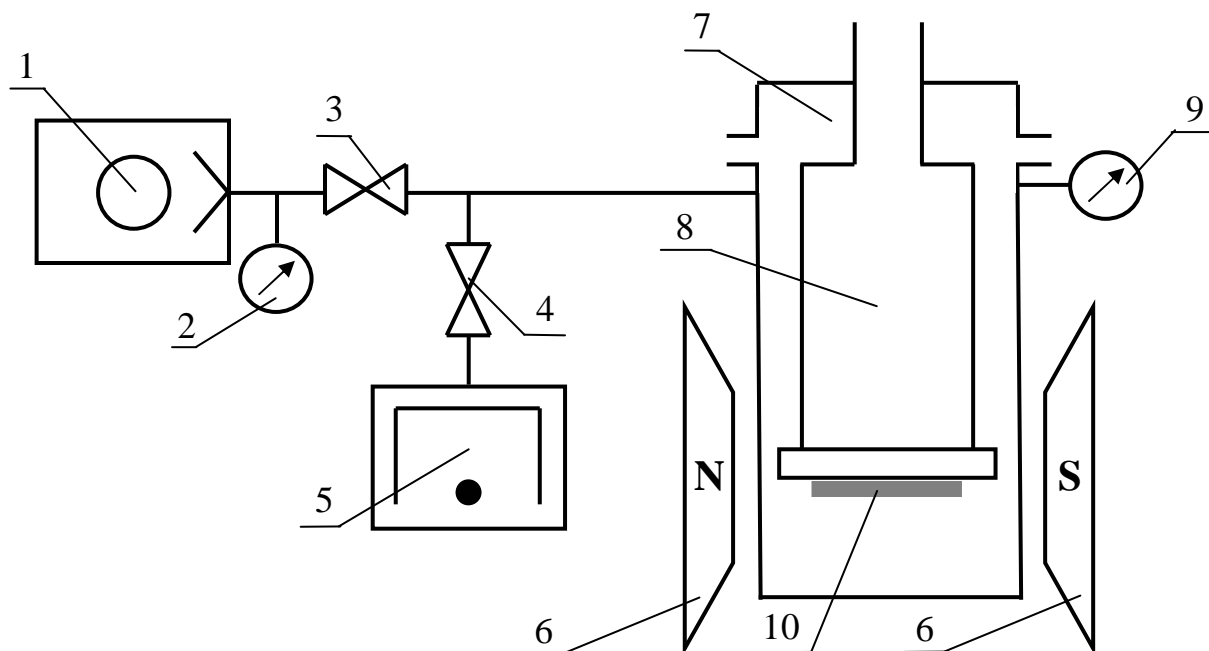


Рис. 2.14. Схема установки для отжига образцов и измерения их МС:

- 1 – механический насос;
- 2, 9 – манометрические преобразователи ПМТ-2 и ПММ-32;
- 3, 4 – запорные вентили ДУ-6 и ДУ-40;
- 5 – магниторазрядный насос;
- 6 – электромагнит;
- 7 – рабочая камера;
- 8 – емкость для жидкого азота;
- 10 – образцы

Основными элементами установки (см. рис. 2.14) являются прогреваемая до температуры 700 К рабочая камера (7), емкость для заливания жидкого азота (8) и электромагнит (6). Откачивание рабочей камеры до предварительного вакуума (10^{-1} Па) производится механическим форвакуумным насосом 2НВД-5М (1) с помощью коммутирующего вентиля (3). Магниторазрядный насос НМДО-0,25 (5) при помощи вентиля (4) позволяет производить откачивание рабочей камеры до сверхвысокого (10^{-7} Па) вакуума.

Рабочая камера установки, изготовленная из диамагнитной нержавеющей стали X18H10T, расположена между полюсами электромагнита, при помощи которого в межполюсном зазоре создается однородное магнитное поле с напряженностью H до 96 кА/м (1200 Ое). Электромагнит при необходимости можно вращать вокруг своей оси в горизонтальной плоскости, что позволяет изменять направление магнитного поля относительно исследуемых образцов.

Пленочные образцы на стеклянных подложках укрепляются на плоском дне тонкостенной емкости (8) из нержавеющей стали, приваренной в верхней своей части к съемному фланцу рабочей камеры. В этом же фланце располагались все необходимые для проведения эксперимента токовводы. Боковая внешняя поверхность емкости могла прогреваться при помощи нихромового нагревателя до $T = 700$ К. Такая конструкция держателя образцов позволяла, заливая в емкость (8) жидкий азот охлаждать образцы до 100 К, или нагревать их до 700 К, что давало возможность производить термостабилизирующий отжиг образцов (в магнитном поле или без него). Температура образцов контролировалась при помощи медь-константановой термопары с погрешностью ± 10 К.

В этой же установке нами производились и исследования изменения электрического сопротивления пленочных образцов под воздействием внешнего магнитного поля (магниторезистивный эффект или магнитосопротивление (МС)). Устанавливая направление магнитного поля \vec{H}

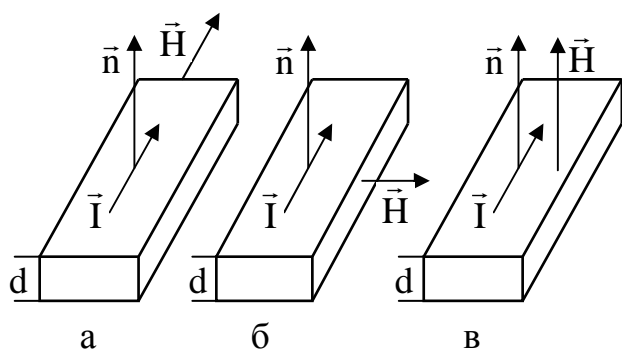


Рис. 4.14. Классификация эффекта магнитосопротивления в зависимости от ориентации \vec{H} , \vec{I} и \vec{n} : продольный (а); поперечный (б); перпендикулярный (в) эффект МС

вдоль направления протекания электрического тока \vec{I} производились измерения продольного магнитосопротивления, а поворачивая электромагнит на 90° , производились измерения поперечного магнитосопротивления пленочных образцов (рис. 4.14).

Поскольку в литературе не существует общепринятой методики расчета величины магнитосопротивления, нами использовалось соотношение, применяемое при расчетах величины МС в большинстве случаев (см., например, [32, 38]):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \quad (4.22)$$

где $R(H)$ – сопротивление пленочного образца во внешнем магнитном поле;

$R(0)$ – электросопротивление размагниченного образца.

Величина продольного $(\Delta R/R_0)_\parallel$ и поперечного $(\Delta R/R_0)_\perp$ магнитосопротивления выражалась в процентном отношении, как это принято в литературе. Измерения магнитосопротивления проводились в интервале температур (100-700) К.

Выводы к разделу 2:

1. В соответствии с направлением исследований была разработана методика получения пленочных сплавов, основанная на одновременном вакуумном испарении металлов из двух независимых источников (электронно-лучевая пушка для Ni и ленточки из вольфрамовой фольги для Cu); при этом сконструирован и изготовлен держатель подложек, позволяющий получать за один технологический цикл напыления 4 пленочных образца приблизительно одинаковой толщины, но с разной концентрацией компонент.
2. Разработана и реализована компьютерная система регистрации интерференционной картины, которая формируется в приборе МИИ-4, позволяющая существенно упростить процесс измерения толщины пленок и уменьшить погрешность измерения, особенно в области $d < 50$ нм.
3. Сконструирована и изготовлена установка, позволяющая производить измерения сопротивления пленочных образцов в постоянном магнитном поле как при комнатной температуре и атмосферном давлении, так и при термообработке (температурный интервал (150-700) К) в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума.

РАЗДЕЛ 3

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОЧНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cu

3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура пленок сплава Ni-Cu [150, 151, 155, 156, 158-160]

Как известно [2, 7], формирование структуры и свойств тонких пленок, получаемых вакуумным испарением, существенным образом определяется условиями конденсации. При этом важную роль играют материал, чистота, микрорельеф и температура подложки, степень вакуума и состав остаточной атмосферы, скорость конденсации вещества и т.д.

В работе [48] был проведен анализ влияния таких параметров, как давление и состав газов остаточной атмосферы (P), скорость конденсации (ω) и температура подложки (T_n) на фазовый состав и электрофизические свойства пленок. Для описания влияния перечисленных факторов авторами был введен эмпирический параметр конденсации (α), который можно представить в виде:

$$\alpha = \frac{P}{\omega \sqrt{T_n}}.$$

Анализируя данные [48] в целом, можно сделать вывод, что более чистые образцы можно получить при увеличении скорости их конденсации (при $P = \text{const}$) или при уменьшении давления газов остаточной атмосферы (при $\omega = \text{const}$). Таким образом, малым значениям α (низкое давление или высокая скорость конденсации металла) будут соответствовать лучшие вакуумные условия. Тогда в пленках с большей вероятностью должна

образовываться фаза, соответствующая массивным образцам. И наоборот, при больших значениях α возможно образование примесных фаз.

Согласно данным [48], пленки никеля имеют только ГЦК-фазу с параметром решетки $a = 0,351 \pm 0,001$ нм, что хорошо согласуется со значением параметра a_0 для массивных образцов, при значении параметра конденсации $\alpha < 2,9 \cdot 10^{-4}$ (Па·с)/(нм·К^{1/2}). Пленки меди, согласно данным [64, 76], при значениях параметра конденсации $\alpha < 1,0 \cdot 10^{-4}$ (Па·с)/(нм·К^{1/2}) имеют только ГЦК-фазу с параметром решетки $a = 0,361 \pm 0,001$ нм, что также хорошо согласуется со значением параметра a_0 для массивных образцов. В наших условиях конденсации ($P \sim 10^{-4}$ Па, $T_{\text{п}} = 300$ К) вышеизложенный критерий по параметру конденсации обеспечивался при скорости конденсации пленочных сплавов $\omega \geq 1$ нм/с.

Также для уменьшения влияния остаточных газов атмосферы на физические свойства исследуемых образцов использовался известный прием – предварительное распыление металлов на заслонку и внутреннюю поверхность рабочей камеры (при этом состав остаточной атмосферы существенно обедняется газами, активно взаимодействующими с конденсатом). Время же напыления непосредственно самих образцов было довольно коротким (особенно при получении островковых пленок).

Кроме того, медно-никелевые пленочные сплавы, как было отмечено в [31], за счет наличия никеля обладают повышенной стойкостью к коррозии даже при длительном воздействии атмосферного воздуха.

Пленочные сплавы Ni-Cu во всех исследованных нами интервалах толщин $d = (1-200)$ нм и концентраций $0 < C_{\text{Cu}} < 100$ ат.% имеют ГЦК-решетку с параметром, который зависит от концентрации компонент и изменяется в пределах от $a = 0,352$ нм до $a = 0,362$ нм. Эти результаты неплохо согласуются с литературными данными для массивных сплавов ($0,3524 < a_0 < 0,3615$ нм) [35].

Необходимо отметить, что формирование ГЦК-сплава происходит уже на стадии конденсации, что подтверждается электронографически (рис. 3.1).

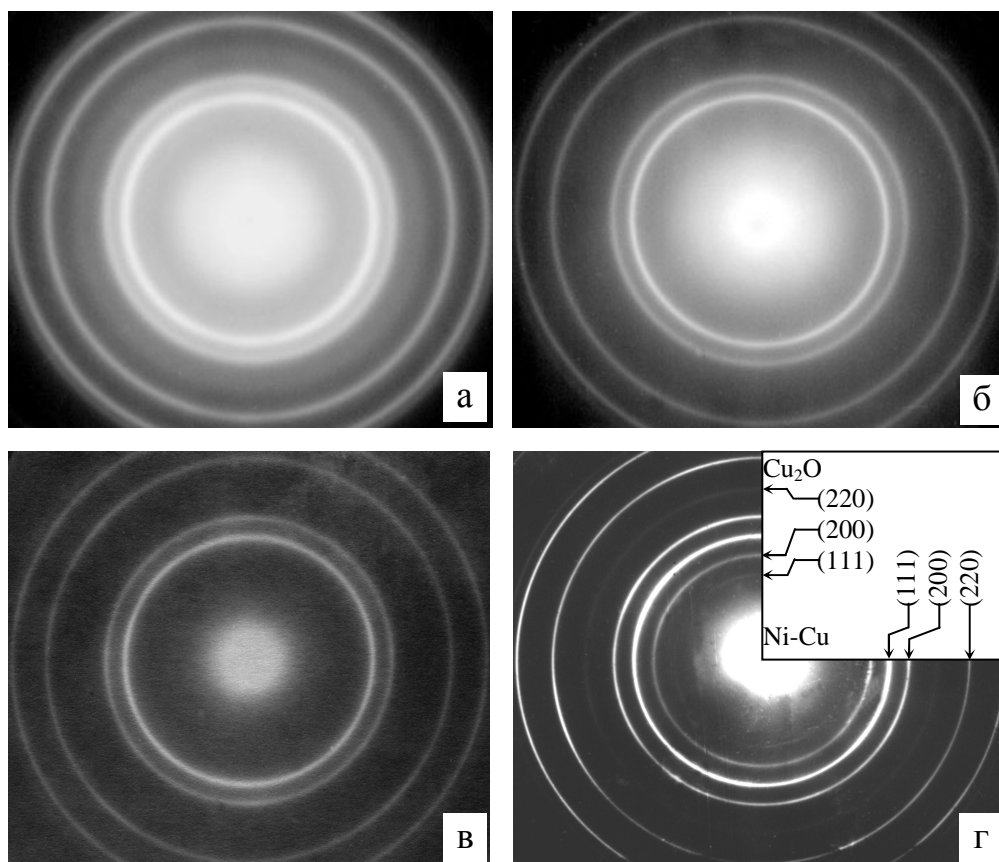


Рис. 3.1. Электронографические снимки неотожженных (а, в) и отожженных до 700 К (б, г) пленок сплава Ni-Cu: $d \approx 1$ нм, $C_{Cu} = 50,3$ ат. % (а, б); $d = 40$ нм, $C_{Cu} = 38$ ат. % (в, г)

Как видно из рис. 3.1, для неотожженных пленок во всем интервале толщин и концентраций первая линия (111) очень широкая. При этом создается впечатление, что она двойная (это имело бы место в случае эвтектического строения сплава ГЦК Ni + ГЦК Cu), однако это не так. Разность $\Delta d_{111} = d_{111}(\text{Cu}) - d_{111}(\text{Ni}) = 0,009$ нм вполне достаточна для того, чтобы электронографически наблюдать отдельно линии (111) Ni и (111) Cu.

Следует отметить, что в случае тонких пленок сплава Ni-Co, которые исследовались в работе [83], авторами наблюдались отдельно линии (111) ГЦК Ni и (111) ГЦК Co при $\Delta d_{111} < 0,002$ нм. Таким образом, результаты электронографических исследований позволяют утверждать, что ГЦК-сплав Ni-Cu формируется уже на стадии конденсации.

На электронограммах от термостабилизированных структурно-слошных образцов (рис. 3.1 г) иногда фиксируются дополнительные чрезвычайно тонкие линии (от 2 до 5 линий) оксида Cu_2O , имеющего ГЦК-решетку с параметром $a = (0,424-0,450)$ нм. Следует отметить, что две наиболее интенсивные линии (111) Cu_2O и (220) Cu_2O наблюдаются на электронограммах и от свежеконденсированных пленок при скорости их конденсации $\omega < 0,5$ нм/с. В то же время, следует отметить тот факт, что в наших экспериментальных условиях не наблюдались линии нестабильного

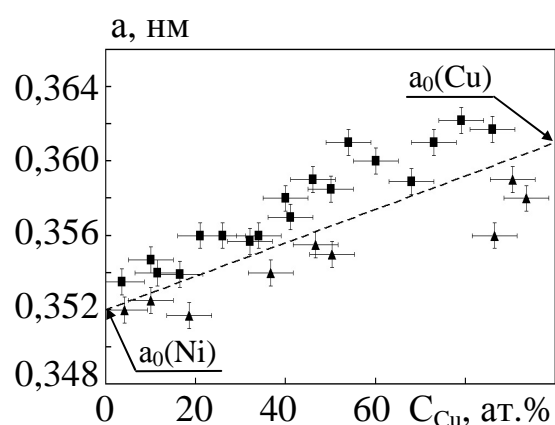


Рис. 3.2. Концентрационная зависимость параметра ГЦК-решетки сплавов Ni-Cu (температура измерений $T = 300$ К): ■ — сплошные пленки; ▲ — островковые пленки; --- — правило Вегарда

оксида NiO или стабильного нитрида Ni_3N , хотя ряд авторов (см., например, [48, 95]) отмечали это фазообразование в пленках никеля.

Результаты исследования зависимости параметра решетки пленочного сплава Ni-Cu от концентрации компонент представлены на рис. 3.2. Отметим тот факт, что в пленках сплава параметр решетки несколько больше по сравнению с

массивными образцами. Это увеличение частично можно объяснить проникновением атомов из остаточной атмосферы в кристаллическую решетку сплава, а частично тем, что атомы одной из компонент сплава в процессе конденсации могут занимать позиции, не соответствующие упорядоченному сплаву.

Как и для массивных образцов (пунктирная линия на рис. 3.2), для пленок сплава Ni-Cu наблюдается увеличение значений параметра решетки от $a = 0,353$ нм до $a = 0,362$ нм. Для сверхтонких образцов сплава Ni-Cu с эффективными толщинами $d = (1-7)$ нм параметр кристаллической решетки на $(0,002-0,003)$ нм меньше по сравнению с массивными образцами. В литературе имеется большое количество экспериментальных работ (см., например, [2, 3, 8, 171]), в которых показано, что в островковых пленках чистых ГЦК-металлов (в том числе Ni и Cu, составляющих исследуемые сплавы) в зависимости от условий получения параметр решетки может быть как меньшим, так и большим по сравнению с параметром решетки массивного металла, увеличиваясь или уменьшаясь с увеличением размера островка. Однако, в условиях, когда влияние газовых примесей сведено к минимуму [8] (большое значение параметра конденсации α) параметр решетки всегда уменьшается при уменьшении размера частиц.

При объяснении причин этого явления исходят или из наличия дополнительного (Лапласового) давления, возникающего из-за малого радиуса кривизны наночастицы [3], или из увеличенной (по сравнению с макроскопическим образцом) концентрацией поверхностных и приповерхностных вакансий в наночастицах [8].

Для исследования кристаллической структуры пленки сплава Ni-Cu конденсировались как на сколы (001) NaCl и (001)KBr, так и на углеродные пленки. В случае ультратонких пленок Ni-Cu с эффективными толщинами $d < 10$ нм подложками служили тонкие аморфные слои углерода (нейтральная неориентирующая подложка).

Конденсация ультратонких пленочных образцов сплавов Ni-Cu осуществлялась при комнатной температуре подложки. Известно, что на нейтральных подложках конденсация молекулярного пучка происходит только при условии, что температура подложки $T_{\text{п}}$ меньше некоторого значения $T_{\text{к}}$ (критическая температура конденсации). При этом, в зависимости от скорости конденсации ω , температура $T_{\text{к}}$ может быть как меньше температуры плавления массивных образцов $T_{\text{пл}}$, так и больше этой температуры. В соответствие со сложившимися на основе теоретических и экспериментальных исследований представлениями о механизме образования тонких пленок в литературе (см., например, [7-9]) принято выделять следующие режимы роста конденсатов:

- 1) послойный (режим Франка-Ван дер Мерве) – реализуется в случае, если атомы осаждаемого вещества связываются с атомами подложки (как правило, монокристаллической, с близким параметром решетки) более сильно, чем друг с другом; при этом на подложке сначала полностью завершается строительство монослоя вещества, на котором образуются второй монослой, третий и т.д.;
- 2) островковый (механизм Фольмера-Вебера) – реализуется в случае, когда атомы осаждаемого вещества связаны между собой сильнее, чем с атомами подложки (как правило, нейтральной). При этом маленькие зародыши, образующиеся на поверхности подложки, растут, превращаясь в большие островки сконденсированной фазы. При достижении определенной средней толщины (критическая толщина), зависящей от кинетики процесса конденсации, между отдельными островками возникают контакты и появляется характерная лабиринтная структура с каналами. После заполнения каналов образуется сплошная пленка;
- 3) промежуточный (режим Странского-Крастанова), при котором вначале реализуется послойный рост, затем, после заполнения одного-двух слоев, начинается островковый режим роста. Основной причиной смены механизмов роста является изменение параметра решетки при заполнении

очередного слоя, что приводит к нарушению условия реализации механизма послойного роста и обеспечивает выполнение критерия островкового роста.

Анализ полученных электронно-микроскопических данных для ультратонких сплавов Ni-Cu позволяет говорить о том, что в данном случае реализуется островковый режим роста (см. рис. 3.3 а). При этом в свежесконденсированных ультратонких пленках Ni-Cu с эффективной толщиной $d \approx (1-2)$ нм, независимо от состава, наблюдалась практически одинаковая структура со средним размером отдельных островков (1,5-2) нм. При достижении эффективной толщины $d \approx 3$ нм, которая по всей вероятности является критической для пленочных сплавов Ni-Cu, на электронно-микроскопических снимках наблюдалась так называемая классическая лабиринтная структура [172] с островками неправильной формы, соединенными между собой, и каналами между островками примерно одинаковой ширины. Дальнейшее увеличение эффективной толщины пленок до $d \approx 10$ нм структурно проявлялось только в увеличении плотности островков и уменьшении количества каналов вследствие постепенного их заполнения.

Экспериментальные исследования (см., например, [8] и цитированную в ней литературу) показывают, что при островковом механизме роста изолированные островки могут быть как отдельными микрокристалликами, так и жидкими каплями, которые уже закристаллизовались. Таким образом, при островковом росте возможны два механизма конденсации:

- 1) образование островков кристаллической фазы непосредственно из пара конденсируемого вещества (механизм «пар \rightarrow кристалл»);
- 2) образование островков жидкой фазы, которая позже может кристаллизоваться (механизм «пар \rightarrow жидкость»).

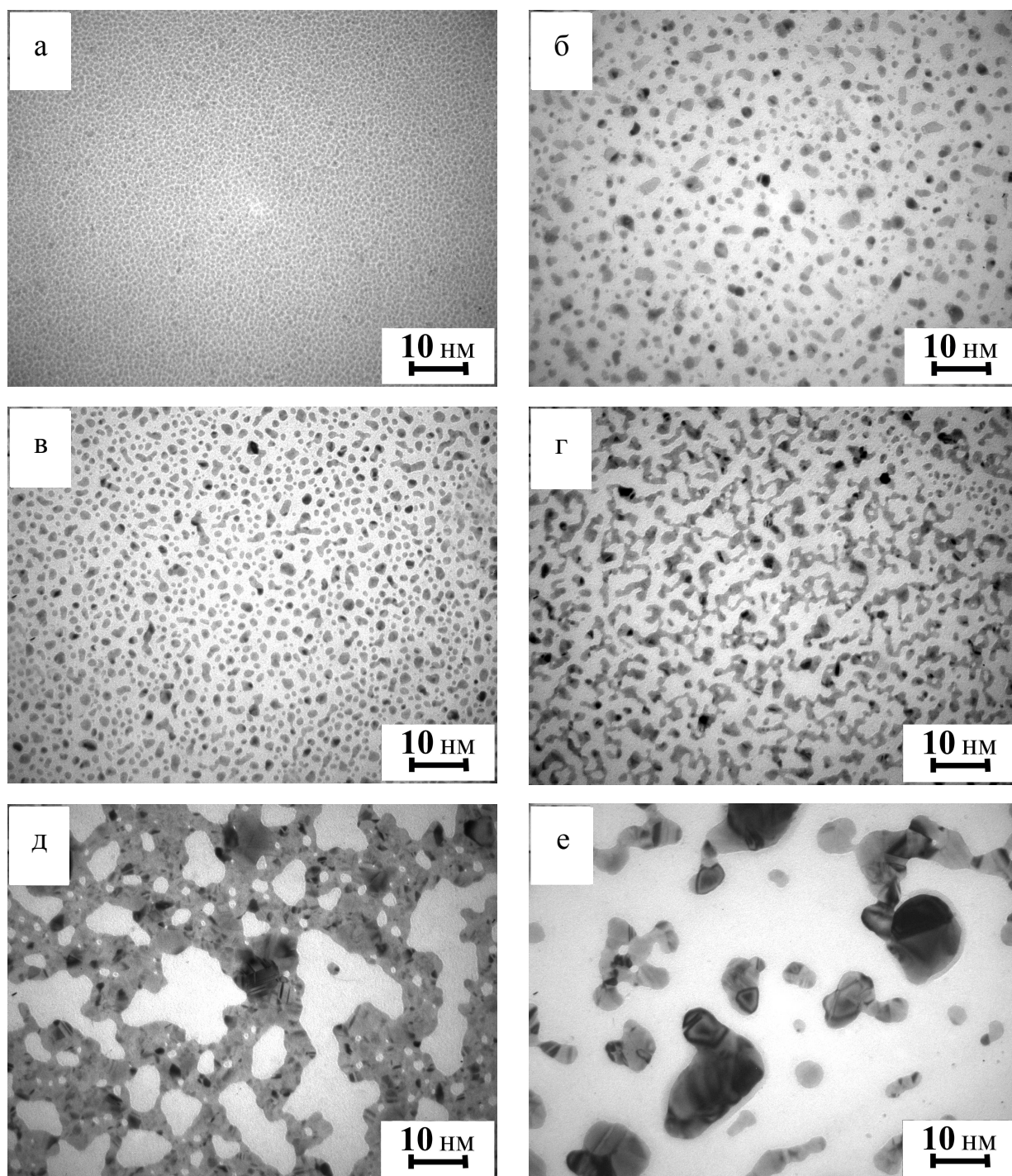


Рис. 3.3. Микроструктура неотожженных (а) и отожженных до 700 К (б-е) сверхтонких пленок сплава Ni-Cu разной толщины: $d = 1$ нм, $C_{Cu} = 50,3$ ат.% (а, б); $d = 2,5$ нм, $C_{Cu} = 36,7$ ат.% (в); $d = 3,5$ нм, $C_{Cu} = 86,5$ ат.% (г); $d = 6$ нм, $C_{Cu} = 90,5$ ат.% (д); $d = 6,5$ нм, $C_{Cu} = 9,8$ ат.% (е)

В работах Палатника Л.С. с сотрудниками [1] было показано, что конденсация металлов по механизму «пар → кристалл» или «пар → жидкость» определяется условиями конденсации, прежде всего температурой и материалом подложки. Так, конденсация на нейтральной аморфной подложке при температуре $T_{oc} < T_{п} < T_{к}$, на начальных стадиях конденсация может осуществляться путем возникновения частиц жидкой фазы (механизм «пар → жидкость»), а при $T_{п} < T_{oc}$ – путем образования частиц кристаллической фазы (механизм «пар → кристалл»). В работе [8] было показано, что при конденсации чистых металлов на нейтральных аморфных подложках температура T_{oc} стремится к минимальному значению, которое составляет $0,4 T_{пл}$.

Поскольку конденсация пленочных образцов Ni-Cu осуществлялась на нейтральную аморфную подложку (углеродная пленка) при температуре $T_{п} \approx 300$ К, меньшей чем $0,4 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления сплава данной концентрации, изменяющаяся в интервале $1400 \text{ К} < T_{пл} < 1700 \text{ К}$ [37]), и диффузионная подвижность атомов в островках была затруднена, можно предполагать, что конденсация сплавов, по всей вероятности, осуществлялась по механизму «пар → кристалл».

Последующий отжиг пленочных сплавов Ni-Cu до $T = 700$ К приводит к существенно различному морфологическому состоянию образцов в зависимости от их эффективной толщины. Так, при $d \approx (1-3)$ нм происходит простое укрупнение островков за счет миграционной коалиценции; наряду с этим наблюдается также существенное уменьшение их общего количества (рис. 3.3 б, в). При эффективных толщинах $d \approx (3-4)$ нм в пленочных сплавах образуется характерная «мостиковая» структура (рис. 3.3 г). Наиболее существенные преобразования при термостабилизирующем отжиге испытывают пленки примерно одинаковой толщины $d \approx (6-6,5)$ нм, но с разным составом компонент. Так, при больших концентрациях меди пленка становится электрически сплошной (см. рис. 3.3 д), приобретая при этом «уплощенную» структуру, что можно объяснить проявлением эффекта

автокоалесценции. В то же время при малых концентрациях меди ($C_{Cu} = 9,8$ ат.%) пленка остается островковой (рис. 3.3 е) с отдельными четко ограниченными островками сложной формы, имеющими размеры до 20 нм. При этом внутри островков (даже довольно мелких) просматриваются кристаллики, форма, размер и число которых непостоянны. Появление их можно связать с началом рекристаллизационных процессов. Объединение же самих островков в более крупные (рис. 3.3 е) происходит, очевидно, по механизму «жидкоподобной» коалесценции [172].

Особенности кристаллической структуры пленок сплава Ni-Cu в данном диапазоне толщин определенным образом оказывают влияние на электрофизические свойства (удельное сопротивление, ТКС) исследуемых образцов, что более подробно рассматривается в разделе 4.

С увеличением толщины ($d > 10$ нм) все исследованные пленочные сплавы в свежесконденсированном состоянии при $T_{п} = 300$ К становятся структурно сплошными (рис. 3.4 а) и имеют исключительно дисперсную структуру со средним размером кристаллитов $L \sim 5$ нм, что обуславливает угловое расширение линий на электронограммах (см. рис. 3.1 в). Обработка данных электронно-микроскопических исследований пленок Ni-Cu после их отжига при $T = 700$ К (рис. 3.4 б, в) показывает, что $L \approx kd$, где коэффициент пропорциональности $k = (1-1,3)$. Полученная информация о среднем размере зерна имеет исключительно важное значение для проведения оценки параметров электропереноса в пленочных сплавах в рамках теоретических моделей размерных эффектов в электропроводности.

Как уже отмечалось выше, иногда на первых стадиях отжига на электронно-микроскопических снимках пленочных сплавов Ni-Cu фиксируются кристаллиты оксида Cu_2O в виде полупрозрачных темных областей. На рис. 3.4 представлена серия микроснимков, иллюстрирующих процессы образования Cu_2O и рекристаллизации пленочного сплава с параллельной полигонизацией (разбивание зерен на отдельные субзерна двойниками термического происхождения). Следует отметить, что в

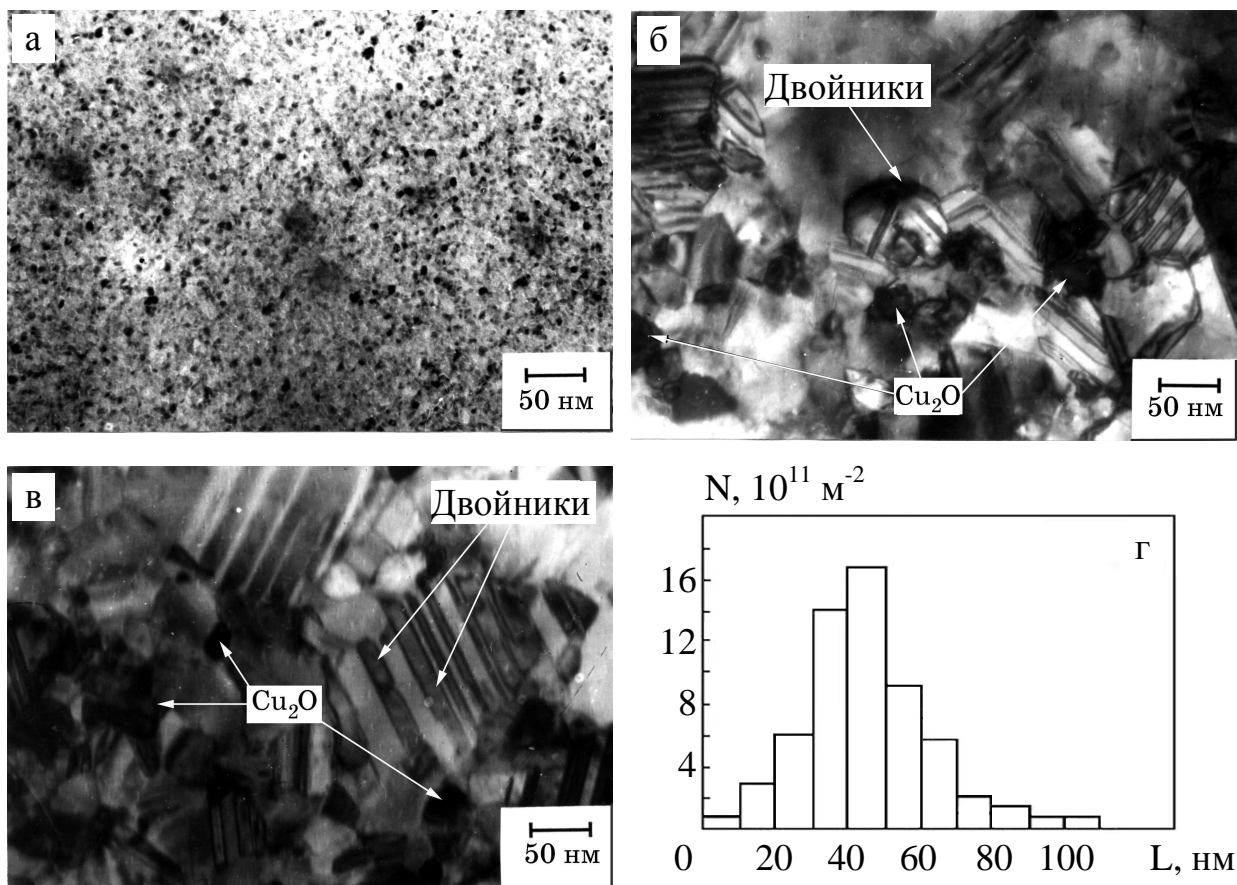


Рис. 3.4. Микроструктура (а-в) и гистограмма (г) неотожженных (а) и отожженных при 700 К (б-г) пленочных сплавов Ni-Cu: $d = 40$ нм, $C_{Cu} = 38$ ат.% (а, б, г); $d = 80$ нм, $C_{Cu} = 60$ ат.% (в). Подложка – углеродная пленка

отожженных образцах средние размеры кристаллитов до полигонизации составляют (100-300) нм, что значительно больше по сравнению с исходными образцами.

3.2. Влияние температуры подложки на кристаллическую структуру пленок сплава Ni-Cu [158, 160]

Одним из основных параметров, определяющих процесс кристаллизации пленочного образца на подложке, является температура подложки $T_{\text{п}}$. Изменение ее приводит к изменению ряда процессов, протекающих одновременно. Так, при повышении $T_{\text{п}}$ увеличивается подвижность мигрирующих по поверхности подложки конденсированных атомов, повышается десорбция адсорбированных атомов осаждаемого вещества (а также посторонних частиц и примесей), уменьшается концентрация поверхностных дефектов, что ведет к образованию крупнозернистых пленок с более совершенной структурой, имеющих повышенную степень текстурированности (в случае использования ориентированных подложек из NaCl и KBr).

Для проведения исследований влияния температуры подложки на кристаллическую структуру пленок сплава Ni-Cu образцы осаждались на подложках (001) KBr при различных температурах $T_{\text{п}}$ со скоростью $\omega \approx (0,5-1,5)$ нм/с. Характер влияния температуры подложки на кристаллическую структуру образцов отображен на рис. 3.5.

Для пленок, кристаллизованных при комнатной температуре, характерна мелкозернистая структура со средними размерами кристаллитов $\sim 5-10$ нм (рис. 3.5 а). Такой кристаллической структуре соответствует дифракционная картина в виде слегка размытых колец (рис. 3.5 б), что свидетельствует о малых размерах кристаллов и их беспорядочном ориентировании по отношению к подложке.

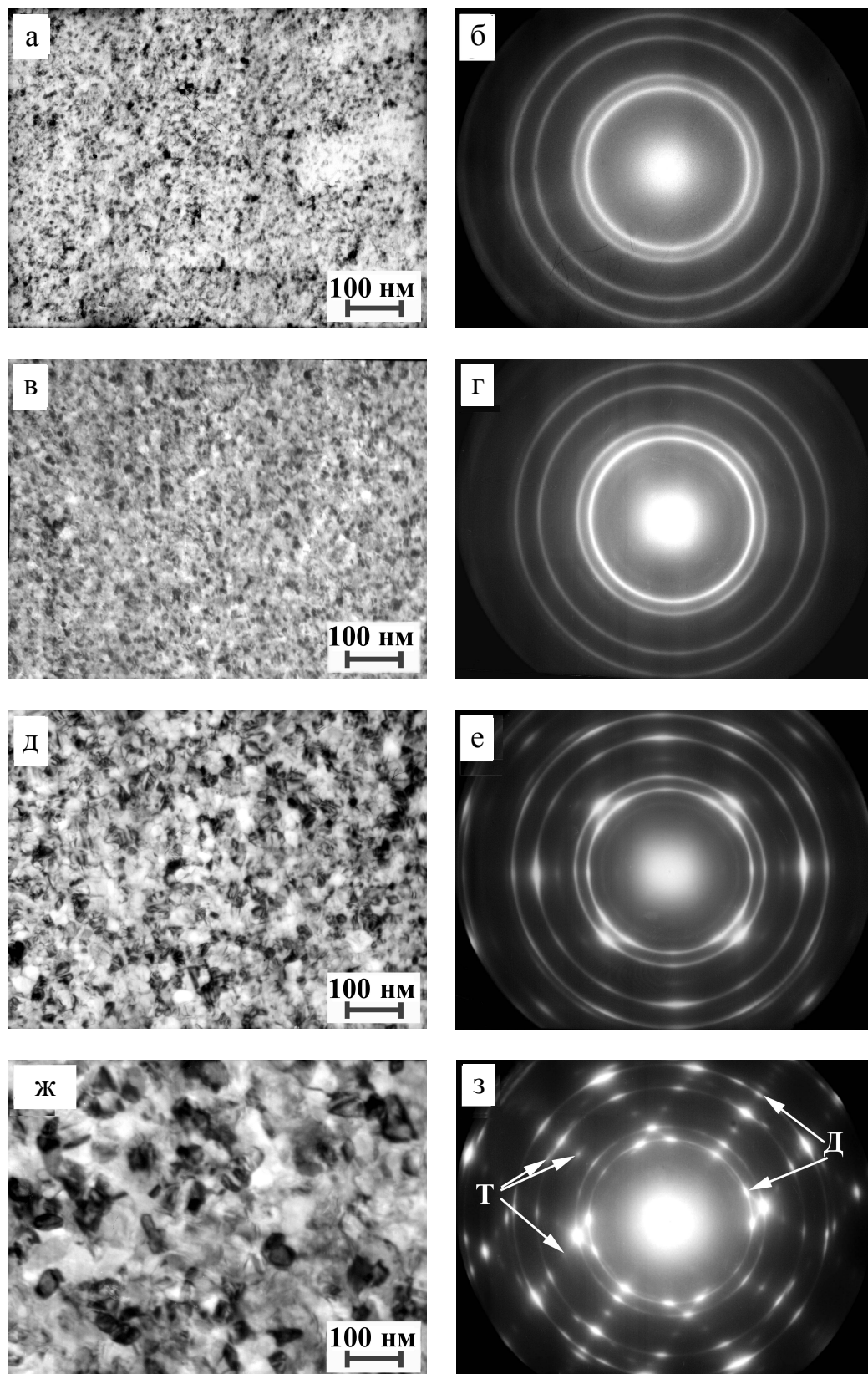


Рис. 3.5. Микроструктура и соответствующие электронограммы пленок сплава Ni-Cu ($d = (40-60)$ нм, $C_{Cu} = (22-28)$ ат.%), осажденных на сколы (001) KBr при $T_{п} = 293$ К (а, б), $T_{п} = 373$ К (в, г), $T_{п} = 473$ К (д, е), $T_{п} = 573$ К (ж, з)

Повышение температуры подложки до 373 К не приводит к заметному увеличению среднего размера зерен, как видно из рис. 3.5 в, однако наблюдаемое на электронограммах перераспределение интенсивности дифракционных колец (см. рис. 3.5 г) может свидетельствовать о начале ориентированного роста некоторых зерен относительно подложки.

Дальнейшее повышение температуры подложки во время конденсации до $T_n = 473$ К приводит к образованию кристаллической структуры с размерами зерен (50-70) нм (рис. 3.5 д). Одновременно с укрупнением кристаллитов увеличивается также количество ориентированно выращенных зерен, о чем свидетельствует стягивание дужек на кольцах электронограмм (см. рис. 3.5 е).

В пленках сплава, осажденных на подложку при температуре $T_n = 573$ К наблюдается крупнозернистая структура с размерами зерен, достигающими (70-100) нм (рис. 3.5 ж). При данной кристаллической структуре электронографически наблюдается дифракционная картина в виде тонких колец с размещенными на них точечными рефлексами соответствующей ориентации (001) (рис. 3.5 з). Кроме этого, на электронограммах наблюдаются также дополнительные рефлексы (на рис. 3.5 з обозначены Д), которые можно объяснить наличием двойников, образование которых является характерной особенностью тонких пленок многих металлов с ГЦК решеткой, кристаллизованных на щелочных галоидах при термическом испарении в вакууме (двойники присутствуют на всех плоскостях {111}). Полосы, соединяющие на электронограмме (рис. 3.5 з) рефлексы (200) и (111), свидетельствуют о малых размерах двойников. Некоторые неяркие дополнительные рефлексы (на рис. 3.5 з обозначены Т) могут быть объяснены двойной дифракцией (электронный луч, дифрагированный от матрицы с ориентацией (001) попадает на двойник и второй раз дифрагирует, либо наоборот). Их возникновение происходит при некотором отклонении от точной ориентации [100], т.е. при некотором наклоне пленки.

Подобные кристаллографические исследования ранее были проведены для ряда чистых металлов, в частности для никеля и меди (см., например, [5]). Полученные нами экспериментальные результаты хорошо согласуются с литературными данными с учетом концентрационного влияния компонент на формирование кристаллической структуры пленочных сплавов. Ориентированный рост исследованных тонких пленок сплавов Ni-Cu начинается при температуре подложки $T_{\text{п}} \approx 373$ К (согласно данным [5] для Ni/NaCl и Cu/NaCl эти температуры равны $T_{\text{п}} = 423$ К и $T_{\text{п}} = 293$ К, соответственно).

Пленки сплава Ni-Cu, полученные осаждением на сколы (001) KBr при разных температурах подложки, подвергались термостабилизирующему отжигу в вакууме вместе с подложкой до 673 К. Проведение отжига пленок на подложке при более высоких температурах нецелесообразно вследствие сильной сублимации KBr, что может привести к разрушению пленочного образца.

Анализ полученных результатов показывает, что отжиг пленок сплава, полученных при комнатной температуре и $T_{\text{п}} = 373$ К, приводит к значительному увеличению размеров кристаллитов до 100 нм и более (рис. 3.6 а, в). Наблюдается также образование двойников и увеличение количества зерен, ориентированных параллельно плоскости подложки (текстурные максимумы на рис. 3.6 г).

Для пленок, полученных при температурах подложки 473 К и 573 К, при отжиге до 673 К наблюдается увеличение размеров кристаллитов до 200 нм. Наряду с этим наблюдается также появление новых кристаллитов размерами (5-10) нм (рис. 3.6 д, ж) вследствие процесса полигонизации. Дополнительные рефлексы на соответствующих электронограммах (рис. 3.6 е, з) обусловлены как двойникованием, так и наличием тетраэдров из дефектов упаковки (ТДУ на рис. 3.6 ж).

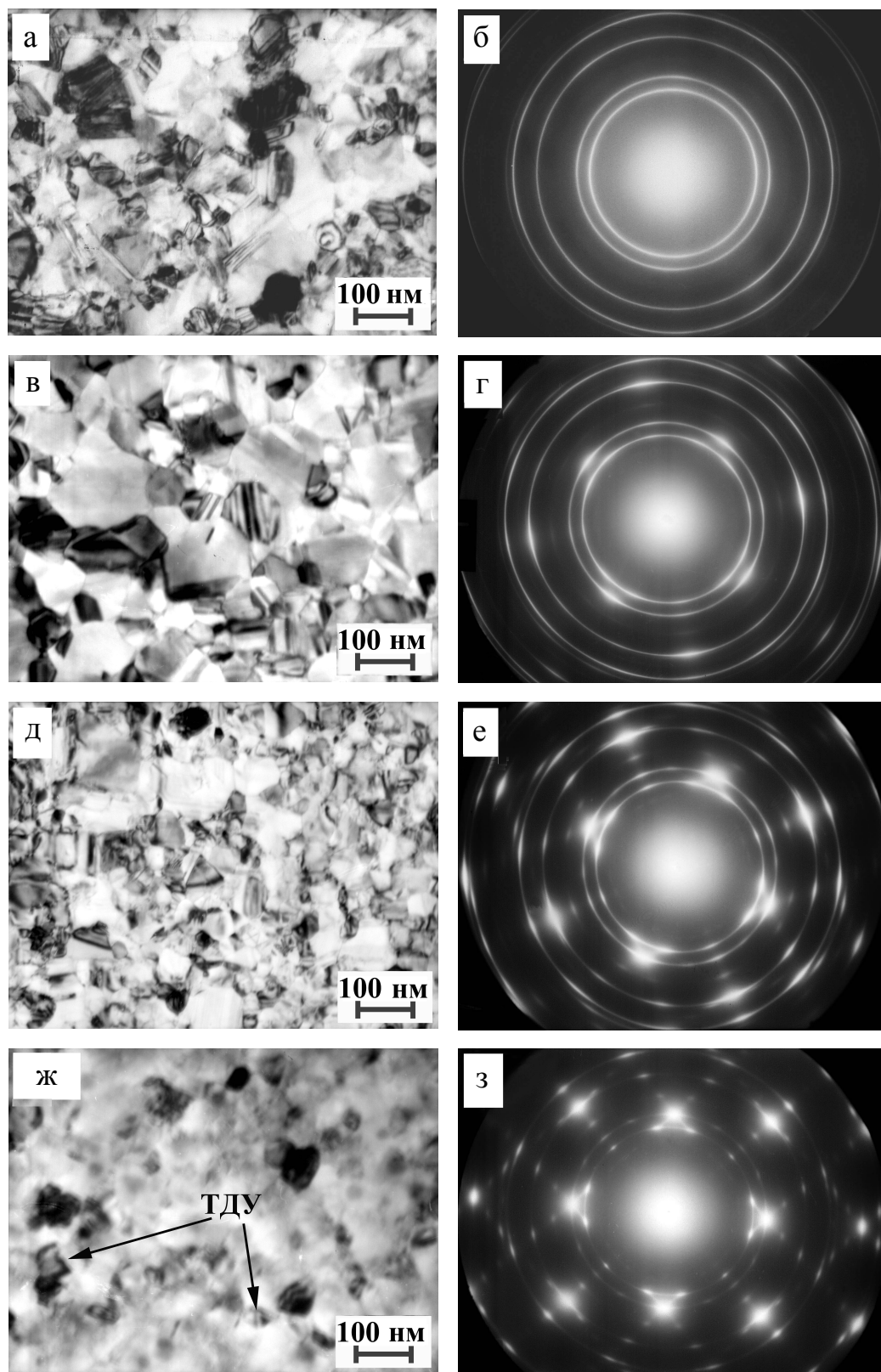


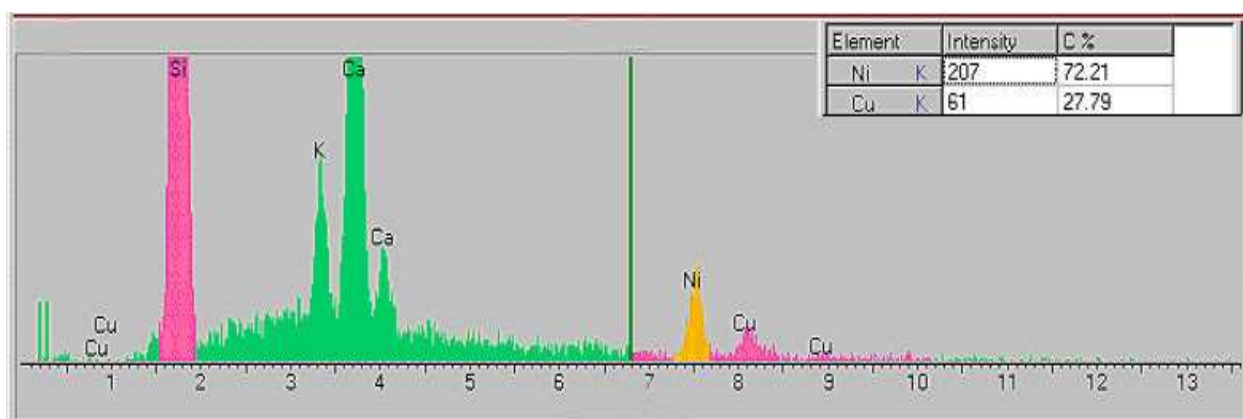
Рис. 3.6. Микроструктура и соответствующие электронограммы отожженных до 673 К пленок сплава Ni-Cu ($d = (40-60)$ нм, $C_{Cu} = (22-28)$ ат.%), осажденных на сколы (001) KBr при $T_{п} = 293$ К (а, б), $T_{п} = 373$ К (в, г), $T_{п} = 473$ К (д, е), $T_{п} = 573$ К (ж, з)

3.3. Исследование элементного состава пленочных сплавов Ni-Cu [162, 163, 169]

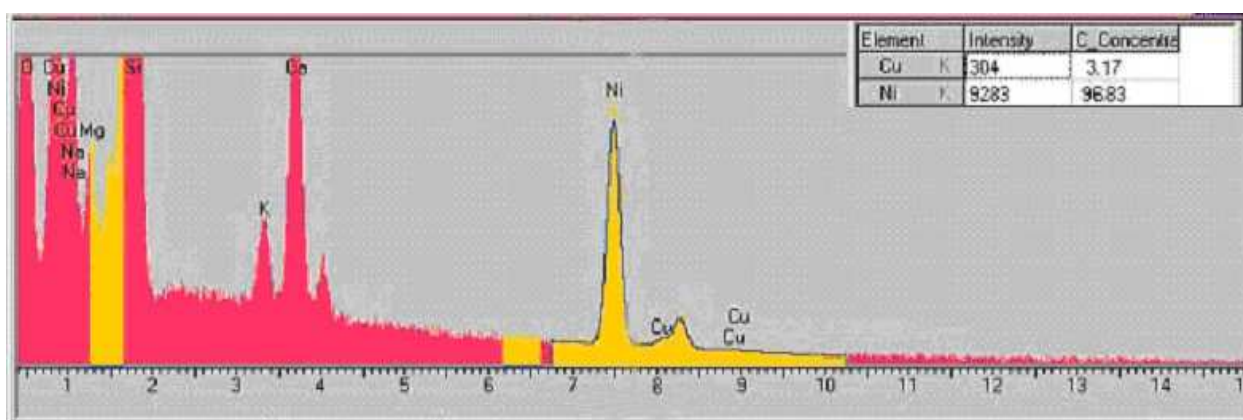
Элементный состав исследуемых сплавов определялся методом рентгеновского микроанализа (растровый электронный микроскоп РЭМ-103-01 и спектрометр с дисперсией по энергиям ЭДС), а также методом вторично-ионной масс-спектрометрии с помощью прибора MS-7201 M.

На рис. 3.7 представлены характеристические рентгеновские спектры от пленочных образцов сплава Ni-Cu разных толщин и концентраций компонент. Левая часть спектра представляет собой характеристическое рентгеновское излучение, отвечающее составу стеклянной подложки (см. рис. 2.9 e), т.к. глубина генерации рентгеновского излучения при зондировании образца пучком электронов с энергией 20 кэВ и более составляет величину порядка мкм [167], что намного больше толщины исследуемых пленок. Правая часть спектра соответствует составу пленочного образца сплава. Результаты такого анализа свидетельствуют о довольно высокой чистоте пленочных образцов (отсутствие примесных атомов других металлов), а также позволяют оценить точность определения концентрации компонент сплава расчетным методом. В табл. 3.1 представлены для сравнения концентрации пленочных сплавов Ni-Cu разной толщины и состава, рассчитанные при помощи соотношения (2.2), и результаты рентгеновского микроанализа этих образцов.

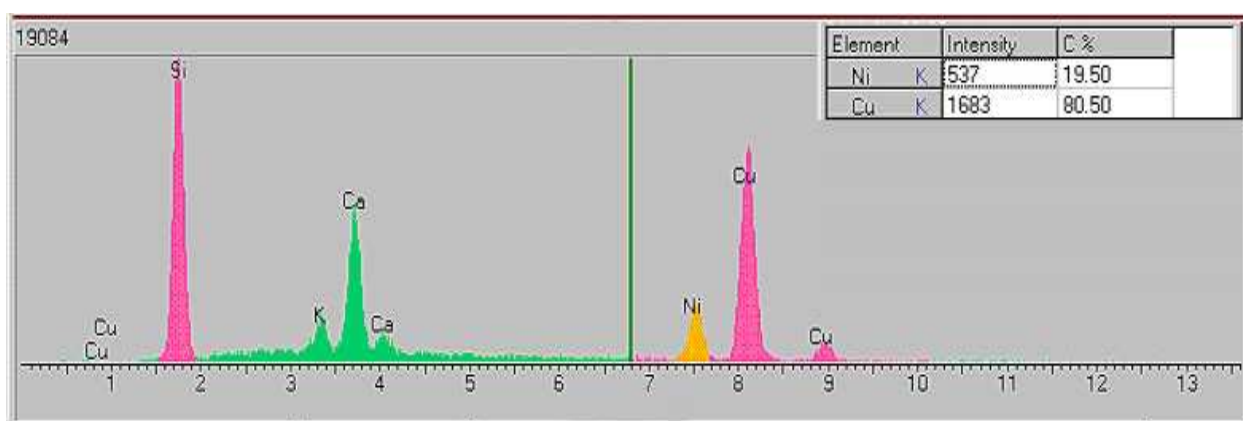
Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что в области толщин пленочных сплавов $d < 100$ нм расхождение между рассчитанными при помощи соотношений (2.2) и измеренными значениями концентрации составляет около 10%. При толщинах образцов $d > 100$ нм расхождение уменьшается до 1-3%. Уменьшение расхождения между расчетными и экспериментально измеренными результатами определения концентрации компонент вполне объясняется тем, что с ростом толщины пленок d ,



а



б



в

Рис. 3.7. Характеристические рентгеновские спектры от пленочных образцов сплава Ni-Cu: $d = 34$ нм, $C_{Cu} = 27,79$ ат.% (а); $d = 54$ нм, $C_{Cu} = 3,17$ ат.% (б); $d = 127,5$ нм, $C_{Cu} = 80,5$ ат.% (в)

**Расчетные и измеренные концентрации С компонент пленочных сплавов
Ni-Cu разной толщины**

№ п/п	d, нм	Концентрация компонент, ат.%				Расхождение, в % от расчетного
		Расчет		Измерения		
		Ni	Cu	Ni	Cu	
1.	35,5	75,0	25,0	86,2	13,8	11,2
2.	36,0	80,0	20,0	93,9	6,1	13,9
3.	37,0	63,0	37,0	67,2	32,8	4,2
4.	38,0	81,0	19,0	83,0	17,0	2,0
5.	38,0	78,0	22,0	80,8	19,2	2,2
6.	38,5	79,0	21,0	87,5	12,5	8,5
7.	38,5	82,5	17,5	94,5	5,5	12,0
8.	39,0	66,0	34,0	68,2	31,8	2,2
9.	39,5	78,0	22,0	82,0	18,0	4,0
10.	40,5	70,0	30,0	73,5	26,5	3,5
11.	41,0	73,0	27,0	80,1	19,9	7,1
12.	41,0	85,0	15,0	95,4	4,6	10,4
13.	42,5	87,0	13,0	96,5	3,5	9,5
14.	43,0	81,0	19,0	89,0	11,0	8,0
15.	45,5	83,0	17,0	88,7	11,3	5,7
16.	46,5	81,5	18,5	86,0	14,0	4,5
17.	46,5	85,0	15,0	97,4	2,6	12,4
18.	47,0	84,5	15,5	93,2	6,8	8,7
19.	49,5	87,0	13,0	97,9	2,1	10,9
20.	50,0	84,0	16,0	88,0	12,0	4,0
21.	51,0	86,0	14,0	99,8	0,2	13,8
22.	52,0	88,5	11,5	98,7	1,3	10,2
23.	52,5	86,0	14,0	94,9	5,1	8,9
24.	54,0	87,0	13,0	96,8	3,2	9,8
25.	60,0	85,5	14,5	95,9	4,1	10,4
26.	64,0	87,0	13,0	96,9	3,1	9,9
27.	64,5	86,5	13,5	96,0	4,0	9,5
28.	67,0	67,0	33,0	57,0	43,0	10,0
29.	68,0	89,0	11,0	97,3	2,7	8,3

Продолж. табл. 3.1

№ п/п	d, нм	Концентрация компонент, ат.%				Расхождение, в % от расчетного
		Расчет		Измерения		
		Ni	Cu	Ni	Cu	
30.	69,0	87,0	13,0	89,1	10,9	2,1
31.	69,5	90,5	9,5	96,4	3,6	5,9
32.	70,0	70,0	30,0	59,0	41,0	11,0
33.	70,0	89,0	11,0	97,0	3,0	8,0
34.	72,0	73,0	27,0	63,6	36,4	9,4
35.	73,5	75,5	24,5	66,8	33,2	8,7
36.	75,0	61,0	39,0	51,5	48,5	9,5
37.	75,5	90,0	10,0	97,8	2,2	7,8
38.	78,5	64,0	36,0	52,0	48,0	12,0
39.	78,5	68,0	32,0	60,0	40,0	8,0
40.	79,0	92,0	8,0	97,2	2,8	5,2
41.	79,0	89,5	10,5	92,3	7,7	2,8
42.	80,0	70,0	30,0	59,0	41,0	11,0
43.	80,0	67,0	33,0	56,0	44,0	11,0
44.	80,0	65,0	35,0	59,0	41,0	6,0
45.	81,0	92,0	8,0	93,8	6,2	1,8
46.	83,5	71,5	28,5	61,5	38,5	10,0
47.	85,0	78,0	22,0	65,0	35,0	13,0
48.	87,0	74,0	26,0	65,5	34,5	8,5
49.	89,0	77,5	22,5	68,4	31,6	9,1
50.	93,5	48,0	52,0	55,3	44,7	7,3
51.	95,0	59,0	41,0	65,9	34,1	6,9
52.	95,5	54,5	45,5	59,5	40,5	5,0
53.	95,5	52,0	48,0	59,4	40,6	7,4
54.	103,5	42,5	57,5	45,3	54,7	2,8
55.	105,0	38,5	61,5	40,9	59,1	2,4
56.	118,5	56,5	43,5	54,0	46,0	2,5
57.	122,5	60,0	40,0	57,0	43,0	3,0
58.	125,0	65,0	35,0	64,1	35,9	0,9
59.	125,5	67,5	32,5	66,0	34,0	1,5

измеряемой с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и входящей в соотношение (2.2), уменьшается относительная погрешность ее измерения.

К сожалению, рентгеновский микроанализ не позволяет получить сведения о наличии в образцах химических соединений (гидридов, оксидов, нитридов и др.), образование которых возможно в процессе конденсации образцов при взаимодействии материала пленки с газами остаточной атмосферы (H_2 , O_2 , N_2 и др.) в результате их сорбции на поверхности пленки. Наличие таких соединений может существенно влиять на физические свойства пленочных образцов (электропроводность, фазовый состав и др.).

Для проведения подобных исследований использовалась масс-спектрометрия вторичных ионов. В результате взаимодействия первичного пучка ионов аргона (с энергией 3-5 кэВ) с образцом из поверхности исследуемого материала вырываются атомарные и молекулярные ионы, несущие информацию о ее элементном составе. Подвергнутые в масс-анализаторе временному разделению в зависимости от массы (масс-спектр) они и представляют химический состав поверхности (пленки).

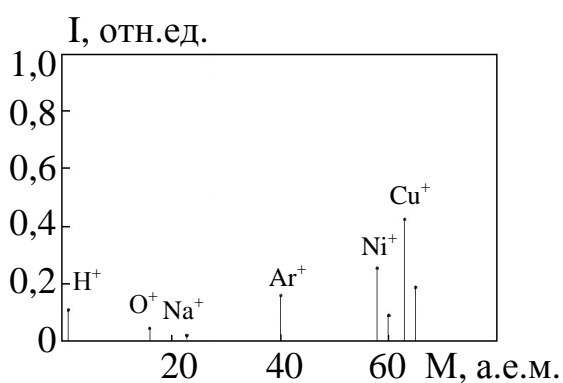


Рис. 3.8. Масс-спектр вторичных ионов с поверхности пленки Ni-Cu

На рис. 3.8 представлен масс-спектр вторичных ионов от поверхности пленочного сплава Ni-Cu толщиной $d \approx 100$ нм ($C_{Cu} = 55$ ат.%) на стеклянной подложке с промежуточным слоем алюминия, полученный с помощью прибора МС-7201 М. Проводящий слой алюминия необходим для снятия

электростатического заряда с исследуемого образца при его бомбардировке ионами аргона.

Из масс-спектра видно, что пленка достаточно чистая – нет монооксидов, нитридов и других химических соединений на основе этих металлов. Пики H^+ , O^+ , иногда H_2O^+ , как правило, присутствуют в масс-спектрах вторичных ионов любых образцов. Причиной их появления

является наличие молекул воды на поверхности пленки, сорбированной в процессе нахождения образца в атмосферном воздухе. Пик Ar^+ соответствует составу отраженного первичного ионного пучка. Интенсивности всех вышеперечисленных пиков случайным образом изменяются от образца к образцу и не несут информации об истинном его химическом составе. Пики Ni^+ и Cu^+ , представленные двумя изотопами (Ni^{58} , Ni^{60} и Cu^{63} , Cu^{65}) соответствуют элементному составу

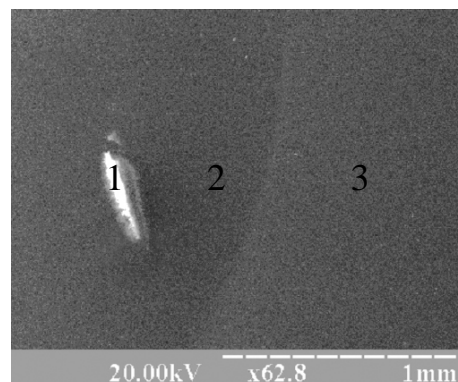


Рис. 3.9. Микроснимок участка пленки после ВИМС анализа: 1 – дно кратера (подложка); 2 – склон кратера; 3 – участок за пределами зоны анализа

пленочного образца. Как уже отмечалось, данный метод является разрушающим (первичный пучок ионов, бомбардируя поверхность образца, вырывает из него атомы и молекулы, создавая кратер). На (рис.3.9) представлен, в качестве иллюстрации, участок пленки сплава Ni-Cu толщиной $d = 130$ нм после проведения вторично-ионного масс-спектрометрического анализа ее состава прибором MS-7201 M. Время травления первичным пучком ионов Ar^+ составляло $t = 10$ мин; скорость травления $\omega_T \approx 13$ нм/мин. В левой части снимка представлена часть кратера каплеобразной формы, на дне которого видна подложка (1). Как правило, между участками пленки, подвергнутыми (2) и не подвергнутыми (3) бомбардировке ионами аргона имеется небольшой электронно-микроскопический контраст, который можно наблюдать в режиме вторичных электронов. Это позволяет оценить форму и размеры зоны анализа.

Необходимо отметить, что по мере травления пленки сплава Ni-Cu ионами Ar^+ нами не наблюдалось перераспределение интенсивностей линий соответствующих изотопов Ni^+ и Cu^+ по глубине (рис. 3.10). Это позволяет говорить о достаточной однородности состава пленочных сплавов, полученных методом одновременной отдельной конденсации компонент, по толщине. Как видно из рисунка, отношение интенсивностей пиков изотопов

$I_{\text{Cu}}^{63} / I_{\text{Ni}}^{58}$ практически не изменяется в процессе углубления кратера. Полученные нами результаты хорошо согласуются с известными литературными данными [168], согласно которым Cu и Ni в случае использования для анализа первичного пучка ионов Ar^+ имеют близкие значения коэффициентов распыления ($\alpha_0^{\text{Cu}} / \alpha_0^{\text{Ni}} = 1,16$).

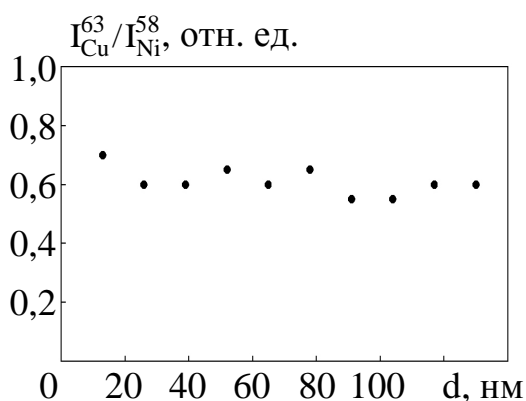


Рис. 3.10. Изменение отношения $I_{\text{Cu}}^{63} / I_{\text{Ni}}^{58}$ в процессе ВИМС анализа пленки

Необходимо отметить, что вторично-ионный масс-спектрометр МС-7201 М по своим аналитическим характеристикам (низкая разрешающая способность, большой диаметр зондирующего ионного пучка, отсутствие возможности сканирования зондирующим пучком поверхности образца и контроля его месторасположения на ней, низкая воспроизводимость анализов и др.)

предназначен для качественного контроля химического и изотопного состава поверхности твердого тела и определения распределения концентраций примесей по глубине образца. Однако, очень высокая чувствительность данного прибора (количество вещества для уверенного анализа состава составляет несколько пикограмм) позволяет, используя пленочные эталоны в небольшом интервале концентраций компонент, получить и количественные результаты определения состава. Использование эталонов является обязательным при таких измерениях, поскольку в литературе отсутствуют надежные данные о коэффициентах выхода элементов из образцов в виде пленок в результате взаимодействия с первичным пучком ионов аргона.

Нами была предпринята попытка проградуировать масс-спектрометр при помощи результатов исследования пленочных образцов-эталонных с известной концентрацией компонент, определенной методом рентгеновского микроанализа. Для этого была получена серия образцов пленочных сплавов Ni-Cu с разной концентрацией Ni в диапазоне $C_{\text{Ni}} = (6-20)$ ат.%. По

результатам масс-спектрометрических исследований была построена градуировочная кривая – зависимость коэффициента $\gamma = I_{\text{Cu}}^{63} / I_{\text{Ni}}^{58}$ (I_{Cu}^{63} и I_{Ni}^{58} – масс-спектрометрические интенсивности пиков изотопов Cu^{63} и Ni^{58} , соответственно) от концентрации никеля (рис. 3.11).

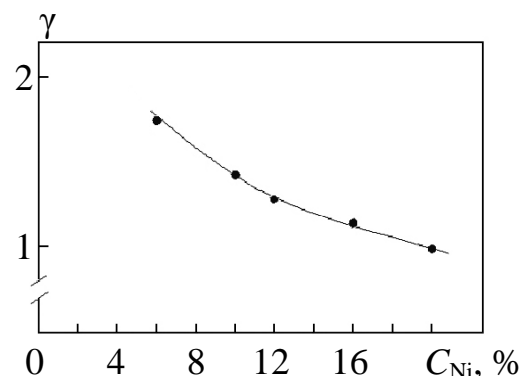


Рис. 3.11. Градуировочная кривая для пленок Ni-Cu

Благоприятным обстоятельством, которое способствует проведению подобных измерений, является хорошее сохранение изотопных отношений при ВИМС-анализе. Анализ полученных масс-спектров показал, что в пленочных сплавах Ni-Cu, как правило, изотопные отношения составляют $I_{\text{Ni}}^{58} / I_{\text{Ni}}^{60} = 2,6$ и $I_{\text{Cu}}^{63} / I_{\text{Cu}}^{65} = 2,3$, что неплохо согласуется с табличными данными ($I_{\text{Ni}}^{58} / I_{\text{Ni}}^{60} = 2,59$; $I_{\text{Cu}}^{63} / I_{\text{Cu}}^{65} = 2,24$ [173]) естественной распространенности изотопов никеля и меди.

На рис. 3.12 представлены фрагменты масс-спектров пленочных сплавов

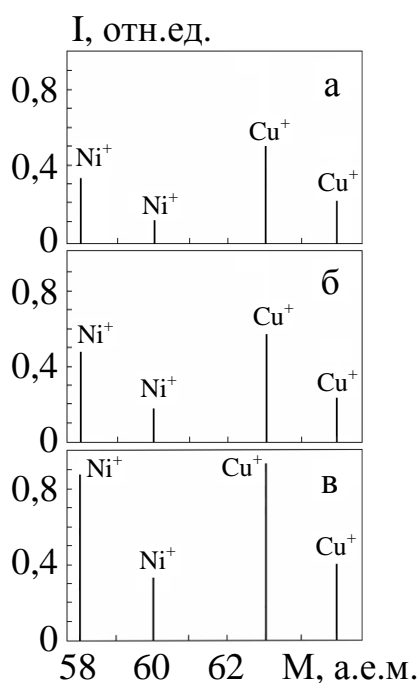


Рис. 3.12. Масс-спектры пленок Ni-Cu ($d = 60$ нм). Концентрация Ni, ат.%: 8,8 (а); 15,0 (б); 19,0 (в)

Ni-Cu в диапазоне массовых чисел (58-65) а.е.м.

По полученным масс-спектрам находились значения отношения $I_{\text{Cu}}^{63} / I_{\text{Ni}}^{58}$ и при помощи градуировочной кривой определялась концентрация Ni в пленочном образце. Сравнение полученных таким образом результатов с составом, определенным методом рентгеноспектрального анализа, показывает, что погрешность определения количественного состава пленок сплавов Ni-Cu методом вторично-ионной масс-спектрометрии составляет (5-7)%.

Таким образом, методом ВИМС можно проводить не только качественный анализ пленочных сплавов, но и с достаточно хорошей

точностью их количественный анализ, при обязательном наличии пленочных эталонов.

Выводы к разделу 3:

1. Исследование фазового и элементного состава пленочных сплавов дало возможность установить следующие закономерности:
 - ГЦК-сплав Ni-Cu формируется на подложке непосредственно в процессе одновременной конденсации компонент; в термостабилизированных пленках сплава параметр решетки $a = (0,353-0,362)$ нм несколько больший по сравнению с массивными образцами сплава, что можно объяснить как проникновением атомов из остаточной атмосферы, так и размещением в процессе конденсации атомов одной из компонент на позициях, не соответствующих упорядоченному сплаву;
 - в пленках, сконденсированных при $\omega \leq 0,5$ нм/с, зафиксировано образование оксида Cu_2O ; образование оксида NiO и нитрида Ni_3N нами не наблюдалось;
 - результаты исследования элементного состава пленочных сплавов методами рентгеновского микроанализа и вторичной ионной масс-спектрометрии свидетельствуют о высокой чистоте пленок и однородности их состава по толщине;
 - оценка точности расчетного метода определения концентрации компонент пленочного сплава путем сравнения результатов расчетов и результатов рентгеновского микроанализа показала, что в области толщин $d < 100$ нм расхождение составляет около 10%, снижаясь до 1-3% при $d > 100$ нм.
2. Изучение структурных характеристик свежесконденсированных при разных температурах подложки пленочных сплавов, а также после их термообработки в интервале температур (300-700) К показало:
 - пленки с эффективной толщиной $d < 10$ нм, полученные на аморфных подложках при температуре $T = 300$ К, имеют островковую структуру со

- средним размером островков (1,5-2) нм в неотожженных и до 20 нм в отожженных образцах в зависимости от эффективной толщины;
- пленки толщиной $d > (15-20)$ нм, полученные как на ориентированных ((001) KBr или NaCl), так и на неориентированных (углеродные пленки) подложках при $T = 300$ К, имеют мелкозернистую структуру со средним размером кристаллитов (5-10) нм; отжиг до 700 К либо конденсация на нагретую до $T_{\text{п}} = 400-600$ К подложку приводит к увеличению размеров кристаллитов до (50-100) нм.

РАЗДЕЛ 4

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК СПЛАВА Ni-Cu

4.1. Термостабилизация электрических свойств [150, 155-157, 159]

Измерение электрического сопротивления пленочных образцов проводилось по двухточечной схеме как в процессе их конденсации, так и во время отжига в диапазоне температур (300-700) К. На рис. 4.1 представлены типичные зависимости удельного электросопротивления ρ пленочных сплавов Ni-Cu разной концентрации компонент от толщины в процессе конденсации.

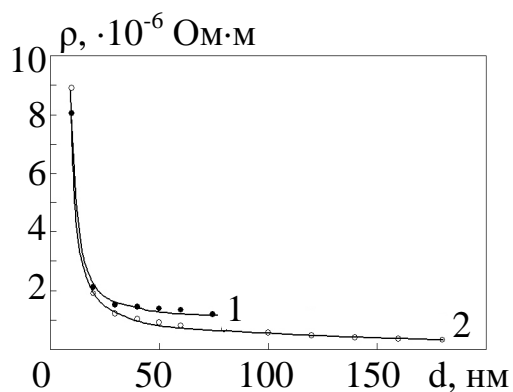


Рис. 4.1. Зависимости $\rho(d)$ пленок сплава Ni-Cu, полученные в процессе конденсации: $d = 71$ нм, $C_{Cu} = 18$ ат.% (1); $d = 179$ нм, $C_{Cu} = 62$ ат.% (2)

Во время послеконденсационной выдержки в течение 30 минут электросопротивление пленочных образцов, как правило, незначительно уменьшалось. Это могло быть следствием уменьшения температуры пленки, которая неконтролируемо повышалась во время конденсации и, возможно, незначительного структурного упорядочения.

Анализ температурной зависимости сопротивления пленочных образцов в процессе термостабилизации электрических свойств имеет исключительно важное значение, поскольку по температурным зависимостям сопротивления в течение нескольких циклов можно судить о качестве проведенной термической обработки образцов и о степени совершенства их структуры.

Типичные зависимости удельного сопротивления от температуры в течение трех циклов «нагрев↔охлаждение» показаны на рис. 4.2 для пленочных сплавов Ni-Cu с разным составом. Как видно из представленных

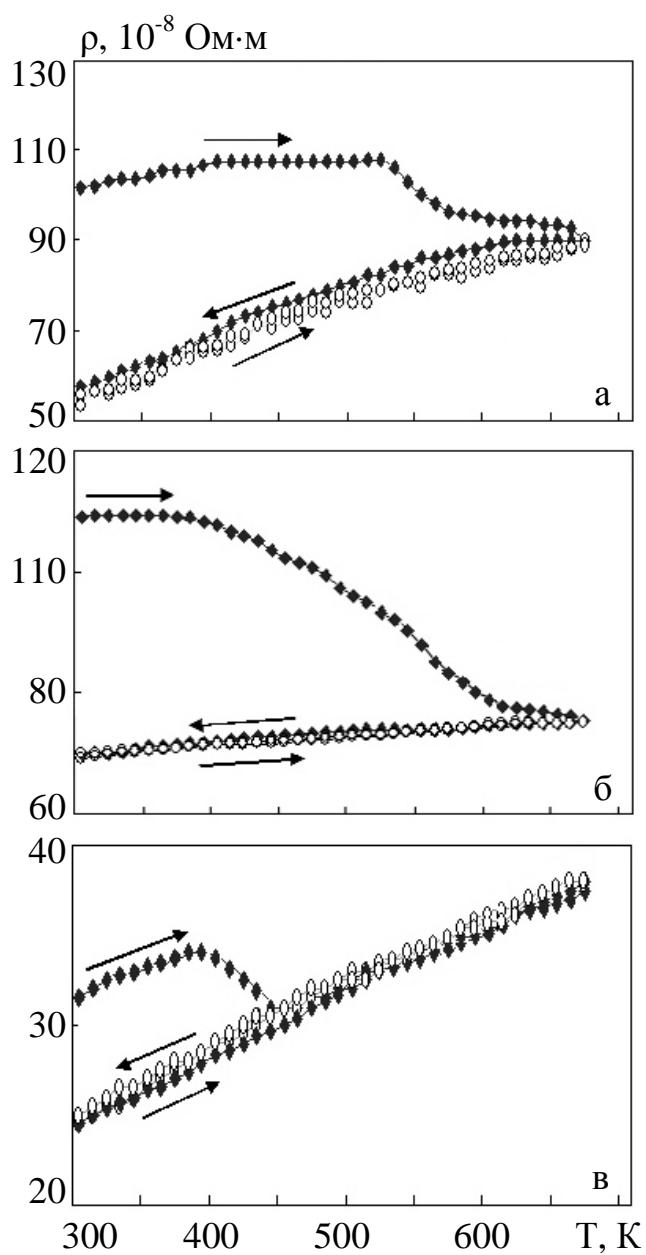


Рис. 4.2. Зависимость удельного сопротивления от температуры в процессе термостабилизации по схеме «нагрев \leftrightarrow охлаждение» для пленок сплава Ni-Cu: $d = 85 \text{ нм}$, $C_{\text{Cu}} = 20 \text{ ат.}\%$ (а); $d = 75 \text{ нм}$, $C_{\text{Cu}} = 40 \text{ ат.}\%$ (б); $d = 70 \text{ нм}$, $C_{\text{Cu}} = 91,5 \text{ ат.}\%$ (в)

результатов, во время нагрева в течение первого цикла зависимость $\rho(T)$ носит немонотонный характер.

Для всех исследованных образцов наблюдалось сначала незначительное увеличение сопротивления пленочных образцов с ростом температуры, затем – уменьшение сопротивления при увеличении температуры отжига, после чего снова проявлялась металлическая зависимость $\rho(T)$. Уменьшение удельного сопротивления с ростом температуры на втором участке кривой $\rho(T)$ объясняется тем, что в процессе отжига происходит залечивание дефектов кристаллической структуры в свежесконденсированных пленочных образцах [139]

Зависимость $\rho(T)$ на кривой охлаждения первого цикла, а также при втором и третьем циклах отжига, носит монотонный характер: сопротивление увеличивается с ростом температуры. При этом кривые $\rho(T)$ при нагревании и охлаждении располагаются очень близко либо совпадают, что свидетельствует о полной стабилизации свойств пленочных образцов в этом температурном интервале уже после второго цикла отжига. Величина сопротивления в термостабилизированных пленках являлась всегда меньшей

(в (1,1-1,4) раза) по сравнению со свежесконденсированными, в зависимости от концентрации компонент.

На рис. 4.3 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для пленочных медно-никелевых сплавов примерно одинаковой толщины $d = 150$ нм ($C_{Ni} = 21$ ат.%) (рис. 4.3 а) и $d = 160$ нм ($C_{Ni} = 27$ ат.%) (рис. 4.3 б), полученные в процессе первого и двух последующих отжигов. Особенностью данных зависимостей

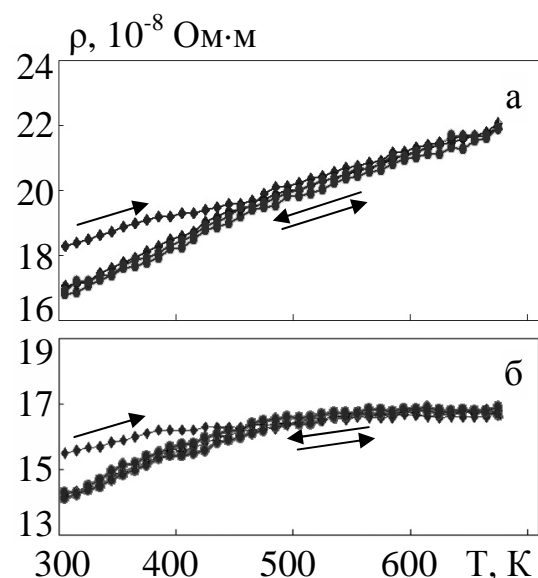


Рис. 4.3. Зависимости $\rho(T)$ для пленочных сплавов Ni-Cu: $d = 150$ нм, $C_{Ni} = 21$ ат.% (а); $d = 160$ нм, $C_{Ni} = 27$ ат.% (б)

является то, что в процессе первого отжига практически не наблюдается необратимое уменьшение удельного электросопротивления. Причиной этого, очевидно, является то, что для более толстых пленок ($d = (150-160)$ нм) совершенствование структуры (залечивание дефектов, рост кристаллитов и др.) происходит уже непосредственно в процессе конденсации и умеренный их отжиг до 700 К практически не изменяет структуру образцов. Значения ТКС этих пленок положительные и принимают значения $\beta = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.3 а) и $\beta = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.3 б), что намного меньше значений ТКС для массивных никеля и меди и близки к значениям β_0 массивных сплавов при таких же концентрациях никеля (см. рис. 1.4).

Известно, что электропроводность металлических пленок определяется не только их составом, а и структурой (стадией роста) [4, 174]. При этом островковые (гранулированные) пленки имеют своеобразные электрофизические свойства, коренным образом отличающиеся как от свойств массивных металлических образцов, так и сплошных пленок, и приближающиеся к свойствам полупроводников [154, 172]. Их удельное электросопротивление ρ на много порядков выше сопротивления сплошных (толстых) пленок, а термический коэффициент сопротивления β зачастую отрицателен. При этом наблюдается экспоненциальная зависимость электросопротивления от температуры, что свидетельствует об активационном механизме электропроводности.

Результаты измерений электропроводности сверхтонких пленок сплава Ni-Cu представлены в табл. 4.1 и на рис. 4.4. По этим данным можно проследить, как изменяются значения электросопротивления и ТКС в зависимости от толщины сконденсированного слоя и концентрации компонент.

Температурную зависимость удельного сопротивления островковых пленок можно представить следующим уравнением [25, 174]:

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \beta T) + c \exp(-E_a / kT), \quad (4.1)$$

Зависимость величины R и ТКС от толщины и состава пленочных сплавов Ni-Cu, прошедших стабилизирующий отжиг ($T_{\text{изм}} = 300 \text{ K}$)

d, нм	C_{Cu} , ат.%	R, кОм	$\beta \cdot 10^{-4}$, K^{-1}	E_a , эВ
1	10,0	138,1	- 33,48	0,105
1	18,5	125,0	- 28,96	0,086
1	46,7	120,9	- 34,09	0,095
1	50,3	122,9	- 77,46	0,098
2,5	36,7	3,3	0,28	-
3,5	86,5	1,9	0,41	-
6	90,5	0,6	0,18	-
6,5	9,8	0,4	0,09	-
6,5	93,5	0,6	0,05	-

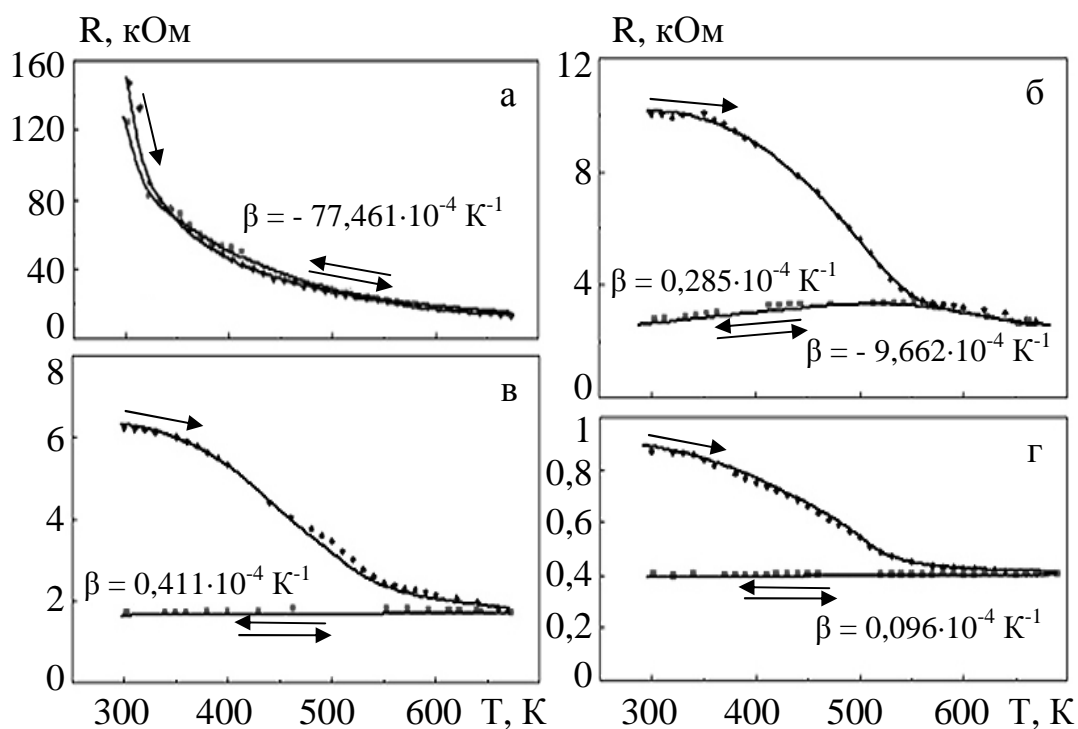


Рис. 4.4. Зависимость сопротивления сверхтонких пленок сплава Ni-Cu разной толщины и состава от температуры отжига: d = 1 нм, $C_{\text{Cu}} = 50,3$ ат.% (а); d = 2,5 нм, $C_{\text{Cu}} = 36,7$ ат.% (б); d = 3,5 нм, $C_{\text{Cu}} = 86,5$ ат.% (в); d = 6,5 нм, $C_{\text{Cu}} = 9,8$ ат.% (г)

где первое слагаемое обозначает обычную температурную зависимость, а второе выражает некоторого рода термически активированный процесс с энергией активации E_a .

Необходимо отметить, что все пленки с эффективной толщиной $d \approx 1$ нм имеют похожие экспоненциальные зависимости $R(T)$ с отрицательными значениями ТКС (рис. 4.4 а). Наоборот, пленки толщиной более 2,5 нм (рис. 4.4 в, г) при отжиге, оставаясь островковыми, ведут себя подобно сплошным – при первом цикле термостабилизирующего отжига происходит необратимое уменьшение электросопротивления, обусловленное усовершенствованием структуры (отжиг дефектов, рекристаллизация и др.). При последующих циклах отжига электросопротивление увеличивается с ростом температуры. При этом ТКС принимает положительные значения ($\beta > 0$).

Воспользовавшись формулой (4.1) видим, что для пленок с $d \approx 1$ нм (рис. 4.4 а) основополагающим является термически активированная проводимость, а для пленок с $d \geq 3,5$ нм (рис. 4.4 в, г) – обычный (металлический) температурный ход температурной зависимости электросопротивления с положительными значениями ТКС, зависящими от толщины и состава пленки. Тогда пленка с толщиной $d = 2,5$ нм (рис. 4.4 б),

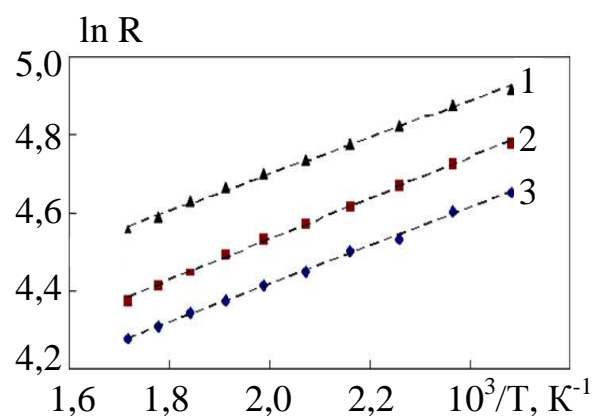


Рис. 4.5. Зависимость электросопротивления островковых пленок с $d \approx 1$ нм от температуры: $C_{Cu} = 18,5$ ат.%, $E_a = 0,086$ эВ (1); $C_{Cu} = 46,7$ ат.%, $E_a = 0,095$ эВ (2); $C_{Cu} = 50,3$ ат.%, $E_a = 0,098$ эВ (3)

очевидно, представляет собой некую переходную структуру, для которой в какой-то степени характерны оба механизма электропроводности.

Для пленок с $d \approx 1$ нм по аналогии с другими работами (см., например, [4, 154, 172, 174, 175]) можно определить энергию активации проводимости E_a по наклону зависимости $\ln R$ от T^{-1} в области температур отжига (300-700) К. На рис. 4.5 представлена серия

таких зависимостей. Характерными являются небольшие отличия в E_a (кривые практически параллельны друг другу). Значения энергии активации проводимости пленок сплава Ni-Cu составляют величину $E_a = (0,086-0,105)$ эВ и близки к значениям для пленок чистых металлов (Ni, Cr, Pt), имеющих подобную структуру (согласно [174] для Ni величина $E_a = 0,156$ эВ, для Pt – $E_a = 0,183$ эВ).

В настоящее время существует несколько теоретических моделей, описывающих механизм проводимости островковых металлических пленок (см., например [4, 30, 154, 172]). Исторически первой была попытка объяснить электропроводность островковых пленок явлением термоэлектронной эмиссии, однако очень малые энергии активации (на один-два порядка меньше работы выхода электронов из массивных металлов) приводят к большим затруднениям при использовании таких моделей. Чисто туннельный механизм качественно позволяет описать проводимость островковых конденсаторов, однако при этом сложно учесть температурную зависимость электропроводности. В последние годы преобладающими являются представления о термически активированном туннелировании (Холмянский В.А. и др. [172]). Не останавливаясь на деталях, необходимо отметить, что при термически активированном туннелировании энергия активации E_a определяется в основном размерами островков и промежутков между ними и не зависит от работы выхода металла островка.

В этом плане экспериментальные результаты, представленные на рис. 4.5 и в табл. 4.1, становятся вполне понятны, так как значения E_a определяются не химическим составом островков, который изменяется в широких пределах, а примерно одинаковым структурным состоянием данных пленочных образцов (см. рис. 3.3 а).

Как уже отмечалось ранее, в процессе термостабилизации электрофизических свойств структурно-сплошных пленочных сплавов Ni-Cu на некоторых участках температурной зависимости удельного сопротивления наблюдалось необратимое уменьшение величины сопротивления.

Существенные его изменения в процессе первого отжига являются характерными для свежесконденсированных образцов (см., например, [139-143, 176-178]) и обусловлены залечиванием структурных дефектов [139]. Понимание механизма залечивания дефектов и процессов, которые при этом происходят, является важным с точки зрения интерпретации полученных результатов о температурной зависимости сопротивления. В связи с этим, нами были проведены исследования процесса залечивания дефектов кристаллической структуры в процессе отжига пленок по схеме «нагрев↔охлаждение». Перед тем, как перейти к анализу полученных результатов, остановимся коротко на основных положениях теории Вэнда [139], описывающей эти процессы.

По Вэнду, для того, чтобы начался процесс рекомбинации структурных дефектов, необходимо затратить энергию E , которая лежит в интервале от нуля до энергии самодиффузии (Q_1) атомов материала пленки. Если обозначить через $r(E)$ вклад в остаточное сопротивление, обусловленный образованием одного дефекта в единице объема, то полное удельное сопротивление, обусловленное наличием дефектов, можно записать в виде [139]:

$$\rho_i = \int_{(E)} r(E)N(E,t)dE, \quad (4.2)$$

где t – время отжига, необходимое для достижения температуры T , при которой измеряется ρ_i ;

$N(E,t)$ – количество дефектов на единицу объема с энергией залечивания от E до $E+\Delta E$.

Величина $N(E,t)$ находится из соотношения:

$$\frac{dN(E,t)}{dt} = -c N(E,t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4.3)$$

где k – постоянная Больцмана.

Коэффициент $c = \frac{4\omega_{\max} n}{2\pi}$ (n – количество атомов, образующих дефект,

которое оценивается примерно 10 [139]; $\omega_{\max} = \frac{k\Theta_D}{\hbar}$ – максимальная частота тепловых колебаний атомов кристаллической решетки, связанная с температурой Дебая пленки Θ_D). В своей теории Вэнд предполагает, что Θ_D равна температуре Дебая массивного образца Θ_{0D} , хотя согласно некоторым экспериментальным данным (см., например, [48, 133]) эта температура зависит от толщины образца.

С величинами $r(E)$ и $N(E,t)$ связана функция распределения дефектов, которая может быть представлена следующим образом:

$$F_0(E) = r(E)N(E, t). \quad (4.4)$$

Функция $F_0(E)$ также связана с удельным сопротивлением пленки соотношением, имеющим следующий вид:

$$F_0(E) = -\frac{1}{kU} \frac{\partial \rho_i}{\partial T}, \quad (4.5)$$

где $U = \frac{n(u+2)}{u+1}$ (u определяется из уравнения $u + \lg u = \lg \frac{4nt\omega_{\max}}{2\pi}$);

$$E = ukT;$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial T} = \frac{\partial \rho}{\partial T} - \frac{\partial \rho_T}{\partial T} \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \text{ и } \frac{\partial \rho_T}{\partial T} - \text{изменения удельного сопротивления}$$

пленки при первом и втором отжиге).

Если построить зависимость F_0 от E , то получим спектр дефектов, обусловленных деформациями в тонкой пленке. Зависимость $F_0(E)$ имеет вид кривой с одним или несколькими максимумами, которые отвечают энергии

активации залечивания дефектов E_m . Площадь под кривой $(\int_{E_1}^{E_2} F_0(E)dE)$ дает возможность определить вклад в общее сопротивление тех дефектов, которые имеют энергию залечивания от E_1 до E_2 . Разрешающая способность метода по энергиям составляет величину порядка kT .

Температурные зависимости удельного сопротивления пленок сплавов Ni-Cu во время первого и второго термостабилизационных циклов (рис. 4.6) были использованы нами для расчета параметров структурных дефектов в образцах на основе теории Вэнда. В результате были определены функции распределения дефектов $F_0(E)$, числовое значение которых пропорционально концентрации дефектов в пленке. Для получения функций распределения дефектов $F_0(E)$ рассчитывалась производная $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ при последовательных значениях температуры и времени отжига, а также значение $\frac{\partial \rho_i}{\partial T}$ с учетом второго нагрева.

При проведении расчетов спектра дефектов необходимо знать температуру Дебая (Θ_D) образцов, которая немного отличается от значений Θ_{0D} для массивного состояния. В нашем случае мы воспользовались расчетной величиной Θ_D как средним между Θ_{0D}^{Ni} и Θ_{0D}^{Cu} , то есть $\Theta_D = C_{Ni} \Theta_{0D}^{Ni} + (1 - C_{Ni}) \Theta_{0D}^{Cu}$.

Следует отметить, что хотя такая методика нахождения Θ_D сплавов является общепринятой (см., например, [179]), однако точность расчетов определяется близостью величин Θ_{0D} для отдельных компонент. В табл. 4.2, как пример расчета, представлена зависимость Θ_D от концентрации для пленок сплава Ni-Cu с постоянной толщиной в пределах (70-77) нм.

Полученные таким образом величины Θ_D были нанесены на графики термостабилизационного отжига (рис. 4.6). Как можно заметить, начало отжига дефектов приходится на температуру $T \approx \Theta_D$.

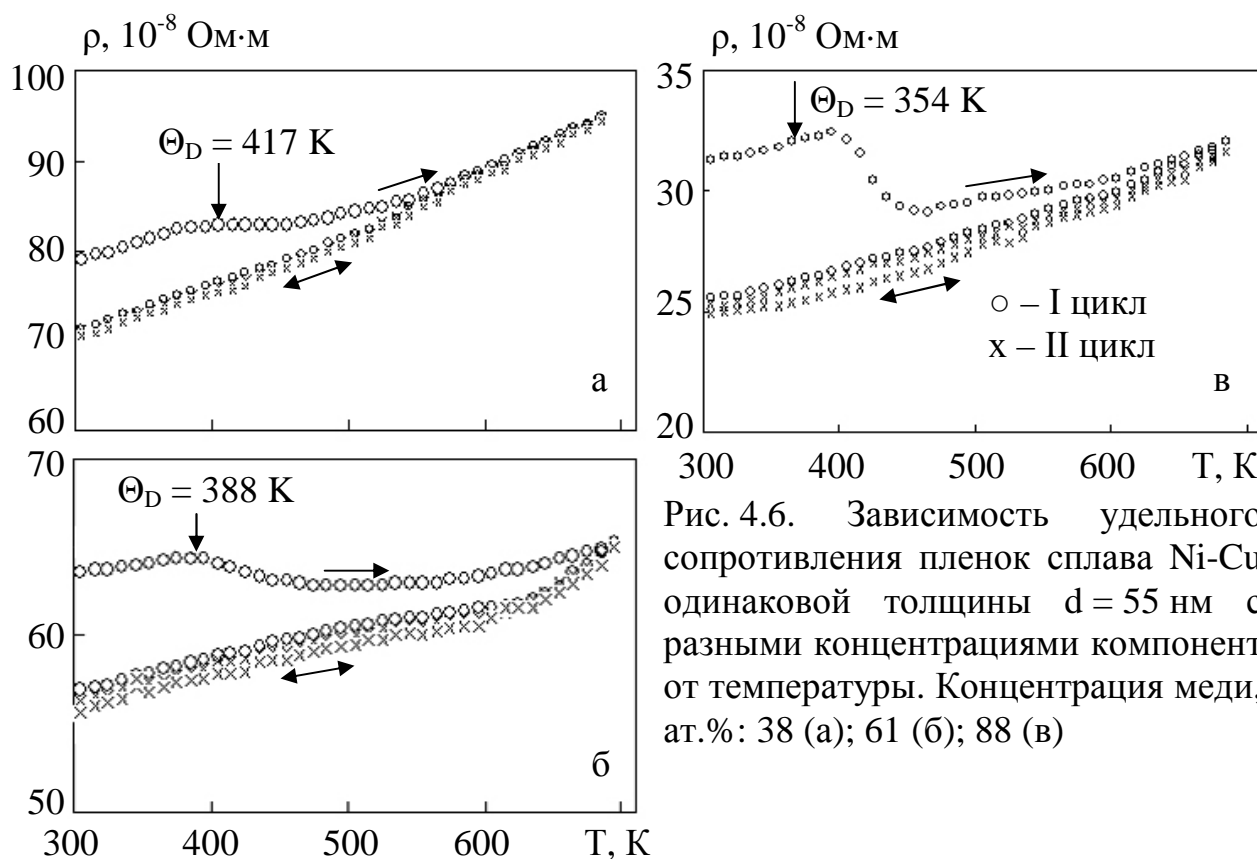


Таблица 4.2

Зависимость Θ_D сплавов Ni-Cu от концентрации компонент

d, нм	C_{Cu} , ат. %	Θ_D , К
массивный Ni [35]	0	465
71	19	441
77	37	418
76	45	408
74	52	399
70	60	389
70	80,5	365
75	85	358
массивный Cu [35]	100	339

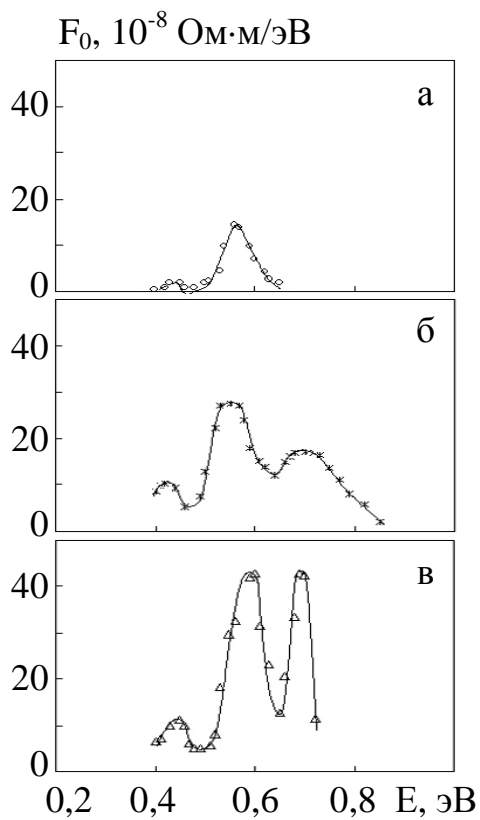


Рис. 4.7. Функция распределения дефектов F_0 от энергии для пленочных сплавов Ni-Cu ($d = 60$ нм, $\omega \approx (0,5-1,5)$ нм/с). Концентрация меди, ат. %: 24 (а); 65 (б); 71 (в)

Типичные зависимости функции распределения дефектов F_0 от энергии E для пленочных сплавов с разной концентрацией компонент представлены на рис. 4.7.

Отметим, что при больших концентрациях атомов Ni на зависимостях функции распределения от энергии для пленок Ni-Cu наблюдается два максимума с энергиями залечивания $E_{m1} = (0,46-0,51)$ эВ и $E_{m2} = (0,58-0,64)$ эВ (рис. 4.7, а), что несколько меньше соответствующих значений для чистых пленок меди и никеля (см. табл. 1.3). В то же время эти максимумы хорошо описываются гауссовым распределением, а значение полуширины максимумов (до 0,12 эВ) хорошо согласуется с выводами теории Вэнда [139].

Действительно, согласно этой теории, деформация кристаллической решетки с постоянной энергией отжига должна воспроизводиться как диффузная кривая с шириной порядка $2kT$. При температуре отжига 700 К эта полуширина составляет 0,11 эВ, что и наблюдалось экспериментально.

При увеличении концентрации атомов Cu в пленках сплава Ni-Cu в спектре дефектов кристаллической структуры появляется дополнительный максимум с энергией активации залечивания дефектов, сдвинутой в область более высоких энергий $E_{m3} = (0,70-0,75)$ эВ. Появление этого максимума является результатом начала новой стадии отжига дефектов с большей энергией активации. Поскольку высота этого максимума увеличивается с увеличением концентрации меди в образцах (рис. 4.7 б-в), то это говорит об увеличении количества структурных дефектов, обусловленных увеличением количества атомов меди, которые занимают «неправильные» позиции в

кристаллической решетке в процессе конденсации пленки (более высокотемпературный отжиг таких образцов стимулирует их упорядочение).

Согласно теории Вэнда, механизм залечивания дефектов в свежесконденсированных образцах связан с комбинированным дефектом «вакансия – межузельный атом». На основе анализа экспериментальных результатов в работах [64, 76] сделан вывод, что основными дефектами кристаллического строения пленок чистых металлов является комплекс «вакансия – примесный атом из остаточной атмосферы», и лишь в некоторых случаях – комбинированные дефекты «вакансия – межузельный атом». Действительно, для начала процесса залечивания необходимо затратить энергию, близкую энергии самодиффузии атомов материала пленки Q_1 , которая для массивных Cu и Ni составляет 2,05 и 2,9 эВ соответственно [30, 180]. Сравнение величин Q_1 и E_m показывает, что энергия самодиффузии превышает энергию активации в 3-4 раза. Энергия активации диффузии атомов газов в кристаллической решетке металла Q_2 в большинстве случаев не превышает 1 эВ [173, 180]. Поскольку в случае пленочных сплавов Ni-Cu, как и для однокомпонентных пленок, энергия активации E_m является соизмеримой с Q_2 , то можно предположить, что в свежесконденсированных образцах происходит залечивание дефектов «вакансия – примесный атом из остаточной атмосферы». Это не противоречит данным об увеличении параметра решетки вследствие поглощения атомов из остаточной атмосферы (см. раздел 3).

4.2. Влияние температуры на проводимость и ТКС термостабилизированных пленок [150, 169]

При изучении электрофизических свойств тонких пленок одним из важнейших с практической точки зрения является вопрос о температурной зависимости удельного сопротивления и ТКС.

Типичные зависимости удельного электросопротивления ρ и ТКС от температуры для пленок сплавов Ni-Cu, прошедших стабилизирующий отжиг до 700 К в вакууме в течение 3-4-х циклов по схеме «нагрев↔охлаждение», представлены на рис. 4.8. Следует отметить, что на характер зависимостей $\rho(T)$ и $\beta(T)$ пленочных сплавов Ni-Cu влияют как размерные, так и концентрационные эффекты, что приводит к проявлению ряда особенностей по сравнению с массивными образцами.

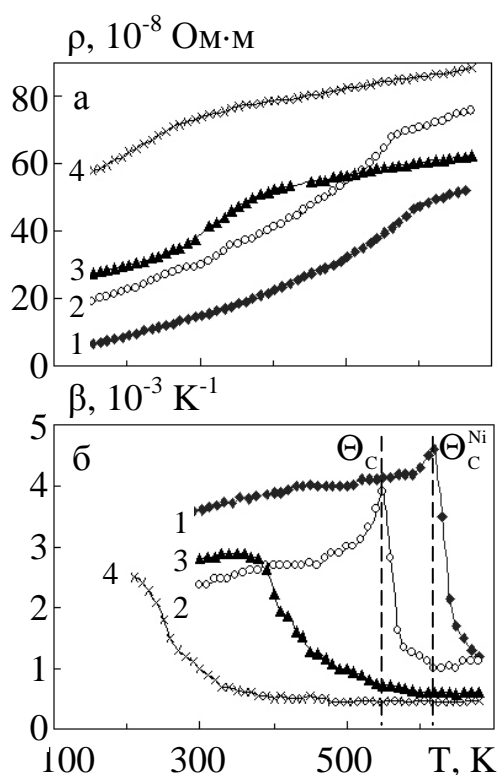


Рис. 4.8. Зависимости ρ (а) и ТКС (б) от температуры для отожженных до 700 К пленок Ni (1) и сплавов Ni-Cu (2-4): $d = 60$ нм (1); $d = 65$ нм, $C_{Cu} = 4$ ат.% (2); $d = 57$ нм, $C_{Cu} = 14$ ат.% (3); $d = 89$ нм, $C_{Cu} = 31,6$ ат.% (4)

графика зависимости $\beta(T)$. Согласно [30] данная методика широко применяется для определения точки Кюри в пленочных образцах. Согласно литературным данным [36, 38] для массивных образцов сплавов Ni-Cu значение Θ_{0C} линейно уменьшается с увеличением концентрации меди вплоть до 90 К при $C_{Cu} = 50$ ат.% (см. рис. 1.5). Анализ экспериментальных

Наблюдаемый в исследованных нами пленках Ni излом графика $\rho(T)$ соответствует точке Кюри и наблюдается при температуре $\Theta_C^{Ni} = 620$ К (кривая 1 на рис. 4.8 а), что хорошо согласуется с данными работ [76, 181]. На графике $\beta(T)$ в этой точке, как и для массивных образцов [38], наблюдается острый максимум (кривая 1 на рис. 4.8 б). Уменьшение значения Θ_C^{Ni} по сравнению с массивными образцами ($\Theta_{0C} = 631$ К [36]) объясняется проявлением размерных эффектов для пленочных образцов [4, 182] и подтверждено в ряде экспериментальных работ (см., например, [76, 181]).

Для определения температуры Кюри пленочных сплавов Ni-Cu мы использовали метод определения Θ_C по экстремуму

данных для пленочных сплавов с малой концентрацией меди ($C_{Cu} = 4$ ат.%) показывает, что в этом случае характер температурных зависимостей удельного сопротивления и ТКС (кривые 2 на рис. 4.8 а, б) похож на соответствующие зависимости для пленок Ni. Уменьшение температуры Кюри в сплавах этого состава до значения $\Theta_C = 550$ К обусловлено концентрационным (присутствие Cu) и размерным эффектами (для массивных образцов сплава с $C_{Cu} = 4$ ат.% температура Кюри $\Theta_{0C} = 570$ К [36]). Дальнейшее увеличение концентрации меди в пленочных сплавах приводит к «размытию» максимума на графиках зависимости $\beta(T)$ (кривые 3 и 4 на рис. 4.8 б), что в свою очередь не позволяет четко зафиксировать точку Кюри (для массивных образцов эти значения составляют $\Theta_{0C} = 398$ К и $\Theta_{0C} = 293$ К для $C_{Cu} = 14$ ат.% и $C_{Cu} = 31,6$ ат.% [36], соответственно). Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что в случае пленочных сплавов Ni-Cu метод определения точки Кюри по экстремуму графика температурной зависимости ТКС корректно можно использовать только в случае концентраций меди $C_{Cu} < (10-12)$ ат.%.

Необходимо отметить, что при концентрациях никеля в сплавах Ni-Cu более (55-60) ат.% при температурах меньше Θ_C температурная зависимость удельного сопротивления, как и для пленок никеля, спрямляется в координатах $\rho \sim T^2$. В работе [181] отмечалось, что квадратичная зависимость $\rho(T)$ не может быть обусловлена обычным высокотемпературным электрон-фононным взаимодействием, а также электрон-фонон-поверхностным рассеянием, поскольку наблюдается как для массивных, так и для пленочных образцов. Согласно [181], в этом случае для пленок имеет место проявление электрон-магнонного взаимодействия, аналогичного взаимодействию в массивных образцах. При этом для тонких пленок неферромагнитных переходных d-металлов зависимость $\rho(T)$ можно представить в виде [181]:

$$\rho(T) = \rho_{ост} + aT^2 + c * \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 J_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \quad (4.6)$$

где $\rho_{\text{ост}}$ – остаточное сопротивление в пленке, не зависящее от температуры и обусловленное рассеянием электронов на дефектах кристаллической структуры;

$c^* = b + c$ – эффективный параметр электрон-фононного взаимодействия (a , b , c – коэффициенты, аналогичные параметрам электронных взаимодействий A , B , C в массивных образцах);

$$J_3\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - \text{интеграл Дебая} \left(x = \frac{\Theta_D}{T}\right).$$

В соответствие с теоретическими представлениями модели Мотта (см. литературу, цитированную в [34]) для массивных образцов переходных d-металлов температурная зависимость удельного сопротивления $\rho_0(T)$ определяется следующими параметрами: 1) электрон-электронным рассеянием ($\rho_0 \sim T^2$), которое дает вклад в общее удельное сопротивление лишь при $T < 10$ К; 2) моттовским рассеянием s-электрона в d-зону ($\rho_0 \sim T^3$); 3) высокотемпературным электрон-фононным взаимодействием ($\rho_0 \sim T^5$).

В тонких пленках в условиях диффузного рассеяния электронов поверхностью при низких температурах исчезает различие между рассеянием электронов на малые и большие углы [114], что приводит к зависимости $\rho \sim T^3$, в то время как для массивных образцов $\rho_0 \sim T^5$. При этом эффективный параметр c^* объединяет электрон-фононное взаимодействие при рассеянии s-электронов в s- или d-зону.

В пленках ферромагнитных металлов ниже точки Кюри возникает дополнительное рассеяние электронов проводимости на магнитных неоднородностях, поэтому в соотношении (4.6) появляется соответствующее слагаемое (ρ_m), связанное с электрон-магнетонным рассеянием [38]: $\rho_m = A'_0 T + A_0 T^2$ (A'_0 , A_0 – параметры электрон-магнетонного взаимодействия). Таким образом, характер полученных зависимостей $\rho(T)$ и особенности на графике вблизи точки Кюри в пленочных образцах сплавов Ni-Cu с $C_{\text{Ni}} > (55-60)$ ат.% скорее всего обусловлены проявлением электрон-магнетонного взаимодействия.

Для пленочных сплавов Ni-Cu с концентрациями никеля меньше 45 ат.% зависимость удельного сопротивления от температуры выше температуры Дебая носит линейный характер, что характерно для массивных образцов меди (см. рис. 1.2), а также отмечалось рядом авторов для пленок меди (см., например, [64, 76]).

4.3. Размерные и концентрационные эффекты в электропроводности и ТКС

4.3.1. Экспериментальные результаты [150, 155-157]

На основании экспериментальных результатов по величине электросопротивления пленок и зависимости его от температуры, в совокупности с данными о геометрических размерах образцов (длина, ширина и толщина), были рассчитаны значения удельного сопротивления и ТКС. Расчет значений ТКС осуществлялся по температурным зависимостям сопротивления при обратном температурном ходе (3-й цикл отжига).

Как уже отмечалось, для массивных сплавов Ni-Cu в области концентрации никеля (20-60) ат.% значения ТКС намного меньше значений ТКС массивных никеля и меди и близки к нулю (см. рис. 1.4). В ряде работ по пленочным сплавам (см., например, [31] и цитированную в ней литературу) при примерно таких же концентрациях никеля в пленочных сплавах Ni-Au, Ni-Ti и др. наблюдались отрицательные значения ТКС ($\beta < 0$). Это объяснялось авторами наличием интерметаллических соединений и окислов легирующих элементов в структуре пленки.

Аномальные ($\beta < 0$) значения ТКС пленок сплава Ni-Cu различных концентраций компонент наблюдались и нами, но только для образцов, имеющих островковую структуру при эффективных толщинах $d = (1-2)$ нм (см. подраздел 4.2). Для структурно-сплошных пленок Ni-Cu, прошедших термостабилизирующий отжиг до 700 К, во всех исследованных интервалах толщин и концентраций компонент наблюдались только положительные

значения температурного коэффициента сопротивления ($\beta > 0$), при этом величина ТКС, как и для массивных сплавов Ni-Cu, зависела от концентрации компонент (сохранялась тенденция прохождения концентрационной зависимости β через минимум). Следует отметить, что полученные нами экспериментальные значения ТКС для пленочных сплавов Ni-Cu в целом немного превышают значения ТКС для массивных образцов (рис. 4.9 а), хотя в однокомпонентных пленках всегда наблюдается $\beta < \beta_0$. Одним из объяснений этого факта может быть то, что данные [36] для массивных сплавов были получены для более равновесных в структурном отношении образцов.

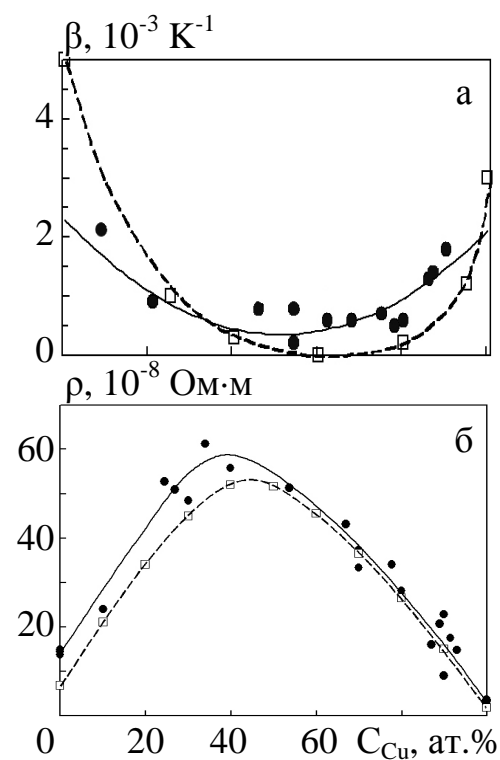


Рис. 4.9. Концентрационная зависимость ТКС (а) и ρ (б) пленочных сплавов Ni-Cu (\circ): \square – данные для массива [36]

На рис. 4.9 б представлена зависимость удельного сопротивления исследованных пленочных сплавов толщиной $d = (80-125)$ нм от концентрации компонент. Как видно из рисунка, тенденция прохождения концентрационной зависимости удельного сопротивления через максимум сохраняется, хотя максимум смещен на 10 ат.% в сторону уменьшения концентрации меди. Следует отметить, что полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными [109] для электроосажденных сплавов Ni-Cu микронных толщин (см. рис. 1.13).

Экспериментальные значения удельного сопротивления пленочных сплавов Ni-Cu в целом превышают значения удельного сопротивления в массивных образцах, что вполне объяснимо проявлением размерных эффектов.

На рис. 4.10 представлены размерные зависимости удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления пленочных

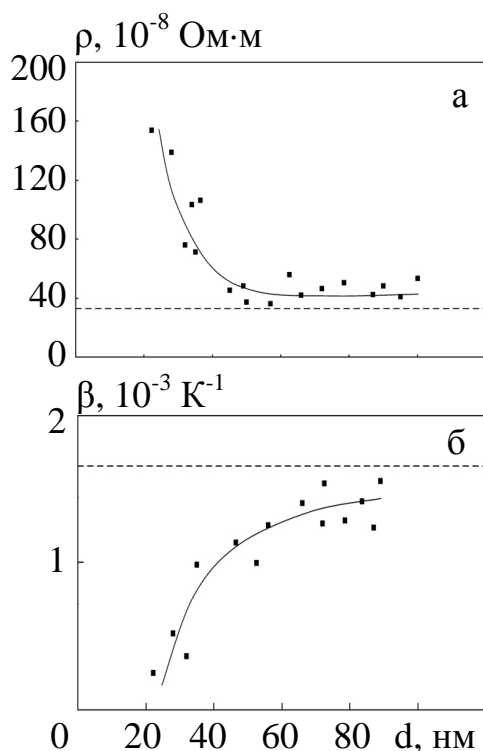


Рис. 4.10. Размерная зависимость ρ (а) и ТКС (б) для отожженных пленок Ni-Cu с $C_{Cu} = 20$ ат.%. Температура измерений $T = 290$ К

сплавов Ni-Cu ($C_{Cu} = 20$ ат.%), полученные при температуре измерений $T = 290$ К. Как видно из рис. 4.10 а, значения удельного сопротивления пленок монотонно уменьшается с ростом толщины, выходя постепенно на насыщение при ρ_{∞} . В отличие от удельного сопротивления, значения ТКС пленок (рис. 4.10 б) увеличивается с ростом толщины также выходя на насыщение при β_{∞} . Особенно сильно размерные зависимости удельного сопротивления и ТКС выражены в области относительно малых толщин. Полученный нами характер размерных зависимостей электрофизических свойств согласуется с известными литературными данными (см., например, [2, 7, 75, 98, 100,

102, 119] и др.), в которых описаны кинетические явления в металлических пленках, в том числе никеля и меди.

Следует отметить, что в области концентраций $C_{Cu} = (40-80)$ ат.% насыщение размерных зависимостей ТКС происходит при значениях β_{∞} , превышающих значения β_0 для массивных сплавов соответствующего состава, в то время как в интервалах $0 < C_{Cu} < 40$ ат.% и $80 < C_{Cu} < 100$ ат.% наблюдается $\beta_{\infty} < \beta_0$. Можно предположить, что в случае высокоомных пленочных сплавов определяющим является влияние концентрационных, а не размерных эффектов.

4.3.2. Оценка параметров электропереноса [183]

Изучению РЭ в электропроводности тонких металлических пленок посвящено большое количество работ (см., например, [48, 62, 64, 75, 96-

104]). В более ранних работах по исследованию электрических свойств металлических тонких пленок обработка полученных результатов обычно проводилась в рамках теории ФЗ, которая описывает зависимость удельного сопротивления от толщины монокристаллической (в граничном случае – крупнозернистой поликристаллической) пленки с использованием понятия параметра зеркальности p . Согласно теории, каждый свободный пробег электрона заканчивается столкновением с внешней поверхностью пластины. При этом часть электронов рассеивается зеркально (с сохранением тангенциальной компоненты скорости по отношению к поверхности образца и с изменением знака нормальной компоненты скорости на противоположный) с параметром $p = 1$, вторая часть электронов рассеивается диффузно с параметром $0 \leq p < 1$.

Для сопоставления с экспериментальными данными нами использовались выражения для удельного сопротивления и ТКС в асимптотическом приближении толстых пленок ($d \gg \lambda_0$), имеющие следующий вид:

$$\frac{\rho}{\rho_{\infty}} \approx 1 + \frac{3 \lambda_0}{8 d} (1 - p), \quad (4.7)$$

$$\frac{\beta}{\beta_{\infty}} \approx 1 - \frac{3 d}{8 \lambda_0} (1 - p), \quad (4.8)$$

где ρ_{∞} – удельное сопротивление массивного образца с такой же концентрацией и типом дефектов, как и в пленке $\left(\rho_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho \right)$;

λ_0 – СДСП носителей электрического тока в массивных образцах;

β_{∞} – ТКС пленки при $d \rightarrow \infty$, или массивного образца с таким же типом и концентрацией дефектов, как и в пленке.

В ряде работ (см., например, [48, 119]) отмечалось, что соотношения (4.7) и (4.8) с точностью до 5% описывают экспериментальные зависимости

$\rho(T)$ и $\beta(T)$ в достаточно широком диапазоне толщин ($d \geq (0,1-0,2) \lambda_0$) при условии, что пленка остается однородной и сплошной при уменьшении толщины.

Для оценки параметров электропереноса «кинетических» пленок Ni-Cu (по зависимости $\rho(d)$, полученной в процессе конденсации), а также для термостабилизированных пленок исследованных сплавов экспериментально полученные зависимости удельного сопротивления и ТКС от толщины перестраивались в виде зависимостей $\rho d(d)$ и $\beta d(d)$, в соответствии с соотношениями (4.7) и (4.8). Полученные значения величины $\lambda_0(1 - p)$ для «кинетических» пленок составляют (11,2-38,4) нм, для термостабилизированных – (28,4-35,1) нм, что неплохо согласуется с аналогичными литературными данными для пленок других металлов, в частности для пленок никеля и меди, представленными в табл. 1.2.

Для более точной оценки параметров электропереноса в пленках обработку результатов измерения ТКС необходимо производить в рамках теоретических моделей, учитывающих рассеяние электронов проводимости на границах зерен. Поскольку полученные нами пленки сплава Ni-Cu, согласно данным электронно-микроскопических исследований, имели соизмеримый с толщиной размер зерна, то для обработки экспериментальных результатов нами использовались линеаризованная модель ТП, применимая в случае $L \geq d$, модель изотропного рассеяния и трехмерная модель ТП, применимые при произвольном соотношении между L и d .

В рамках линеаризованной модели ТП, в случае выполнения условия $L \geq d$, соотношение для ТКС является следующим [124]:

$$\beta d \cong \beta_{\infty} d - \beta_{\infty} \lambda_0 (1 - p) N(\alpha), \quad (4.9)$$

где $\alpha = \frac{\lambda_0}{L} \frac{R}{1-R}$ – параметр рассеяния носителей тока на границах зерен (R –

коэффициент рассеяния на границах зерен);

$$H(\alpha) \cong \frac{3}{8} \left(1 + \frac{3}{2} \alpha\right)^{-1} \left[1 + \frac{3}{2} \alpha^2 \left(1 + \frac{3}{2} \alpha\right)^{-1}\right] \left(1 + \frac{g(\alpha)}{f(\alpha)}\right) \quad - \quad \text{табулированная}$$

функция [124], которая в интервале значений $\alpha = (0-10)$ изменяется от $H(0) = 0,370$ до $H(10) = 0,022$.

Нахождение параметров электропереноса в рамках линеаризованной модели ТП проводилось следующим образом. На основе размерных

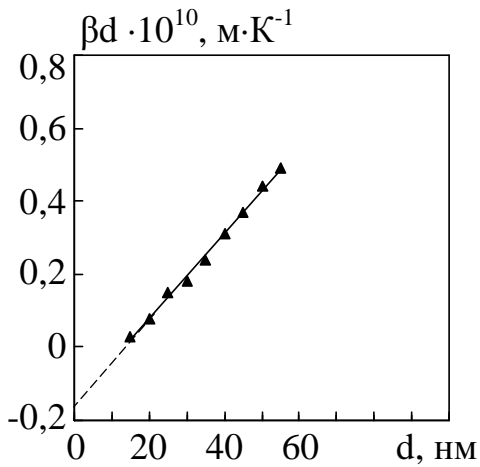


Рис.4.11. Зависимость βd от толщины пленок сплава Ni-Cu с $C_{Cu} \sim 20$ ат.%

зависимостей ТКС для пленочных сплавов Ni-Cu строились графики в координатах βd от d (рис.4.11). По данным [36] (см. рис. 1.4) для исследуемых пленок находились значения β_0 сплава в массивном состоянии. По тангенсу угла наклона зависимости $\beta d(d)$, в соответствии с соотношением (4.9),

определялась величина $\beta_\infty = \frac{\Delta(\beta d)}{\Delta d}$. Затем

находилось значение функции зернограничного рассеяния $f(\alpha) = \beta_\infty / \beta_0$,

параметра рассеяния носителей электрического тока α на границах зерен (значения α находились с использованием зависимости $f(\alpha)$ согласно данным [48, 126]), а также значение функции $H(\alpha)$, входящей в соотношение (4.9).

Учитывая, что отрезок, отсекаемый прямой $\beta d(d)$ на оси ординат, составляет $(\beta d)_0 \cong \beta_\infty \lambda_0 (1 - p) H(\alpha)$, рассчитывалась величина $\lambda_0 (1 - p)$. Длина свободного пробега электронов в пленке, лимитируемая границами зерен λ_g , рассчитывалась согласно определению: $\lambda_g \cong \lambda_0 f(\alpha)$. Кроме того, из

соотношения $\alpha = \frac{\lambda_0}{L} \frac{R}{1-R}$ находилось значение коэффициента рассеяния

носителей заряда на границах зерен R .

Результаты расчетов параметров электропереноса для пленочных образцов Ni-Cu на примере сплавов с концентрацией меди ~ 20 ат.% ($d = (38-71)$ нм) представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Параметры электропереноса, рассчитанные в рамках линеаризованной модели ТП

$\beta_{\infty}, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	α	$f(\alpha)$	$H(\alpha)$	$\lambda_0(1-p)$	$\lambda_g(1-p)$	R
1,16	0,27	0,72	0,36	36,5	26,5	0,23-0,34

Модель изотропного рассеяния, в отличие от линеаризованной, может быть использована при произвольном соотношении между толщиной и средним размером зерна. Кроме того, она позволяет рассчитать значение коэффициента прохождения носителей электрического тока через границу зерна (r). Авторами ряда работ (см., например, [119, 134, 184]), в которых данные модели применялись для определения параметров электропереноса в поликристаллических металлических пленках, сделан вывод, что обе модели практически одинаково описывают влияние на электрофизические свойства рассеяния носителей заряда на границах зерен, однако по-разному учитывают влияние рассеяния электронов на внешних поверхностях. Модель изотропного рассеяния в последнем случае является более эффективной.

Основные соотношения модели изотропного рассеяния имеют вид [124]:

$$\beta^{-1}d \cong \beta_{\infty}^{-1}d + \frac{3}{8}\beta_0^{-1}\lambda_0 \ln \frac{1}{p}, \quad (4.10)$$

$$\beta_{\infty}\beta_0^{-1} \cong \left[1 + 1,45L^{-1}\lambda_0 \ln \frac{1}{r} \right]^{-1}, \quad (4.11)$$

$$\frac{R}{1-R} \cong 0,97 \ln \frac{1}{r}, \quad (4.12)$$

$$\frac{R}{1-R} = \frac{2(1-r)}{1+r}. \quad (4.13)$$

Отметим, что соотношение (4.12) может быть использовано при $r > 0,3$, тогда как выражение (4.13) справедливо при произвольных значениях r .

При нахождении параметров электропереноса в рамках изотропной модели ТТП экспериментальные размерные зависимости ТКС перестраивались в координатах $\beta^{-1}d$ от d (рис. 4.12). По тангенсу угла наклона $\beta^{-1}d(d)$, в соответствие с соотношением (4.10), определялась величина

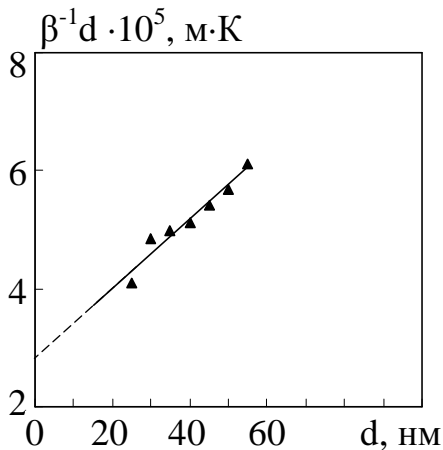


Рис.4.12. Зависимость $\beta^{-1}d$ от толщины пленок сплава Ni-Cu с $C_{Cu} \sim 20$ ат.%

$\beta_{\infty}^{-1} = \frac{\Delta(\beta^{-1}d)}{\Delta d}$. Отрезок, отсекаемый этой

прямой на оси ординат, составляет

$(\beta^{-1}d)_0 \cong \frac{3}{8} \beta_{\infty}^{-1} \lambda_0 \ln \frac{1}{p}$. При помощи

соотношений (4.10) и (4.11) нами рассчитывались значения коэффициентов

рассеяния и прохождения носителей тока

через границы зерен, а также коэффициент зеркальности поверхности. Соотношения

(4.10)-(4.13) дают возможность найти

величины β_{∞} , λ_0 , p , r и R , однако при этом одним из перечисленных параметров необходимо задаться. В нашем случае при расчетах использовались данные о величине СДСП, полученные на основе линеаризованной модели в диффузном приближение поверхностного рассеяния. В результате расчетов параметров электропереноса для пленок сплавов с $C_{Cu} \sim 20$ ат.%, $d = (38-71)$ нм были получены следующие значения: $\beta_{\infty} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $R = 0,22-0,33$, $r = 0,75-0,60$ и $p = 0,03$ при $\lambda_0 = 36,5$ нм, $L = (40-70)$ нм. Интервалы значений коэффициентов прохождения и рассеяния электронов проводимости на границах зерен обусловлены существованием размерной зависимости среднего размера зерна.

Общим недостатком использованных выше моделей является то, что они не учитывают анизотропию кристаллов, характерную для реальных пленочных образцов. Авторами работ [124, 131] была предложена

трехмерная модель ТТП, в которой допускается, что кристаллиты имеют произвольную форму и их размеры в различных направлениях в общем случае не совпадают ($L_x \neq L_y \neq L_z$). Согласно данной модели рассеяние на границах зерен и внешних поверхностях пленок описывается соответственно при помощи параметров ν и μ :

$$\nu = L\lambda_0^{-1} \left(\ln \frac{1}{r} \right)^{-1}, \quad \mu = d\lambda_0^{-1} \left(\ln \frac{1}{p} \right)^{-1}. \quad (4.14)$$

Для обработки экспериментальных результатов в рамках данной модели нами использовалось линеаризованное выражение для ТКС поликристаллических ($0,1 < \nu < 4$; $\mu > 0,1$) пленочных образцов, имеющее следующий вид:

$$\left(\beta_p \ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1} \cong 1,43\beta_0^{-1} \left(1 + \frac{c^2}{\nu} \right) \left[1 + \left(\ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1} \ln \frac{\ln \frac{1}{p}}{1 + \frac{c^2}{\nu}} \right], \quad (4.15)$$

где $c = 4/\pi$.

Для оценки параметров электропереноса экспериментальные зависимости ТКС от толщины были перестроены в координатах $[\beta \ln(\lambda_0/d)]^{-1}$ от $[\ln(\lambda_0/d)]^{-1}$. Как видно из рис. 4.13, экспериментальные данные достаточно хорошо линеаризуются в вышеуказанных координатах. По угловому коэффициенту прямой определялась величина параметра ν , с использованием которой находилось

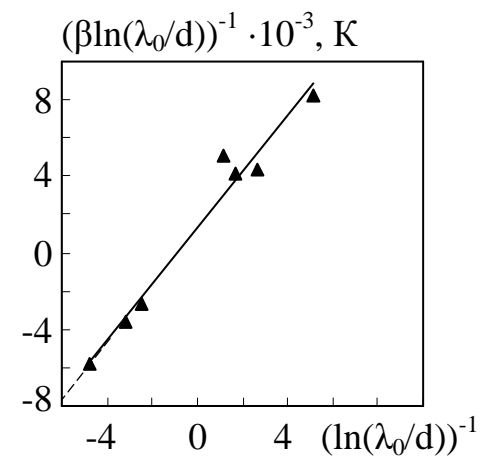


Рис.4.13. Размерная зависимость ТКС для пленок сплава Ni-Cu с $C_{Cu} \sim 20$ ат.%

значение коэффициента прохождения носителей тока через границы зерен r . По отрезку, отсекаемому данной зависимостью на оси ординат, находилось значение параметра зеркальности поверхности p . Расчет коэффициентов p и r был проведен с использованием величины СДСП, полученной в рамках линеаризованной модели ТТП в диффузном приближение поверхностного рассеяния. В результате было получено значение параметра зеркальности $p = 0,001$. Величина коэффициента прохождения межзеренных границ составляла $r = 0,84-0,73$. Как видно из сравнения этих данных с представленными выше, наблюдается качественное согласование величины коэффициента прохождения границ зерен. Что касается значения параметра зеркальности, то оно на порядок отличается от значения, полученного в рамках модели изотропного рассеяния. Подобные отличия параметра p для пленок Cu наблюдались рядом авторов [64, 185], которыми в рамках трехмерной модели ТТП были получены очень близкие к нулю значения коэффициента зеркальности поверхности ($p = 0,001$), тогда как в рамках изотропной модели ТТП $p = 0,09$.

Обработка результатов экспериментальных исследований по влиянию толщины на величину ТКС на основе линеаризованной, изотропной и трехмерной моделей ТТП показывает, что зернограничное рассеяние носителей электрического заряда в пленках сплава Ni-Cu практически одинаково описывается всеми тремя моделями, в то время как поверхностное рассеяние описывается с разной эффективностью. Некоторые отличия параметров электропереноса, полученных в рамках различных теоретических моделей РЭ, можно объяснить как экспериментальными погрешностями при измерении ТКС, так и погрешностями измерения среднего размера зерна пленок. Еще одной возможной причиной этого может являться некоторое отличие структуры реальных пленок от структуры, используемой в моделях.

Следует отметить, что полученные нами значения параметров электропереноса исследуемых пленочных сплавов качественно и

количественно согласуются с литературными данными для пленок Ni и Cu, представленными в табл. 1.2.

Выше были приведены результаты оценки параметров электропереноса для пленок Ni-Cu с концентрацией меди ~ 20 ат.%. Подобные расчеты, проведенные для пленочных образцов, концентрация Cu в которых составляла ~ 10, 30 и 90 ат.%, также дают значения, не противоречащие имеющимся литературным данным для пленок Ni и Cu с аналогичной структурой. В то же время следует отметить, что в интервале концентраций $40 < C_{Cu} < 80$ ат.%, где наблюдается минимум зависимости величины ТКС от состава (см. рис. 4.9 а), оценка параметров электропереноса с использованием моделей РЭ при обработке экспериментальных размерных зависимостей ТКС оказалась невозможной, поскольку значения β_{∞} превышают величину β_0 для массивных сплавов. По-видимому, в высокоомных пленочных сплавах, как уже отмечалось ранее, размерные эффекты перекрываются концентрационными.

Таким образом, хотя рассмотренные модели РЭ разработаны для однокомпонентных металлических пленочных образцов, они в определенных условиях могут быть использованы и для пленочных сплавов.

4.3.3. Прогнозирование теоретических значений ТКС сплавов [150]

Теория электропроводности сплавов разрабатывается давно, и в настоящее время в литературе известен целый ряд соотношений на основе модели Мотта (см., например, [179, 186]). К сожалению, их не всегда возможно использовать для обработки экспериментальных результатов по пленочным сплавам. Однако, в случае изоэлектронных переходных металлов, можно воспользоваться простым соотношением [179] для удельного сопротивления сплава:

$$\rho(T) = \rho_{\text{ост}} + C_1\rho_1(T) + C_2\rho_2(T), \quad (4.16)$$

где $\rho_{\text{ост}}$ – остаточное сопротивление, не зависящее от температуры;

1 и 2 – индексы отдельных составляющих сплава.

От соотношения (4.16) для удельного сопротивления можно легко перейти к соотношению для термического коэффициента сопротивления $\beta(T)$:

$$\beta(T) = \frac{1}{\rho(T)} \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{\beta_1(T)}{1 + \frac{C_2 \rho_2(T)}{C_1 \rho_1(T)}} + \frac{\beta_2(T)}{1 + \frac{C_1 \rho_1(T)}{C_2 \rho_2(T)}}. \quad (4.17)$$

При рассмотрении сплавов Ni-Cu индекс 1 в соотношении (4.17) относится к никелю, индекс 2 – к меди.

В табл. 4.4 представлены экспериментальные данные для термического коэффициента сопротивления пленочных сплавов Ni-Cu и теоретические значения ТКС, рассчитанные на основе соотношения (4.17). Сравнение экспериментальных и теоретических значений ТКС показывает их неплохое соответствие с точностью до 25 %. В то же время, нельзя упускать из вида, что компоненты сплава, никель и медь, лишь в отдельных случаях могут вести себя как квазиизоэлектронные металлы, и поэтому использование соотношения (4.17) для сплава Ni-Cu может оказаться не вполне корректным. Несмотря на это, предложенное соотношение благодаря своей простоте в использовании очень удобно для теоретической оценки порядка величины термического коэффициента сопротивления, и может использоваться как для сплава Ni-Cu, так и для других пленочных сплавов. Следует отметить, что в работе [187] соотношение (4.17) с удовлетворительным результатом было использовано для определения теоретических значений ТКС в двухслойных пленочных системах на основе Ni и V, Co или Cr, в которых имеет место образование твердых растворов в процессе термообработки.

**Экспериментальные и расчетные на основе (4.17) значения ТКС
пленочных сплавов Ni-Cu**

№	C _{Cu} , ат.%	d = d ₁ + d ₂ , нм	$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$		$\frac{ \beta_{\text{эксп}} - \beta_{\text{расч}} }{\beta_{\text{эксп}}}, \%$
			эксп.	расч.	
1.	91	37,0	0,54	0,42	22,2
2.	88	97,0	1,80	1,45	19,4
3.	85	162,0	1,40	1,47	5,4
4.	83	89,0	1,30	1,10	15,1
5.	60	37,0	0,62	0,75	21,3
6.	52	40,0	0,80	0,73	8,9
7.	44	40,0	0,80	0,69	13,2
8.	32	66,0	0,95	0,77	18,4
9.	32	78,5	0,79	0,81	2,6
10.	29	69,0	0,97	0,77	20,4
11.	28	83,5	0,67	0,82	22,9
12.	27	87,0	0,72	0,83	15,2
13.	26	71,0	1,13	0,84	25,0
14.	23	89,0	1,16	0,89	22,8
15.	22	42,0	0,55	0,64	17,5
16.	20	45,0	0,54	0,57	6,5
17.	19	71,0	0,90	0,77	14,1
18.	18	47,5	0,68	0,59	13,5
19.	17	49,0	0,76	0,59	21,6
20.	17	52,0	0,88	0,68	22,9
21.	16	46,5	0,77	0,64	16,7
22.	16	50,0	0,85	0,68	19,6
23.	15	48,0	0,72	0,60	15,9
24.	15	55,0	0,82	0,65	20,4
25.	14	51,0	0,89	0,67	24,6
26.	13	64,0	0,54	0,64	18,8
27.	12	68,0	0,64	0,73	15,3
28.	11	65,5	0,98	0,73	25,0
29.	11	70,0	1,08	0,81	24,9
30.	9	69,5	0,56	0,67	19,6

4.4. Результаты исследования гальваномагнитных свойств

4.4.1. Магнитосопротивление пленок Ni [169, 188, 189]

Прежде чем перейти к рассмотрению гальваномагнитных свойств пленочных сплавов Ni-Cu, рассмотрим экспериментальные данные по никелю для выяснения характера влияния концентрационных эффектов на магниторезистивные свойства сплавов.

Типичные зависимости продольного и поперечного МС, полученные для свежесконденсированных при $T = 300$ К и отожженных до 700 К пленок никеля разной толщины, представлены на рис. 4.15. Общие черты поведения магнитосопротивления, полученные нами, согласуются с литературными данными [9, 145] для пленок Ni в слабых магнитных полях. Для продольного МС величина $(\Delta R / R_0)_{\parallel}$ с увеличением магнитного поля сначала уменьшается в результате уменьшения роли поверхностного сопротивления за счет искривления траектории электронов проводимости (электроны «избегают» встреч с поверхностью). Дальнейшее увеличение сопротивления связано со вкладом электронов, траектории которых в отсутствие магнитного поля были параллельны поверхности, а в магнитном поле искривляются так, что появляется дополнительное рассеивание на поверхности. Поперечное МС ведет себя аналогично: проходит через максимум, потом падает в результате уменьшения поверхностного рассеяния [2].

Для образцов никеля всех исследованных нами толщин $d = (8-120)$ нм характерным является наличие гистерезиса магнитосопротивления. При изменении направления внешнего магнитного поля на противоположное наблюдаются соответственные гистерезисные петли зависимости $\Delta R(H)/R_0$, что свидетельствует о связи МС с доменной структурой пленок [2, 32]. По аналогии с гистерезисом намагниченности в случае МС также пользуются понятием коэрцитивной силы H_c (значение величины внешнего поля противоположного направления, при котором наблюдается минимум/максимум магнитосопротивления). Специальными исследованиями

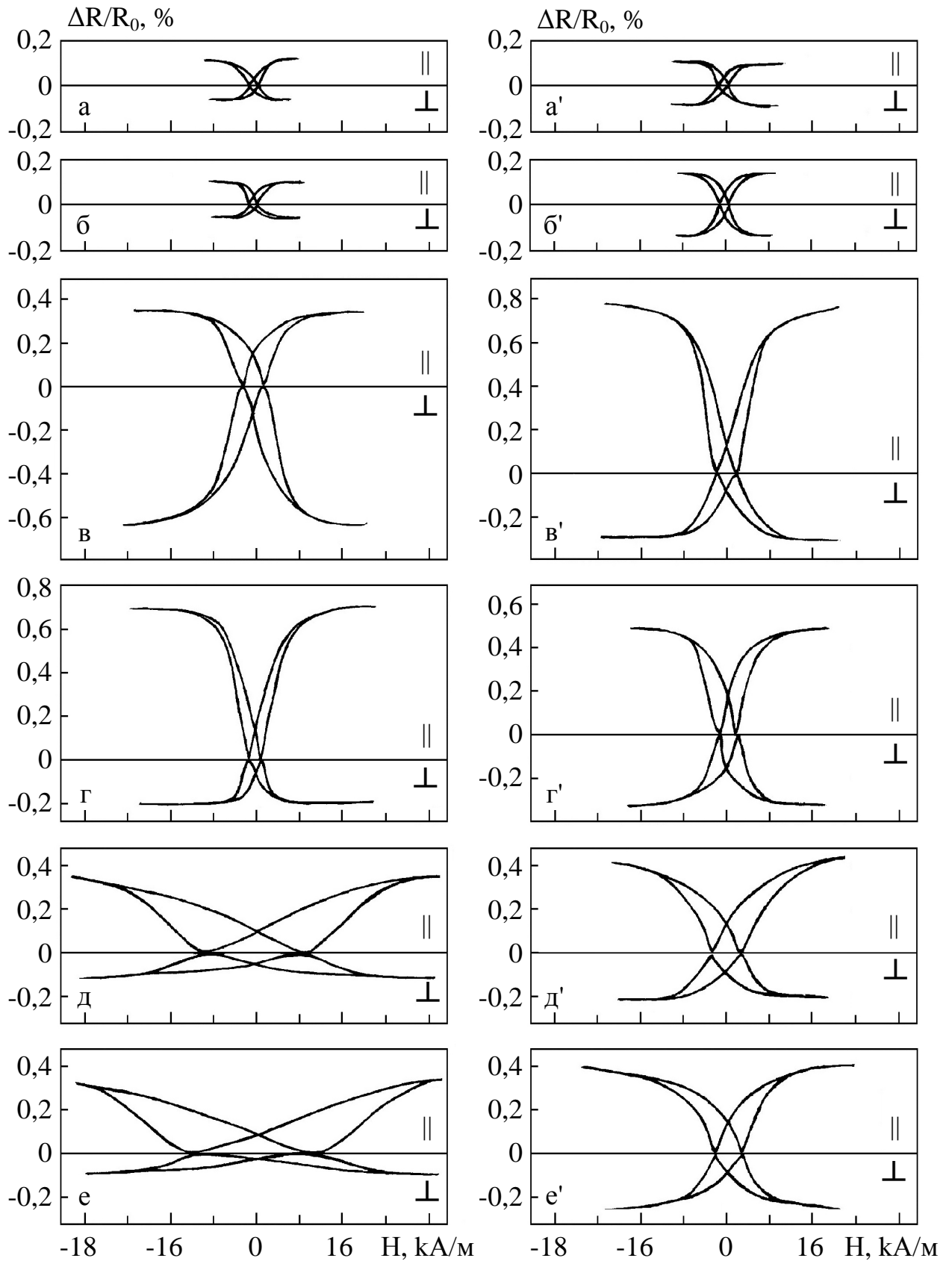


Рис. 4.15. Зависимости продольного (||) и поперечного (⊥) МС от напряженности внешнего магнитного поля для неотожженных (а-е) и отоженных (а'-е') до 700 К пленок Ni. Толщина, нм: 8 (а, а'); 10 (б, б'); 25 (в, в'); 31 (г, г'); 50 (д, д'); 62 (е, е')

(см., например, [32, 148]) было показано, что значения, полученные при измерении H_c по петлям гистерезиса МС, и значения H_c , полученные при измерении по петлям гистерезиса намагниченности, совпадают. Таким образом, минимум магнитосопротивления, полученный при параллельной ориентации поля и тока, и максимум при поперечной их ориентации отвечают состоянию с максимальной магнитной неупорядоченностью (при значении напряженности внешнего магнитного поля, равном коэрцитивной силе H_c).

Анализируя размерные зависимости коэрцитивной силы для неотожженных и отожженных до 700 К пленок никеля (рис. 4.16), необходимо отметить, что в области толщин $d < 40$ нм значения величины H_c

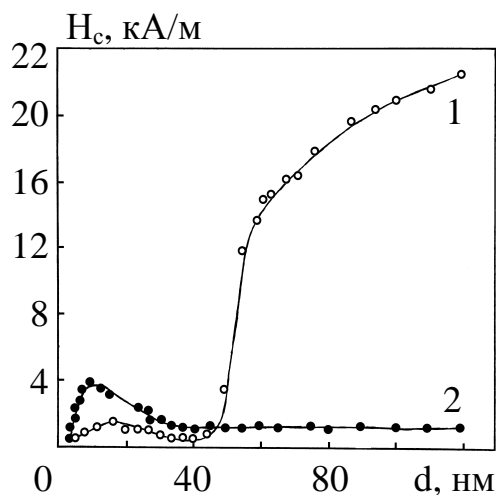


Рис. 4.16. Зависимость H_c от толщины пленок d для неотожженных (1) и отожженных до 700 К (2) пленок сплава Ni-Cu

отличаются мало. Причиной этого является мелкозернистость пленок таких толщин как в неотожженном, так и в отожженном состояниях (при отжиге до 700 К структура таких пленок изменяется незначительно). Небольшое увеличение значений коэрцитивной силы в области толщин $10 < d < 30$ нм можно объяснить переходом кристаллитов из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное. Аналогичная зависимость коэрцитивной силы от размеров частичек наблюдается для ферромагнитных

порошков [38]. При увеличении толщины зависимости $H_c(d)$ для неотожженных и отожженных пленок никеля ведут себя по-разному. Для образцов, прошедших термообработку до 700 К, величина H_c практически не меняется в интервале толщин $40 < d < 120$ нм (см. кривую 2 на рис. 4.16), тогда как для неотожженных образцов наблюдается значительное увеличение H_c при толщинах $d > 50$ нм (см. кривую 1 на рис. 4.16). Качественно эти отличия можно объяснить разницей в количестве дефектов и величинах

внутренних напряжений в неотожженных и термостабилизированных пленках. Наличие дефектов и внутренних напряжений для Ni, обладающего значительной магнитострикцией, существенно влияет на величину коэрцитивной силы.

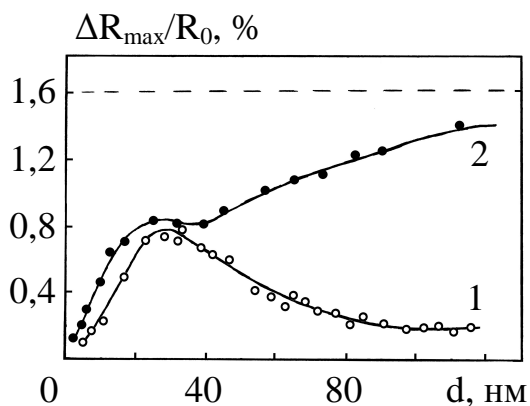


Рис. 4.17. Зависимость величины МС $(\Delta R_{\max}/R_0)_{\parallel}$ от толщины пленок d для неотожженных (1) и отожженных до 700 К (2) образцов пленок Ni-Cu. --- — массивный Ni [33]

Зависимость величины продольного магнитосопротивления $(\Delta R/R_0)_{\parallel}$ от толщины для неотожженных и отожженных до 700 К пленок никеля представлены на рис. 4.17.

Следует отметить, что для всех исследованных образцов величина МС была того же порядка, что и для массивного Ni. Как для неотожженных, так и для термостабилизированных пленок наблюдается локальный максимум зависимости величины $(\Delta R/R_0)_{\parallel}$ в диапазоне толщин $d = (20-40)$ нм.

Наличие локального максимума можно объяснить, исходя из следующих соображений. Согласно [32], в указанной области толщин происходит переход от блоховской формы (характерна для пленок большой толщины) доменных стенок к нэлевской форме (характерна для малых толщин образца). Следует отметить, что как вклад границ доменов в МС вообще, так и обусловленные типом стенок особенности МС до конца еще не изучены. Это связано как с экспериментальными трудностями измерения рассеяния электронов проводимости стенками доменов, так и с отсутствием теоретических моделей таких процессов. В последнее время разрабатываются модели (см., например, [148, 190]), базирующиеся на предположении, что электроны разной спиновой ориентации проходят сквозь доменную стенку по-разному, вследствие чего существенно увеличивается вклад в магнитосопротивление электронами, рассеянными на доменных стенках. Опираясь на такие предположения, авторы [148] получили

выражение для дополнительного МС как функции размеров магнитных доменов d_s и ширины стенки δ_w :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2p_s}{(1-p_s)^2} (1 - \langle \cos \vartheta \rangle) \frac{\delta_w}{d_s}, \quad (4.18)$$

где p_s – спинзависимый коэффициент рассеивания электрона стенкой домена;
 ϑ – угол между спином электрона проводимости и локальной намагниченностью домена.

Не вдаваясь в детальный анализ формулы (4.18) отметим, что наличие перехода от одного типа стенок к другому должно внести дополнительное сопротивление в МС пленок этого интервала толщин (через p_s и δ_w).

При увеличении толщины для неотожженных образцов наблюдается монотонное убывание величины МС с выходом на насыщение при $d > 90$ нм (кривая 1 на рис. 4.17). В случае отожженных пленок Ni (кривая 2 на рис. 4.17) наблюдается монотонное возрастание $(\Delta R / R_0)_{\parallel}$ с приближением к значениям для массивного никеля. Такое поведение зависимостей величины магнитосопротивления от толщины пленки качественно можно объяснить, воспользовавшись полуэмпирическим правилом Колера [38]:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = f\left(\frac{H}{\rho_0}\right). \quad (4.19)$$

Функция $f(H/\rho_0)$ определяется физическими свойствами данного металла и геометрическими размерами образцов.

Согласно правилу Колера образцы, имеющие большое значение удельного сопротивления, будут иметь малые значения МС. Таким образом, небольшие значения магнитосопротивления свежесконденсированных пленок никеля связаны с большими значениями их удельного сопротивления. Уменьшение электросопротивления пленок после отжига (следует отметить,

что для отожженных пленок Ni всех толщин в наших условиях всегда имело место падение сопротивления вследствие увеличения размеров кристаллитов и процесса залечивания дефектов) обуславливало увеличение магнитосопротивления таких образцов.

Для отожженных образцов с увеличением их толщины значения магнитосопротивления приближаются к соответствующему значению МС массивного никеля в этих полях, что является совершенно логичным проявлением размерного эффекта магнитосопротивления.

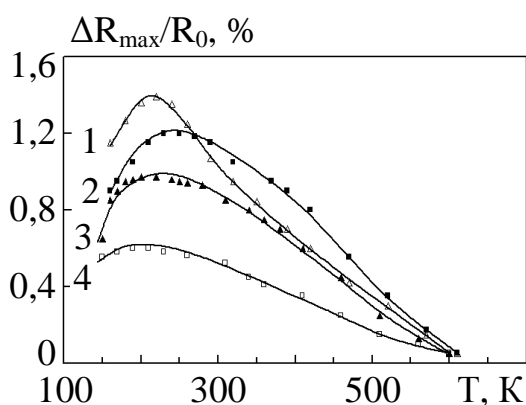


Рис. 4.18. Температурная зависимость величины $(\Delta R_{\max}/R_0)_{\parallel}$ для пленок Ni. Толщина, нм: 170 (1); 60 (2); 30 (3); 10 (4)

На рис. 4.18 представлено семейство графиков температурной зависимости величины максимального продольного МС $(\Delta R_{\max}/R_0)_{\parallel}$ для пленок никеля разной толщины.

Характерной особенностью этих зависимостей является наличие в области низких температур $T = (200-250)$ К максимума магнитосопротивления, положение которого слабо зависит от толщины пленки. С увеличением толщины пленочных образцов максимум становится более четко выраженным. Величина $\Delta R_{\max}/R_0$ также определяется толщиной пленки и достигает максимального значения 1,5 % при $d = 170$ нм, что соответствует максимальному значению продольного МС для массивного никеля [36].

4.4.2. Магнитосопротивление пленок сплавов Ni-Cu [151, 169, 170, 191, 192]

Гальваномагнитные свойства тонкопленочных образцов сплава Ni-Cu были исследованы в зависимости от разных параметров. На рис. 4.19-4.24 и в

табл. 4.5 представлены обобщенные результаты проведенных нами исследований.

Типичные зависимости продольного и поперечного МС, полученные для неотожженных и термостабилизированных пленочных образцов с разной концентрацией компонент, представлены на рис. 4.19.

Для всех образцов с концентрациями $C_{Cu} < 35$ ат.% наблюдался гистерезис магнитосопротивления. При изменении направления магнитного поля на противоположное наблюдались соответствующие гистерезисные петли зависимости $\Delta R(H)/R_0$, что позволяет говорить о наличии доменной структуры в таких пленках.

По сравнению с пленками Ni тех же толщин (см. рис. 4.15), полученных в аналогичных условиях, величина магнитосопротивления $\Delta R_{max}/R_0$ оказывается несколько меньшей, а при $C_{Cu} > 35$ ат.% эффект МС при комнатной температуре не наблюдается. Это можно объяснить тем, что при высоких концентрациях Cu в образцах сплавов Ni-Cu точка Кюри лежит ниже комнатной температуры [36] и их доменная структура в наших измерениях не проявляла себя.

В термостабилизированных без влияния внешнего магнитного поля пленках (рис. 4.19 а'-г') гистерезисные явления МС проявляются более четко и величина $\Delta R_{max}/R_0$ несколько больше, что, очевидно, связано с совершенствованием доменной структуры в процессе отжига за счет увеличения размеров кристаллитов, уменьшения количества дефектов кристаллического строения и снятия напряжений.

О влиянии приложенного магнитного поля во время термостабилизации образцов на их гальваномагнитные свойства можно судить из рис. 4.20, на котором представлены зависимости продольного и поперечного МС тонких пленок Ni-Cu с различной концентрацией компонент при разных температурах измерений ($T = 300$ К, $T = 150$ К). Все образцы прошли одинаковую термообработку (3-4 цикла «нагрев↔охлаждение») в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 8$ кА/м (100 Ое).

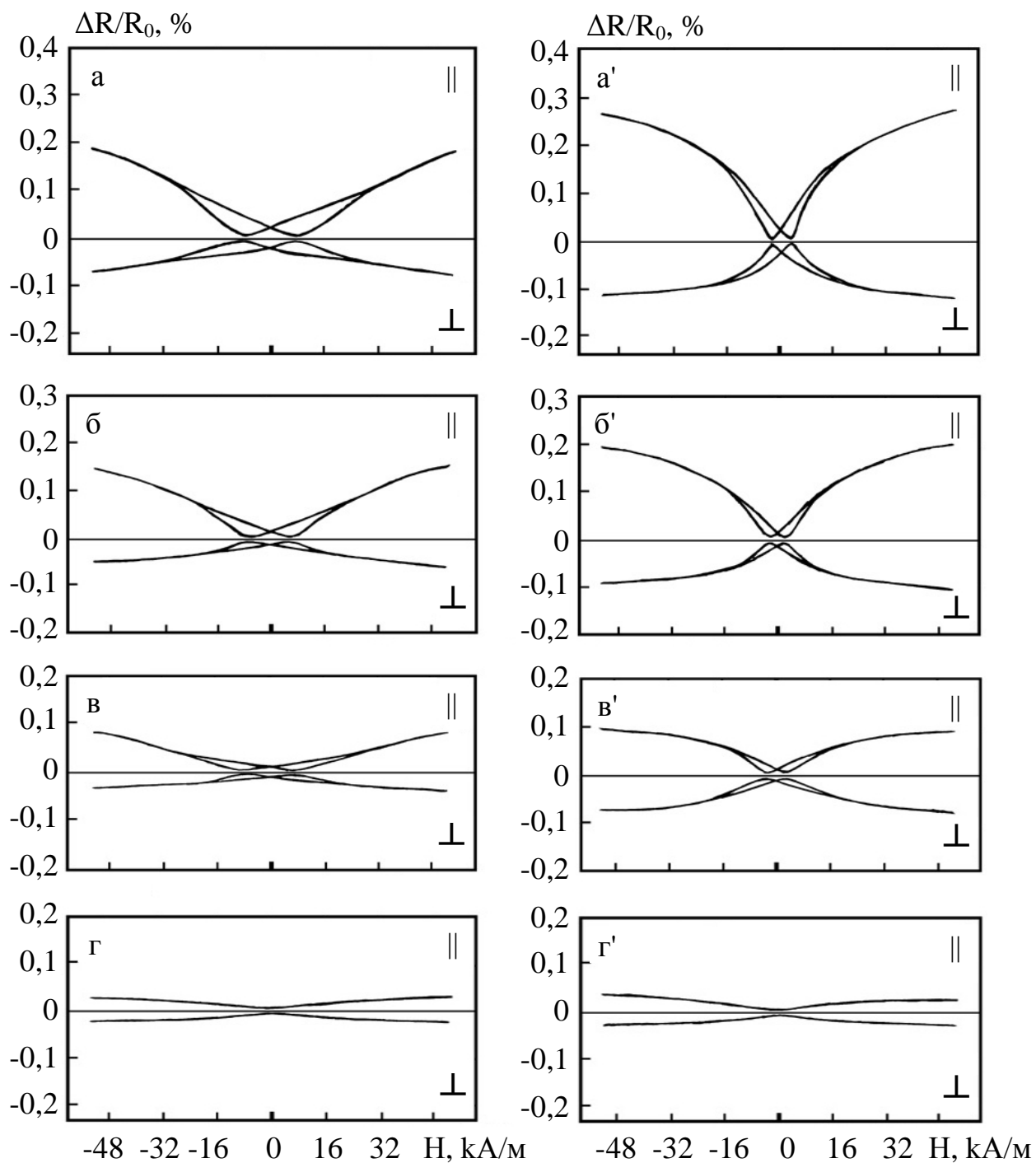


Рис. 4.19. Зависимость продольного (\parallel) и поперечного (\perp) МС от напряженности внешнего магнитного поля для неотожженных (а-г) и отожженных до 700 К без магнитного поля (а'-г') пленок сплава Ni-Cu толщиной $d = (50-68)$ нм. Концентрация меди, ат. %: 12 (а, а'); 17 (б, б'); 25 (в, в'); 34 (г, г')

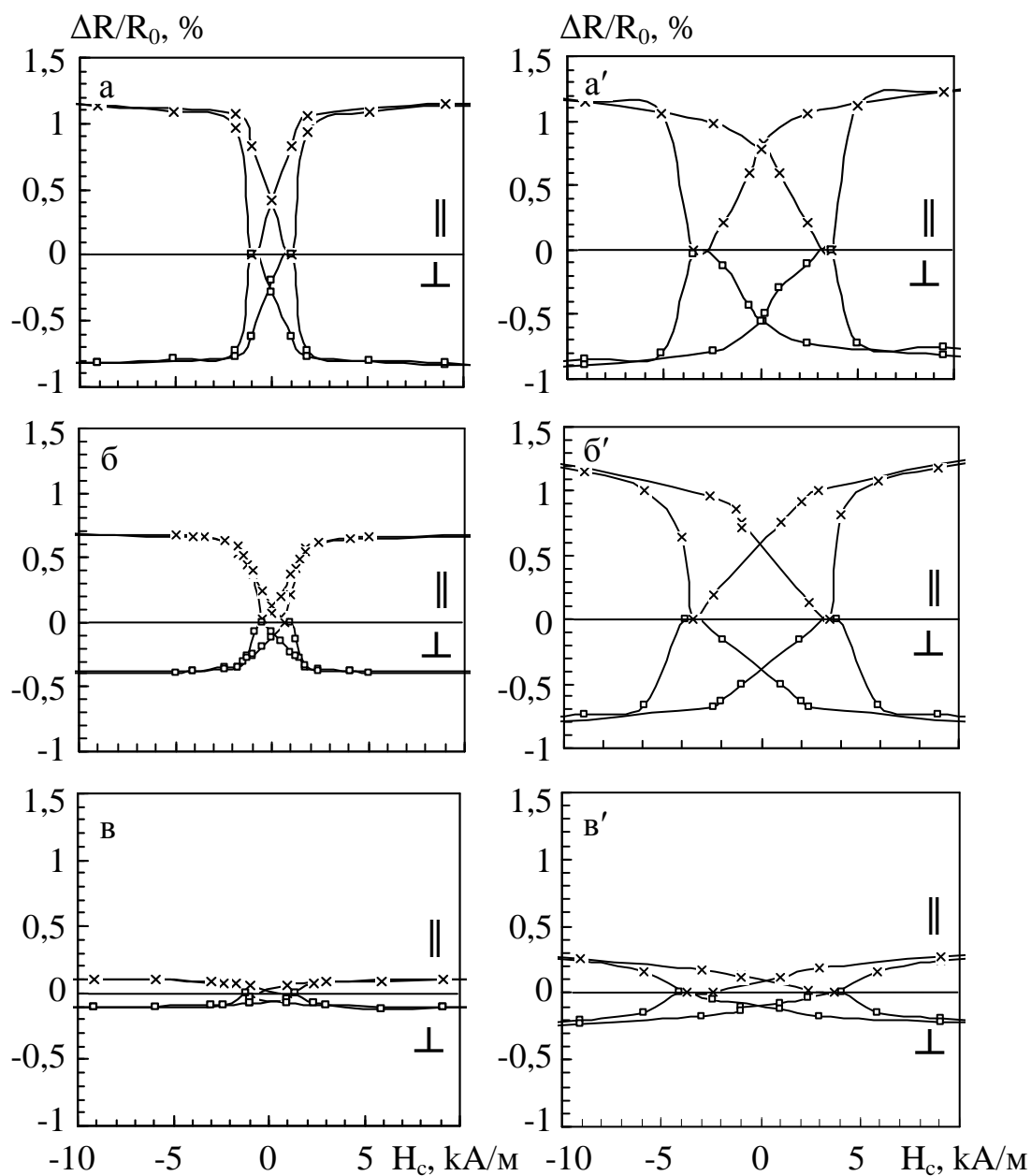


Рис. 4.20. Зависимости продольного (\parallel) и поперечного (\perp) МС от напряженности внешнего магнитного поля для отожденных в магнитном поле пленок сплава Ni-Cu разной концентрации компонент, полученные при $T = 300$ К (а-в) и $T = 150$ К (а'-в'): $d = 79$ нм, $C_{Cu} = 2,8$ ат. % (а, а'); $d = 57$ нм, $C_{Cu} = 14$ ат. % (б, б'); $d = 89$ нм, $C_{Cu} = 31,5$ ат. % (в, в')

Следует отметить, что для всех образцов с содержанием меди больше 35 ат.% даже при температуре $T = 150$ К эффект магнитосопротивления практически не наблюдался, хотя, согласно литературным данным [36] (см. рис. 1.5) сплавы с $C_{Cu} = (35-45)$ ат.% при низких температурах измерения должны быть ферромагнитными ($\Theta_{0C} = (270-150)$ К).

По сравнению с образцами, отожженными без влияния внешнего магнитного поля (см. рис. 4.19 а'-г'), в пленках, прошедших термостабилизирующий отжиг в магнитном поле (рис. 4.20 а-г), гистерезисные явления МС проявляются более четко. При этом величина $\Delta R_{max}/R_0$ достигает больших значений (например, для образцов с $C_{Cu} = (12-15)$ ат.% при комнатной температуре измерений величина $\Delta R_{max}/R_0$ составляет 0,7% против (0,2-0,3)%), а насыщение зависимости $\Delta R(H)/R_0$ достигается в меньших полях ($H = (4-5)$ кА/м против $H = (30-50)$ кА/м). При этом петли гистерезиса магнитосопротивления таких образцов становятся более «прямоугольными», что говорит о существенных отличиях в доменной структуре пленок, прошедших разную термомагнитную обработку.

Согласно [32], в пленках, сформированных в отсутствие внешнего магнитного поля, домены имеют форму неправильных клиньев. Процесс перемагничивания таких пленок происходит путем роста энергетически выгодных «старых» и появления «новых» клиноподобных доменов, пока новая доменная фаза не заполнит весь объем пленки (при этом на краях пленки остаются островки-клинья предыдущей магнитной фазы). Петля магнитного гистерезиса таких пленок наклонена, а подавление краевых клиновидных доменов внешним полем приводит к увеличению наклона петли.

В пленках же, прошедших термообработку в магнитном поле, доменная структура существенно проще [32]: домены имеют вид полос, ориентированных вдоль и против направления внешнего поля. Процессы перемагничивания таких пленок происходят путем увеличения ширины энергетически выгодных доменов (смещением доменных стенок), пока новая

доменная фаза не заполнит весь объем пленки. Незначительное количество клиновидных доменов на краях таких пленок приводит к тому, что форма петли магнитного гистерезиса близка к прямоугольной, а сам процесс перемагничивания происходит скачкообразно в узком интервале напряженностей внешнего магнитного поля и при меньших ее значениях. Проявление этих механизмов перемагничивания, очевидно, сказывается и на форме петель гальваномагнитного гистерезиса, однако нам не известны работы с детальными исследованиями этой связи.

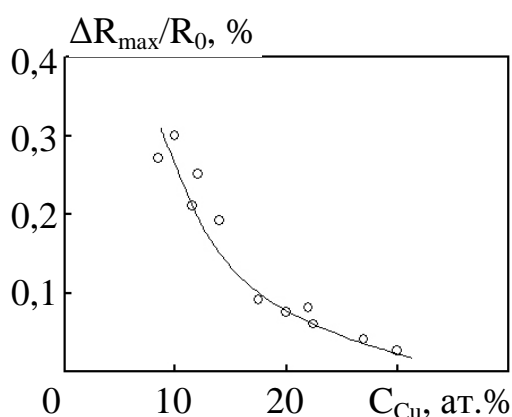


Рис. 4.21. Концентрационная зависимость величины продольного МС $\Delta R_{max}/R_0$ в пленках сплава Ni-Cu, полученная при температуре измерений 300 К

концентрациях меди $C_{Cu} > 35$ ат.% величина $\Delta R_{max}/R_0$ принимает близкие к нулю значения (доменная структура пленок не проявляет себя в МС при комнатной температуре).

Температурные зависимости величины максимального продольного магнитосопротивления для пленочных сплавов Ni-Cu с разной концентрацией компонент представлены на рис. 4.22.

Как и для пленок никеля (см. рис. 4.18), на температурных зависимостях $(\Delta R_{max}/R_0)_l$ сплавов Ni-Cu наблюдается максимум магнитосопротивления, положение которого существенно зависит от концентрации компонент. Так, при увеличении содержания меди в сплавах максимум смещается в область более низких температур.

Особенности магнитосопротивления, обусловленные наличием доменной структуры, позволяют по зависимости величины $\Delta R_{max}/R_0$ от концентрации меди в пленочных сплавах Ni-Cu определить температуру Кюри сплавов или, фиксируя определенную температуру измерения МС, определить наличие доменов в пленке. На рис. 4.21 представлена зависимость величины $\Delta R_{max}/R_0$ от концентрации Cu для пленочных сплавов при $T = 300$ К. При

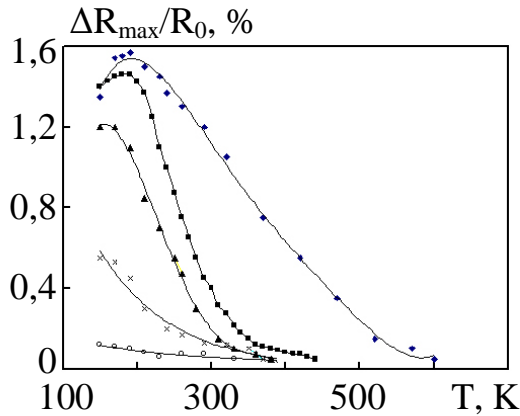


Рис. 4.22. Температурная зависимость $(\Delta R_{\max}/R_0)_{\parallel}$ для пленок сплавов Ni-Cu: $d = 79$ нм, $C_{\text{Cu}} = 2,8$ ат.% (\blacklozenge); $d = 55$ нм, $C_{\text{Cu}} = 16$ ат.% (\blacksquare); $d = 49$ нм, $C_{\text{Cu}} = 20$ ат.% (\blacktriangle); $d = 89$ нм, $C_{\text{Cu}} = 31,5$ ат.% (\times); $d = 87$ нм, $C_{\text{Cu}} = 34,5$ ат.% (\circ)

Следует отметить, что подобные аномальные температурные зависимости магнитосопротивления (пики МС) наблюдались авторами [193, 194] в совершенно других пленочных структурах – многослойных пленках Co/Cu и Ni/Cu. Пленочные многослойные образцы в обоих случаях были получены магнетронным распылением на стеклянных подложках. При исследовании магнитосопротивления как функции толщины медной прослойки были обнаружены максимумы МС на его температурной зависимости. Как и в нашем случае (при увеличении количества Cu в образцах) с увеличением толщины медной прослойки наблюдалось смещение положения максимумов магнитосопротивления в сторону более низких температур. Авторы данных работ объясняют этот факт значительным увеличением магнитной анизотропии с уменьшением температуры. Появление значительной анизотропии связывается с существованием в таких структурах антиферромагнитного упорядочения, а положение максимума МС соответствует точке Нееля. По нашему мнению, такая ситуация может возникать и в сплавах Ni-Cu в процессе их получения.

Для пленок сплава Ni-Cu, как и для пленок никеля, полученных при комнатной температуре подложки, были построены температурные зависимости коэрцитивной силы H_c . При этом значения H_c были получены из петель гистерезиса магнитосопротивления. Увеличение доли легирующей компоненты (Cu) до 20 ат.% практически не приводит к изменениям величины коэрцитивной силы по сравнению с пленками никеля примерно такой же толщины, что позволяет говорить о близости их магнитных структур. Как видно из рис. 4.23, для всех полученных зависимостей $H_c(T)$

Следует отметить, что подобные аномальные температурные зависимости магнитосопротивления (пики МС) наблюдались авторами [193, 194] в совершенно других пленочных структурах – многослойных пленках Co/Cu и Ni/Cu. Пленочные многослойные образцы в обоих случаях были получены магнетронным распылением на стеклянных подложках. При исследовании магнитосопротивления как функции толщины медной прослойки были обнаружены максимумы МС на его температурной зависимости. Как и в нашем

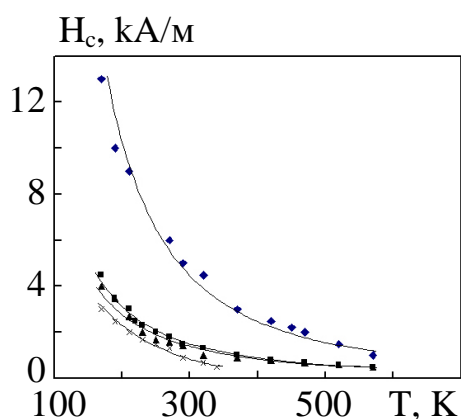


Рис. 4.23. Температурная зависимость величины H_c для пленок Ni (\blacklozenge , \blacksquare) и сплава Ni-Cu (\blacktriangle , \times): $d = 10$ нм (\blacklozenge); $d = 60$ нм (\blacksquare); $d = 79$ нм, $C_{Cu} = 2,8$ ат.% (\blacktriangle); $d = 49$ нм, $C_{Cu} = 20$ ат.% (\times)

наблюдается похожая тенденция монотонного уменьшения значения коэрцитивной силы с возрастанием температуры с обрывом в области точки Кюри. Наибольшие изменения претерпевает коэрцитивная сила для пленок никеля малых толщин ($d = 10$ нм), изменяясь от $H_c = 13$ кА/м при 170 К до $H_c = 1$ кА/м при 600 К.

Температурная зависимость коэрцитивной силы для пленочных сплавов с малыми концентрациями меди (\blacktriangle на рис. 4.23) практически повторяет аналогичную для пленок никеля с соизмеримой толщиной (\blacksquare на рис. 4.23), принимая при этом меньшие значения коэрцитивной силы. При увеличении концентрации меди (вплоть до $C_{Cu} = 35$ ат.%, при которой эффект гистерезиса МС не наблюдается) значения H_c при температурах $T > 350$ К практически не фиксируются. Причиной такого поведения зависимости $H_c(T)$ является постепенное разрушение магнитной структуры пленок с ростом температуры. После прохождения точки Кюри (полное разрушение магнитного порядка) $H_c(T) = 0$.

Нами были также проведены исследования влияния температуры подложки на величину магнитосопротивления и коэрцитивной силы пленочных сплавов Ni-Cu. Результаты данных исследований представлены в табл. 4.5. На рис. 4.24 представлены зависимости продольного и поперечного МС, полученные для свежесконденсированных при разных T_n и отожженных до 700 К пленок исследуемого сплава.

Магнитосопротивление полученных при комнатной температуре образцов сплава рассматривалось нами ранее. Следует отметить, что полученные значения продольного и поперечного МС довольно хорошо согласуются со значениями соответствующих величин, полученных авторами [195] для электроосажденных при комнатной температуре сплавов $Ni_{81}Cu_{19}$ разных толщин в магнитных полях с индукцией до 0,7 Тл.

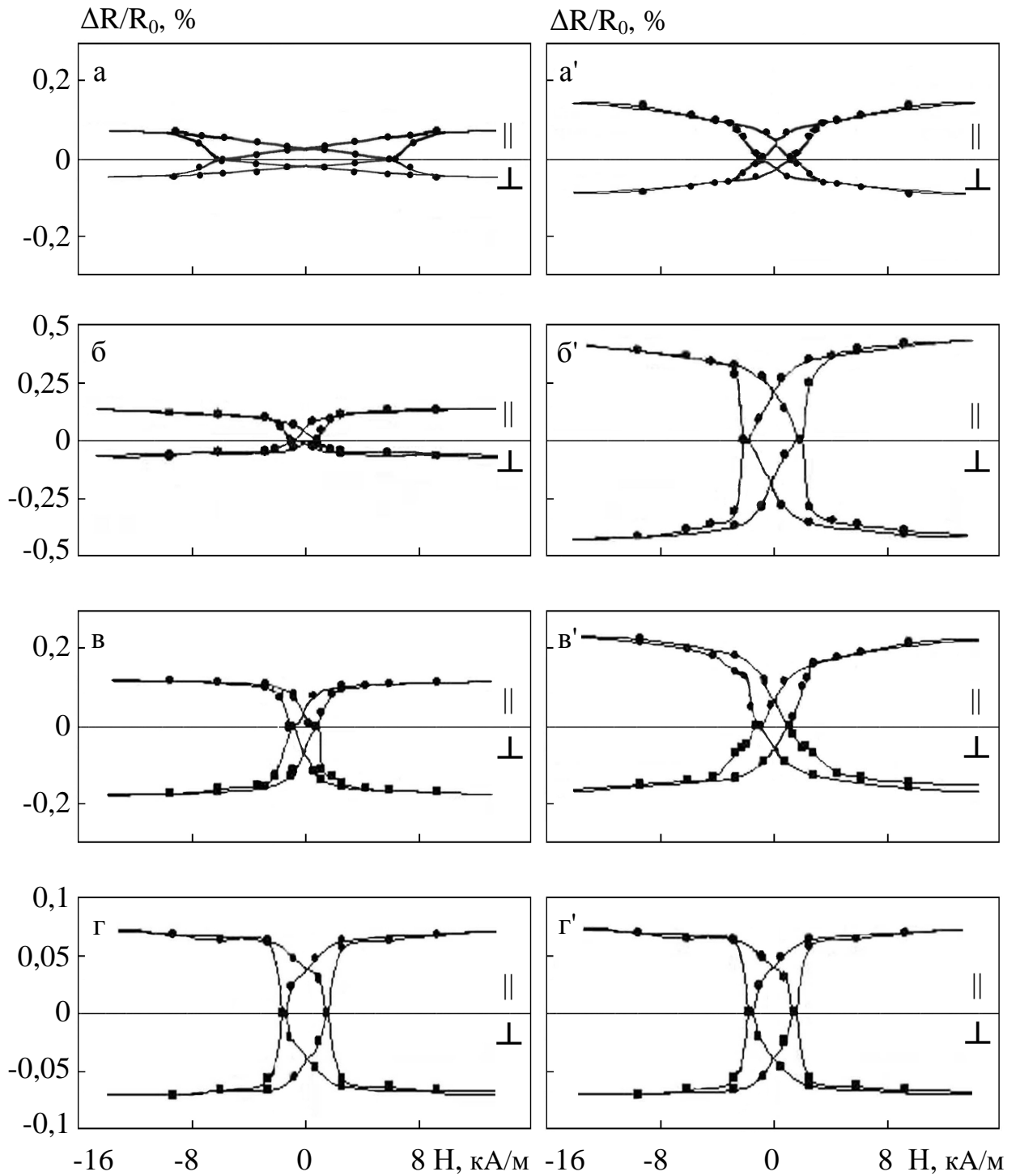


Рис. 4.24. Зависимость величины продольного (||) и поперечного (⊥) МС от напряженности магнитного поля H для свежесконденсированных (а-г) и отожженных до 700 К (а'-г') пленок сплава Ni-Cu, полученных при разных температурах подложки 293 К (а, а'); 373 К (б, б'); 473 К (в, в'); 573 К (г, г'): $d = 42$ нм, $C_{Cu} = 24$ ат.% (а, а'); $d = 59$ нм, $C_{Cu} = 27$ ат.% (б, б'); $d = 39$ нм, $C_{Cu} = 24$ ат.% (в, в'); $d = 41$ нм, $C_{Cu} = 29$ ат.% (г, г')

Таблица 4.5

Зависимость $(\Delta R/R_0)_{||}$, $(\Delta R/R_0)_{\perp}$ и H_c от условий получения пленок Ni-Cu

d, нм	C_{Cu} , ат.%	$T_{п}$, К	$(\Delta R/R_0)_{ }$, %		$(\Delta R/R_0)_{\perp}$, %		H_c , кА/м	
			до отжига	после отжига	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
42	24	293	0,08	0,18	-0,04	-0,09	6,5	1,1
59	27	373	0,17	0,40	-0,07	-0,40	0,8	3,8
39	24	473	0,12	0,23	-0,18	-0,18	1,7	1,8
41	29	573	0,07	0,07	-0,06	-0,06	1,5	1,5

Особенностью пленочных сплавов, полученных при $T_{п} = 373$ К, является значительно меньшая величина H_c по сравнению с пленками, полученными при комнатной температуре подложки (табл. 4.5). Кроме того, величина H_c при $T_{п} = 373$ К также является меньше величины H_c образцов, полученных при комнатной температуре и отожженных до 700 К.

Аналогичная ситуация наблюдается и для образцов, полученных при температуре подложки 473 К. Следует отметить, что после отжига данных пленок величина H_c практически не изменяется, а величина магнитосопротивления увеличивается в 1,5-2 раза по сравнению со свежесконденсированными пленками. Для пленок сплава Ni-Cu, полученных при $T_{п} = 573$ К, величины $\Delta R/R_0$ и H_c не меняются после их отжига до 700 К.

Такие особенности поведения магнитосопротивления и коэрцитивной силы пленочных сплавов Ni-Cu, сконденсированных на подложке при разных температурах, можно объяснить особенностями кристаллической структуры (увеличение размеров зерна, уменьшение дефектности, см. подробнее в пункте 3.3), а также магнитной структуры. Увеличение же МС образцов после их отжига, на наш взгляд, связано также с изменением магнитной анизотропии.

Выводы к разделу 4:

3. На основе методики Вэнда рассчитаны спектры дефектов кристаллической структуры в свежесконденсированных пленках сплавов Ni-Cu; наблюдаемые максимумы с энергиями активации залечивания дефектов меньше 1 эВ принадлежат, в большинстве случаев, комплексу «вакансия – примесный атом из остаточной атмосферы».
4. Анализ результатов исследования температурных зависимостей электрофизических свойств пленочных сплавов дал возможность установить такие закономерности:
 - для островковых пленок с эффективной толщиной $d \approx 1$ нм характерна термически активированная проводимость с отрицательными значениями ТКС и энергией активации проводимости $E_a = (0,086-0,105)$ эВ;
 - в структурно-сплошных пленках в процессе термостабилизирующего отжига до 700 К при $C_{Ni} > 60$ ат.% зависимость $\rho(T) \sim T^2$, а при $C_{Ni} < 45$ ат.% зависимость $\rho(T)$ носит линейный характер;
 - на зависимостях $\rho(T)$ и $\beta(T)$ проявляются особенности в характерных точках Θ_D и Θ_C ; наблюдаемый на температурных зависимостях ТКС максимум при $C_{Cu} < 10$ ат.% соответствует точке Кюри сплавов.
5. На основании обработки экспериментальных результатов о размерных зависимостях ТКС в пленочных сплавах с использованием линеаризованной, изотропной и трехмерной моделей ТПП проведена оценка параметров электропереноса; показано, что все теоретические модели РЭ практически одинаково описывают зернограничное, и с разной эффективностью – поверхностное, рассеяние электронов проводимости.
6. Предложено соотношение для теоретического расчета ТКС пленочного сплава и проведена его апробация для сплавов Ni-Cu; показано, что расхождение между теоретическими и экспериментальными результатами составляет величину до 25 %.

7. Анализ результатов исследования гальваномагнитных свойств тонких пленок Ni и сплавов Ni-Cu показал:
- для никелевых пленок всех толщин и сплавов Ni-Cu с $C_{Cu} < 35$ ат.% наблюдается гистерезис МС, что позволяет говорить о наличии доменной структуры;
 - в образцах, прошедших термостабилизирующий отжиг в магнитном поле, гистерезисные явления МС проявляются более четко, величина $\Delta R_{max}/R_0$ достигает больших значений, а насыщение зависимости $\Delta R(H)/R_0$ достигается в меньших полях по сравнению с пленками, термостабилизированными без влияния магнитного поля.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного в диссертационной работе комплексного исследования структурно-фазового состояния, электро- и магниторезистивных свойств пленочных сплавов Ni-Cu в интервале толщин (1-200) нм и концентраций компонент $0 < C_{Cu} < 100$ ат.% были сформулированы следующие обобщающие выводы:

8. Изучение структурно-фазового и элементного состава пленочных сплавов методами электронографии, вторично-ионной масс-спектрометрии, рентгеновского микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии позволило установить следующее:
 - формирование ГЦК-сплава Ni-Cu происходит на подложке непосредственно в процессе одновременной конденсации компонент во всем интервале толщин; для структурно-сплошных отожженных пленок в зависимости от концентрации компонент параметр кристаллической решетки составляет $a = (0,353-0,362)$ нм в соответствии с правилом Вегарда;
 - впервые показано, что в пленках сплавов Ni-Cu с эффективными толщинами $d < 10$ нм, полученных на аморфных подложках при температуре $T = 300$ К, наблюдается островковая структура со средним размером островков (1,5-2) нм (неотожженные образцы) и до 20 нм (отожженные образцы) в зависимости от эффективной толщины;
 - проведенный сравнительный анализ результатов расчетного метода определения концентрации компонент пленочного сплава с результатами рентгеновского микроанализа показал, что в области толщин $d < 100$ нм расхождение составляет $\sim 10\%$, снижаясь до 1-3% при $d > 100$ нм.
9. Экспериментально показано, что в пленочных сплавах Ni-Cu на ход температурных зависимостей удельного сопротивления и ТКС влияют концентрационные эффекты. Так, особенности при температуре Кюри на температурных зависимостях электрофизических свойств в интервале температур (100-700) К могут проявляться четко, быть размытыми либо

полностью исчезать в зависимости от концентрации компонент; в структурно-сплошных пленках Ni-Cu в процессе термостабилизирующего отжига до 700 К при $C_{Ni} > 60$ ат.% зависимость $\rho(T) \sim T^2$, а при $C_{Ni} < 45$ ат.% зависимость $\rho(T) \sim T$.

10. Проведена оценка параметров электропереноса в тонких пленках сплава Ni-Cu на основе линеаризованной, изотропной и трехмерной моделей Тэлье-Тоссэ-Пишар; показано, что данные модели размерных эффектов могут быть использованы для оценки параметров электропереноса в пленочных бинарных сплавах с неограниченной растворимостью компонент (в области концентраций легирующей компоненты до 20 ат.%).
11. На основе предложенного соотношения для определения ТКС пленочных сплавов проведен расчет значений ТКС пленок Ni-Cu. Показано, что расчетные значения ТКС согласуются с экспериментальными результатами с точностью до 25 %, что делает соотношение пригодным для прогноза величины ТКС в пленочных бинарных сплавах.
12. Изучение влияния условий получения, термомагнитной обработки и элементного состава на магнитные свойства (магнитосопротивление и величину коэрцитивной силы) тонких пленок сплавов Ni-Cu позволило установить следующие закономерности:
 - при комнатной температуре гистерезис магнитосопротивления наблюдается в структурно-сплошных пленках сплавов Ni-Cu всех толщин при $C_{Cu} < 35$ ат.%, что позволяет говорить о наличии в таких объектах доменной структуры;
 - в пленочных образцах сплавов, прошедших термостабилизирующий отжиг в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 8$ кА/м, по сравнению с образцами, термостабилизированными без влияния магнитного поля, гистерезисные явления магнитосопротивления проявляются более четко, величина $\Delta R_{max}/R_0$ достигает в 2,5-3,5 раза больших значений, а насыщение зависимости $\Delta R(H)/R_0$ достигается в магнитных полях, напряженность которых меньше примерно в 10 раз.

В заключение автор выражает глубокую благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту кафедры физики Лободе В.Б. за предложенную тему диссертационной работы, постоянное внимание и руководство при ее выполнении; доценту кафедры ЭиТФ Салтыковой А.И. за помощь при проведении масс-спектрометрических исследований; Кравченко В.А. и Шкурдоде Ю.А. за помощь при проведении электронографических и гальваномагнитных исследований, а также сотрудникам кафедры физики СумГПУ им. А.С. Макаренко за поддержку во время работы над диссертацией.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – Москва: Наука, 1972. – 320 с.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. – Москва: Атомиздат, 1979. – 264 с.
3. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наукова думка, 1985. – 248 с.
4. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. – Москва: Мир, 1972. – 432 с.
5. Северденко В.П., Точицкий Э.И. Структура тонких металлических пленок. – Минск: Наука и техника, 1968. – 212 с.
6. Проценко И.Е. Тонкие металлические пленки в науке и технике. – Киев: Знание, 1988. – 32 с.
7. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості). – Суми: СумДУ, 2002. – 187 с.
8. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под. ред. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
9. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // УФН. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1083-1116.
10. Иевлев В.М., Бугаков А.В., Трофимов В.И. Рост и субструктура конденсированных пленок. – Воронеж: ВГТУ, 2000. – 386 с.
11. Скороход В.В., Уваров І.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – Київ: Академперіодика, 2001. – 180 с.
12. Зиман З.З., Сіренко А.Ф. Основи фізичного матеріалознавства. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
13. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Москва: Физматлит, 2005. – 416 с.

14. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов и др. // УФН. – 1981. – Т. 133, № 4. – С. 653-692.
15. Сланский Н.М., Ерухимов М.Ш. Физические свойства и применение магнитных пленок. – Новосибирск: Наука, 1975. – 222 с.
16. Иванов Р.Д. Магнитные металлические пленки в микроэлектронике. – Москва: Сов. радио, 1980. – 192 с.
17. Фролов Г.И. Пленочные носители для устройств памяти со сверхплотной магнитной записью // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71, Вып. 12. – С. 50-57.
18. Тонкие пленки в электронике. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001. – 398 с.
19. Тонкие пленки в оптике и электронике. Часть 2. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. – 266 с.
20. Наноструктурные материалы. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2007. – 260 с.
21. Тонкие пленки. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2007. – 262 с.
22. Thin-film resistor fabrication for InP technology applications / R.F. Kopf, R. Melendes, D.C. Jacobson et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2002. – V. 20, № 3. – P. 871-875.
23. Fabrication and characterization of thin film resistors for GaAs-based power amplifiers / H. Shen, J. Arreaga, R. Ramanathan et al. // Mater. of Inter. Conf. on Compound Semiconductor Mfg. "Sharing Ideas Throughout the Industry" – Chicago. – 2003. – P. 62-65.
24. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – Москва: Академия, 2005. – 192 с.
25. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – Москва: КомКнига, 2006. – 592 с.
26. Ляпіна О.В., Костржицький А.І. До питання про одержання функціональних конденсаційних покриттів прямим випаровуванням сполук у вакуумі // ФХТТ. – 2005. – Т. 6, № 1. – С. 161-164.

27. Шевченко С.В., Стеценко Н.Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства // Успехи физики металлов. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 219-255.
28. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Технология получения и свойства пленок сплавов в электрических контактах. – Киев, 2004. – 24 с. – Рус. – Деп. в ГНТБ Украины 5.01.04., № 20-Ук.
29. Surface and coatings technology: Proceedings of the Fifth Asian-European International conference AEPSE. – Meppel: Krips BV, 2007. – V. 201, № 9-11. – 938 p.
30. Технология тонких пленок: Справочник: В 2 т. / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – Москва: Сов. Радио, 1977. – Т. 2. – 768 с.
31. Костржицкий А.И., Лебединский О.В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. – Москва: Машиностроение, 1987. – 208 с.
32. Тонкие ферромагнитные пленки / Под ред. Р.В. Телеснина / Пер. с нем. – Москва: Мир, 1964. – 360 с.
33. Pouloupoulos P., Baberschke K. Magnetism in Thin Films // J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – № 11. – P. 9495-9515.
34. О температурной зависимости электросопротивления металлов в области промежуточных температур / Б.А. Мерисов, А.М. Ермолиев, А.В. Краспокутский и др. // ФНТ. – 1982. – Т. 8, № 5. – С. 546-548.
35. Физика твердого тела: энциклопедический словарь / Под ред. В.Г. Барьяхтара. – Киев: Наукова думка, 1996. – Т. 1. – 656 с.
36. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
37. Диаграммы состояния металлических систем / Под ред. Н.И. Ганиной, А.М. Захарова, В.Г. Оленичева и др. – Москва: ВИНТИ, 1988. – Вып. XXXII. – 626 с.
38. Вонсовский С.В. Магнетизм. – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.

39. Структура и физические свойства твердого тела / Под ред. Л.С. Палатника. – Киев: Вища школа, 1983. – 264 с.
40. Мейксин З.Г. Несплошные керметные пленки // Физика тонких пленок, Т.7. – Москва: Мир, 1978. – С. 106-179.
41. Изучение процессов кристаллизации в тонких пленках переходных металлов / Л.С. Палатник, О.А. Обольянинова, Н.М. Набока и др. // Кинетика и механизм кристаллизации. – Минск: Наука и техника, 1973. – С. 209-217.
42. Проценко И.Е. Размерные примесные эффекты в тонких пленках переходных металлов // Получение и свойства тонких пленок. – Киев: ИПМ АН УССР, 1990. – С. 30-44.
43. Семилетов С.А., Завьялова А.А., Имамов Р.М. Об аномальных кристаллических структурах в тонких пленках переходных и редкоземельных металлов // Известия АН СССР. – 1972. – Т. 41, № 11. – С. 2230-2237.
44. Юсипов Н.Ю. Влияние электрического рельефа поверхности подложек на процессы формирования и электрические параметры островковых металлических пленок // Ультрадисперсные частицы и их ансамбли / Под ред. П.Г. Борзяка, Ю.А. Кулюпина, С.А. Непийко: Сб. науч. трудов. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 89-95.
45. Лобода В.Б., Проценко И.Е., Скоробогатько А.Ф. Наблюдение фазы с гексагональной решеткой в тонких пленках никеля // Получение и свойства тонких пленок. – Киев: ИПМ АН УССР, 1979. – С. 34-36.
46. Опанасюк Н.Н., Проценко И.Е. Структурные изменения в пленках меди в процессе термического отжига // Труды украинского вакуумного общества. – Харьков: УВТ. – 1997. – Т. 3. – С. 502-504.
47. Nieber K., Lassak L. Structure and electrical properties of chromium and nickel films evaporated in the presence of oxygen // Thin Solid Films. – 1974. – V. 20, № 1. – P. 63-73.

48. Лобода В.Б. Структура и электрические свойства тонких пленок хрома, никеля, скандия и рения, полученных в высоком и сверхвысоком вакууме: Автореф. дис. ... к.ф.-м.н.: 01.04.07 / ИПМ – Киев, 1984. – 24 с.
49. Имдад Х.Кан. Рост и структура монокристаллических пленок // Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. – Москва: Советское радио, 1977. – С. 97-172.
50. Жданов Г.С., Верцнер В.Н. Электронномикроскопическое исследование кинетики роста островков в тонких металлических пленках // Диспергированные металлические пленки / Под ред. Е.Д. Рябченко, Ю.А. Кулюпина – Киев: Наукова думка, 1972. – С. 72-80.
51. Structure and properties of fine-grained electrodeposited nickel / I. Bakonyi, E. Toth-Kadar, T. Tarnoczi et al. // Nanostruct. Mater. – 1993. – V. 3. – P. 155-161.
52. HREM study of grain boundary in nanophase electrodeposited Ni / A. Cziraki, B. Fogarassy, K.L. Hermann et al. // Mater. of Inter. Conf. “Proc. Multinational Congress on Electron Microscopy”. – Parma. – 1993. – P. 37-38.
53. Microstructure and growth of electrodeposited nanocrystalline nickel foils / A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Gerocs et al. // J. Mater. Sci. – 1994. – V. 29. – P. 4771-4777.
54. TEM and XRD study of the microstructure of nanocrystalline Ni and Cu prepared by severe plastic deformation and electrodeposition / A. Cziraki, I. Gerocs, E. Toth-Kadar et al. // Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6. – P. 547-550.
55. Microstructure, electrical transport and magnetic studies of electrodeposited nanocrystalline Ni, Co and Cu metals / I. Bakonyi, E. Toth-Kadar, I. Toth et al. // Mater. of Inter. Conf. “Processing and Properties of Nanocrystalline Materials”. – Warrendale, USA. – 1996. – P. 465-476.

56. Structure changes in nickel on silicon nano-layers under vacuum ultraviolet irradiation / I.F. Mikhailov, S.S. Borisova, L.P. Fomina et al. // *Functional Materials*. – 2006. – V. 13, № 1. – P. 85-89.
57. Lee H., Nix W.D., Wong S.S. Studies of the driving force for room-temperature microstructure evolution in electroplated copper films // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2004. – V. 22, № 5. – P. 2369-2374.
58. Thermal stability of nanocrystalline nickel electrodeposits: differential scanning calorimetry, transmission electron microscopy and magnetic studies / A. Cziraki, Zs. Tonkovics, L. Gerocs et al. // *Materials Science and Engineering*. – 1994. – V. A179/A180. – P. 531-535.
59. Structural characterization of thin Ni films deposited on (001) ZnSe / S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, E. Bourret et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1997. – V. 15, № 2. – P. 247-251.
60. Shen I., Giergiel I., Kirschner I. Growth and morphology of Ni/Cu (100) ultrathin films: An in situ study using scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 52. – P. 8454-8461.
61. Kwon D., Park. H., Lee C. Electromigration resistance-related microstructural change with rapid thermal annealing of electroplated copper films // *Thin solid films*. – 2005. – V. 475, № 1-2. – P. 58-62.
62. Microstructure and electrical transport properties of pulse-plated nanocrystalline nickel electrodeposits / E. Toth-Kadar, I. Bakonyi, L. Pogany et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 1996. – V. 88. – P. 57-65.
63. Structure and magnetic properties of self-ion-implanted Fe and Ni films / Y. Gondo, K. Aoyagi, T. Ishi et al. // *J. Magn. Mater.* – 1991. – V. 93. – P. 43-46.
64. Опанасюк Н.М. Розмірно-кінетичні явища в тонких плівках хрому, міді та кобальту з низькою концентрацією дефектів кристалічної будови: Автореф. дис. ... к.ф.-м.н.: 01.04.07 / СумДУ – Суми, 1999. – 20 с.

65. Табалов А.В., Березин В.М. Особенности формирования тонких пленок меди на диэлектрических подложках // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – № 3(16). – С. 36-38.
66. Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Газукина Е.И. О некоторых особенностях структуры и свойств металлических «тонких» пленок // МиТОМ. – 2000. – № 6. – С. 45-47.
67. Жавжаров Е.Л., Бялик Г.А., Матюшин В.М. Низкотемпературная кристаллизация тонких пленок Ni под воздействием атомарного водорода // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 13. – С. 64-71.
68. Исследование влияния размера зерен на кинетику плавления-диспергирования тонких поликристаллических пленок меди / И.С. Чулков, Д.Г. Громов, А.А. Буздуган и др. // Наноструктурные материалы. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2007. – С. 29-33.
69. Тонкие пленки меди, золота и алюминия на силикатном стекле / О.М. Канунникова, О.Ю. Гончаров, Ф.З. Гильмутдинов и др. // Стекло и керамика. – 2002. – № 10. – С. 29-31.
70. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов и др. // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, № 3. – С. 24-27.
71. 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.
72. Соломаха В.А., Степаненко А.О., Черноус А.М. Електрофізичні властивості плівок міді в умовах хімічної взаємодії з газами залишкової атмосфери // ФХТТ. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 449-454.
73. Evolution of stress and structure in Cu thin films / D. Chocyk, T. Zientarski, A. Proszynski et all. // Cryst. Res. Technol. – 2005. – V. 40, № 4/5. – P. 509-516.
74. Structural study of nanocrystalline nickel thin films / N. Radic, P. Dubcek, S. Bernstorff et all. // J. Appl. Cryst. – 2007. – V. 40. № s1. – P. s377-s382.

75. Лобода В.Б., Проценко И.Е., Смолин М.Д. Исследование электрических свойств тонких пленок никеля // *Металлофизика*. – 1983. – Т. 5, № 5. – С. 69-75.
76. Білоус О.А. Внутрішній розмірний ефект в електрофізичних властивостях металевих матеріалів з різним ступенем дисперсності: Автореф. дис. ... к.ф.-м.н.: 01.04.07 / СумДУ – Суми, 2001. – 17 с.
77. Кришталь О.П. Зміна параметра ґратки в острівцевих вакуумних конденсатах: Автореф. дис. к.ф.-м.н.: 01.04.07 / ХНУ. – Харків, 2000. – 13 с.
78. Магнитные свойства и структура малых частиц сплавов Cu-Ni / А.В. Григоревский, А.Н. Костыгов, П.Е. Чижов и др. // *Ультрадисперсные частицы и их ансамбли* / Под ред. П.Г. Борзяка, Ю.А. Кулюпина, С.А. Непийко: Сб. науч. трудов. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 32-36.
79. Структура и механизм образования конденсированных дисперсно-упрочненных композиций медь-молибден / А.И. Ильинский, А.И. Зубков, Л.С. Палатник и др. // *ВАНТ*. – 1990. – Вып. 4(12). – С. 65-67.
80. Распределение зерен по размерам в конденсатах Cu-Mo / Ю.М. Шмыгарев, Т.Д. Пашко, О.А. Подгорная и др. // *ВАНТ*. – 1990. – Вып. 2(10). – С. 67-70.
81. Yamamoto K., Kitada M. Microstructure and magnetoresistance in Cu-Co alloy thin films // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 263. – P. 111-116.
82. Protsenko I.Y., Cheshko I.V., Jaworski Ja. Solid solution formation in Co/Cu ultrathin films system // *Functional Materials*. – 2006. – V. 13, № 2. – P. 219-222.
83. Structure and electrophysical properties of Ni-Co alloy films within 300-1300 K temperature range / V.A. Kravchenko, V.B. Loboda, I.Yu. Protsenko et all. // *Functional Materials*. – 1999. – V. 6, № 5. – P. 892-895.

84. Weber M., Koch R., Rieder K.H. Epitaxial growth, structure and magnetism of epitaxial $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ single-crystal, bicrystal, and quad-crystal films // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 174422-174428.
85. Texture and resistivity of dilute binary $\text{Cu}(\text{Al})$, $\text{Cu}(\text{In})$, $\text{Cu}(\text{Ti})$, $\text{Cu}(\text{Nb})$, $\text{Cu}(\text{Ir})$, and $\text{Cu}(\text{W})$ alloy thin films / A. Gungor, K. Barmak, A.D. Rollett et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2002. – V. 20, № 6. – P. 2314-2319.
86. Nanostructure and magnetic properties of $\text{Fe}_{0,56}\text{Cu}_{0,44}$ films / N.H. Duk, D.T. Huong Giang, A. Fnidiki et al. // *JMMM.* – 2003. – V. 262, № 3. – P. 420-426.
87. Microstructure and resistivity characterization of CuAu I superlattice formed in Cu/Au thin films / W. Zhang, S.H. Brongersma, O. Richard et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2004. – V. 22, № 6. – P. 2715-2718.
88. Структура, електропровідність та гальваноманітні властивості тонких плівок сплаву $\text{Fe}_{0,5}\text{-Ni}_{0,5}$ / В.Б. Лобода, В.О. Кравченко, Ю.О. Шкурдода, С.М. Пирогова // *Вісник СумДУ, Серія: Фізика, математика, механіка.* – 2004. – № 8(67). – С. 115-123.
89. Effect of the deposition temperature on temperature coefficient of resistance in CuNi thin film resistors / S.G. Hur, D.I. Kim, B.D. Kang et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2004. – V. 22, № 6. – P. 2698-2701.
90. Vinayak S., Vyas H.P., Vankar V.D. Microstructure and electrical characteristics of Ni-Cr thin films // *Thin Solid Films.* – 2007. – V. 515. – P. 7109-7116.
91. Ni-Ag thin films as strain-sensitive materials for piezoresistive sensors / H. Chiriac, M. Urse, F. Rusu et al. // *Sensors and Actuators.* – 1999. – V. 76. – P. 376-380.
92. Особенности свойств тонких пленок разбавленных твердых растворов на основе железа и никеля / Ю.П. Афиногенов, Е.Г. Гончаров, В.Н. Ховив и др. // *Вестник ВГУ. Серія: Химия. Биология. Фармація.* – 2004. – № 1. – С. 11-15.

93. Клим М.М., Мудрий С.І., Штаблавий І.І. Структура сплавів системи мідь-марганець // ФХТТ. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 277-279.
94. Draissia M., Boudemagh H., Debli M.Y. Structure and hardness of the sputtered Al-Cu thin films system // Phys. Scr. – V. 69. – P. 348-350.
95. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. – Москва: Мир, 1971. – 424 с.
96. 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.
97. Электрофизические свойства тонких пленок меди и титана / О.В. Шовкопляс, Е.Б. Ласюченко, Н.Н. Опанасюк и др. // Труды украинского вакуумного общества. – Харьков: УВТ. – 1996. – Т. 2. – С. 160-164.
98. Дума И.М., Мельничук Б.Л., Стасюк З.В. Электропроводность и термоЭДС пленок никеля и молибдена // Известия ВУЗов. Физика. – 1992. – Т. 35, № 12. – С. 33-37.
99. 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.
100. 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.
101. Devries I.W.C. Temperature and thickness dependence of the resistivity of thin polycrystalline aluminium, cobalt, nickel, palladium, silver and gold films // Thin Solid Films. – 1988. – V. 167. – P. 25-32.
102. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (< 40 nm) Cu films / H.D. Liu, Y.P. Zhao, G. Ramanath et al. // Thin Solid Films. – 2001. – V. 384. – P. 151-156.
103. Влияние субмикрозернистого состояния на электросопротивление меди / Р.К. Исламшев, Н.А. Ахмадеев, Р.Р. Мулюков и др. // Металлофизика. – 1991. – Т. 13, № 3. – С. 20-26.

104. Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films / W. Zhang, S.H. Brongersma, T. Clarysse et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2004. – V. 22, № 4. – P. 1830-1833.
105. Ляпіна О.В., Костржицький А.І. Вплив термообробки на електрофізичні властивості конденсованих плівок сполук міді // *ФХТТ.* – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 423-427.
106. Черноус А.М. Розмірні ефекти в електрофізичних властивостях нанокристалічних плівкових систем в умовах взаємної дифузії та фазоутворення: Автореф. дис. д-ра ф.-м. наук: 01.04.07 / СумДУ – Суми, 2006. – 37 с.
107. Бельская Э.А., Пелецкий В.Э. Электросопротивление никеля в области температур 100-1700 К // *Теплофизика высоких температур.* – 1981. – Т. 19, № 3. – С. 525-532.
108. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. – Москва: Машгиз, 1959. – 368 с.
109. Magnetic and electrical transport properties of electrodeposited Ni-Cu alloys and Ni₈₁Cu₁₉/Cu multilayers / I. Bakonyi, E. Toth-Kadar, I. Toth et al. // *J. Phys. Cond. Matter.* – 1999. – V. 11. – P. 963-973.
110. Панченко О.А., Сологуб С.В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд) // *ФХТТ.* – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 7-42.
111. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to theory of metals // *Proc. Phil. Cambr. Soc.* – 1938. – V. 34, № 1. – P. 100-108.
112. Lucas M.S.P. Electrical conductivity thin metallic films with unlike surface // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36, № 5. – P. 1632-1635.
113. Емельянова Т.В. Об электропроводности тонких металлических проволок // *ФММ.* – 1981. – Т. 51, № 1. – С. 221-224.
114. Ларсон Д.К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок // *Физика тонких пленок.* – Москва: Мир, 1973. – Т. 6. – С. 97-170.

115. Cottey A.A. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces // *Thin Solid Films*. – 1968. – V. 4, № 4. – P. 297-307.
116. Коган Е.М., Устинов В.В. Температурная зависимость размерного эффекта в электропроводности тонких металлических образцов // *ФНТ*. – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 327-335.
117. Moorthy P.A.K., Shivacumar G.K. Approximations of Fuchs-Sondheimer theory for the case of total diffuse scattering in thin films // *J. Mater. Sci Lett*. – 1982. – V. 1, № 10. – P. 453-454.
118. Копелнович А.И., Фатеев М.П. Об электропроводности тонкой пластины чистого металла при низких температурах // *Металлофизика*. – 1982. – Т. 4, № 1. – С. 8-11.
119. Стасюк З.В., Лопатинський А.І. Розмірні кінетичні явища в тонких металевих плівках металів. Класичні ефекти // *ФХТТ*. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 521-542.
120. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary refraction at external surfaces // *Appl. Phys. Lett*. – 1969. – V. 14, № 11. – P. 345-347.
121. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary refraction at external surfaces // *Phys. Rev. B*. – 1970. – V. 1, № 4. – P. 1382-1389.
122. Mola E.E., Heras J.M. Exact and approximate equations for the thickness dependence of resistivity and its temperature in thin polycrystalline tall films // *Thin Solid Films*. – 1973. – V. 18, № 1. – P. 137-144.
123. Simple equations for the conductivity of thin metal films with unlike surface / L. Guendouz, C.R. Tellier, A.J. Tosser et al. // *J. Mater. Sci. Lett*. – 1984. – № 3. – P. 377-380.
124. Tellier C.R., Tosser A.J. Size effects in thin films. – Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier, 1982. – 310 p.
125. Tellier C.R. Electrical conduction in thin zinc of sputtered films / *Vacuum*. – 1978. – V. 28, № 8-9. – P. 322-327.

126. Tellier C.R., Tosser A.J. Approximate expression for the electrical resistivity of thin polycrystalline metallic films // *Thin Solid Films*. – 1976. – V. 33, № 1. – P. L19-L26.
127. Tellier C.R., Tosser A.J. The temperature coefficient of resistivity model for polycrystalline radio frequency sputtered aluminum films // *Thin Solid Films*. – 1977. – V. 43, № 3. – P. 261-266.
128. Tellier C.R., Boutrit C.A. Comparison between linearized expressions of the polycrystalline metallic film conductivity under the assumption of isotropic grain-boundary scattering // *J. Mater. Sci.* – 1981. – № 7. – P. 944-948.
129. Pichard C.R., Tellier C.R., Tosser A.J. Hyperbolic approximate form of the Mayadas-Shatzkes function // *Electroncomp. Sci. and Technol.* – 1981. – V. 7, № 4. – P. 235-236.
130. Tosser A.J., Tellier C.R., Pichard C.R. Thin polycrystalline metallic films conductivity under the assumption of isotropic grain-boundary scattering // *J. Mater. Sci.* – 1981. – V. 16, № 4. – P. 944-948.
131. Pichard C.R., Tellier C.R., Tosser A.J. Thickness dependence of the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline films a Three-Dimensional Conduction Model // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1981. – V. 65, № 1. – P. 327-334.
132. 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. – V. 434. – P. 316-322.
133. Проценко И.Е. Размерные эффекты в кристаллической структуре и электрофизических свойствах тонких пленок переходных d-металлов: Автореф. дис. д-ра ф.-м. наук: 01.04.07 / ИПМ НАН Украины – Киев, 1990. – 40 с.
134. Розрахунок параметрів електроперенесення тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірних ефектів / Ю.М. Овчаренко, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко, та ін. // *УФЖ*. – 1997. – Т. 14, № 7. – С. 826-308.

135. Панченко О.А. Электропроводность тонких пленок никеля // УФЖ. – 1966. – Т. 11, № 10. – С. 1140-1142.
136. Eid A.H., Mahmoud S., Badz S.T. Electrical resistivity of thin nickel films // Egipt. J. Phys. – 1979. – V. 79, № 1. – P. 19-29.
137. Tochitskiy E.I., Belyavskiy N.M. Grain-boundary electron scattering effect on metal film resistivity // Phys. Stat. Sol. – 1980. – V. A61, № 1. – P. K21-K24.
138. Vancea J., Hoffmann H., Kastner K. Mean free path and effective density of conduction electrons in polycrystalline metal films // Thin Solid Films. – 1984. – V. 121, № 3. – P. 201-216.
139. Vand V. Theory of the irreversible electrical changes of metallic films evaporated in vacuum // Pros. Phys. Soc. – 1943. – № 55. – P. 222-246.
140. Narayandas K., Radhakrishnan M., Balasubramanian C. Defect density and electrical properties of vacuum evaporated copper films from annealing studies of electrical resistance // Electrochem. Sci. Techn. – 1982. – V. 9, № 3. – P. 171-178.
141. Narayandas K., Radhakrishnan M., Balasubramanian C. Dependence of defect density and activation energy on deposition rates in copper films // J. Mater. Sci. – 1981. – V. 16, № 2. – P. 548-552.
142. Annealing characteristics and lattice distortion energy spectra of chromium-copper alloy films / A.R. Patel, N.C. Pandya, N.C. Chourasia et all. // Phys. Stat. Sol(a). – 1982. – V. 71, № 2. – P. 323-327.
143. Singh K., Hatibarya J. Effect of annealing temperature on the electrical resistivity of vacuum-deposited thin palladium films // Indian J. Pure. Appl. Phys. – 1982. – V. 20. – P. 183-186.
144. Вейсс Р. Физика твердого тела. – Москва: Атомиздат, 1968. – 490 с.
145. Spin scattering in ferromagnetic thin films / M. Viret, D. Vignoles, D. Cole et all. // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, № 13. – P. 8464-8468.
146. Песчанский В.Г. Размерные гальваномагнитные эффекты в металлах // ФММ. – 1987. – Т. 64, № 1. – С. 5-32.

147. Электроны проводимости / Под ред. М.И. Каганова, В.С. Эдельмана. – Москва: Наука, 1985. – 414 с.
148. Магнитные свойства ультратонких пленок Ni / О.В. Снигирев, А.М. Тишин, С.А. Гудошников и др. // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 9. – С. 1681-1685.
149. Magnetic Domain Structure in Ultrathin Films / G. Vochi, H.I. Hug, D.I. Paul et al. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75, № 9. – P. 1839-1842.
150. Лобода В.Б., Пирогова С.М., Проценко С.І. Структура та електрофізичні властивості плівок сплаву Ni-Cu в температурному інтервалі 300-700 К // Вісник СумДУ: Серія Фізика, математика, механіка. – 2001. – № 3(24)-4(25). – С. 74-83.
151. Лобода В.Б., Пирогова С.М., Шкурдода Ю.О. Структура та гальваномагнітні властивості тонких плівок сплавів Ni-Cu // Матер. IX Міжнар. конф. „Фізика і технологія тонких плівок”. – Івано-Франківськ: Місто НВ. – 2003. – Т. 2. – С. 157-158.
152. Смещение границ растворимости в высокодисперсных системах / С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева и др. // Металлы. – 1985. – Т. 2. – С. 175-177.
153. Вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Паспорт. – Книга 3. – Сумы: Selmi, 1993. – 67 с.
154. Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А, Электронные процессы в островковых металлических пленках. – Киев: Наукова думка, 1980. – 240 с.
155. Лобода В.Б., Пирогова С.М. Кристалічна структура та електропровідність надтонких плівок сплаву Ni-Cu // Матер. X Міжнар. конф. „Фізика і технологія тонких плівок”. – Івано-Франківськ. – 2005. – С. 350-351.
156. Лобода В.Б., Хурсенко С.Н. Кристаллическая структура и электропроводность сверхтонких пленок сплава Ni-Cu // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130, № 5(11). – С. 911-916.

157. Лобода В.Б., Хурсенко С.М. Электропроводність надтонких острівцевих плівкових сплавів Ni-Cu // Матер. науково-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету СумДУ – Суми: В-во СумДУ. – 2006. – С. 8-9.
158. Loboda V.B., Pirogova S.N., Saltykova A.I. Effect of substrate temperature on crystalline structure and galvanomagnetic characteristics of Ni-Cu alloy thin films // *Functional Materials*. – 2006. – V. 13, № 1. – P. 95-99.
159. Loboda V.B., Pirogova S.N., Saltykova A.I. Structure and spectrum of lattice defects in films of Ni-Cu alloys // *Mater. of Inter. Conf. „Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams”*. – Feodosia. – 2001. – P. 55.
160. Лобода В.Б., Пирогова С.Н., Салтыкова А.И. Влияние температуры подложки на структуру и магнитосопротивление тонких пленок сплава Ni-Cu // Матер. науч.-пр. конф. „Перспективные разработки науки и техники”. – Белгород, Днепропетровск. – 2004. – Т. 9. – С. 20-24.
161. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. – Москва: ГНТИ, 1963. – 526 с.
162. Лобода В.Б., Пирогова С.М. Дослідження хімічного складу плівкових сплавів Ni-Cu методом рентгенівського мікроаналізу // Матер. I Міжнар. наук.-пр. конф. „Науковий потенціал світу-2004”. – Дніпропетровськ. – 2004. – Т. 64. – С. 20-22.
163. Application of special analysis methods to determine element composition of Ni-Cu alloy thin films / Т.М. Bugai, V.B. Loboda, S.N. Pirogova, A.I. Saltykova // *Mater. of Inter. Conf. „Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams”*. – Feodosia. – 2001. – P. 19.
164. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ / Пер. с франц. – Москва: Мир, 1979. – 424 с.

165. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Пер. с франц. / Под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. – Москва: Металлургия, 1985. – 392 с.
166. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. – Москва: Мир, 1984. – Т. 1. – 303 с.
167. Количественный электронно-зондовый микроанализ: Пер. с англ. / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. – Москва: Мир, 1986. – 352 с.
168. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ. – Киев: Наукова думка, 1992. – 334 с.
169. Лобода В.Б., Пирогова С.Н., Шкурдода Ю.А. Электропроводность тонких пленок Ni и сплавов Ni-Cu в слабых магнитных полях в интервале температур 100-700 К // Вісник СумДУ: Серія Фізика, математика, механіка. – 2003. – № 10(56). – С. 89-100.
170. Лобода В.Б., Пирогова С.Н., Шкурдода Ю.А. Магнитосопротивление тонких пленок сплавов Ni-Cu // Матер. 15 Междунар. симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2003. – С. 225-229.
171. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – Москва: Атомиздат, 1977. – 264 с.
172. Трусов Л.И., Холмянский В.А. Островковые металлические пленки. – Москва: Металлургия, 1973. – 320 с.
173. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. В.Г. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965. – 870 с.
174. Майссел Л.И. Электрические свойства металлических тонких пленок // Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – Москва: Сов. радио, 1977. – Т. 2. – С. 305-344.
175. Термо-эдс островковых конденсатов платины на каменной соли, полученных катодным распылением / Л.С. Палатник, Б.Т. Бойко, А.Н. Синельников и др. // Диспергированные металлические пленки

- / Под ред. Е.Д. Рябченко, Ю.А. Кулюпина. – Киев: Наукова думка, 1972. – 460 с.
176. Damodara V.D., Talawai A.S. A study from electrical conductivity data of the defect concentration in as-grown indium vacuum deposited at different deposition rates // *Thin Solid Films*. – 1981. – V. 8, № 1. – P. 21-25.
177. Schumacher D., Stark D. Lattice distortion energy spectra of thin evaporated silver films // *Thin Solid Films*. – 1986. – V. 139, № 1. – P. 33-40.
178. Narayandas K., Radhakrishnan M., Balasubramanian C. Dependence of defect density and activation energy on deposition rates in silver films // *Phys. Stat. Sol(a)*. – 1979. – V. 56. – P. 195-206.
179. Циовкин Ю.Ю., Волошинский А.Н. Расчет температурных и концентрационных зависимостей электросопротивления сплавов в двухполосном приближении когерентного потенциала // *ФММ*. – 1993. – Т. 75, Вып. 3. – С. 25-37.
180. Смитлз К.Дж. *Металлы. Справочник*. – Москва: Металлургия, 1980. – 447 с.
181. Исследование размерных и температурных эффектов в тонких пленках переходных металлов / В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин и др. // *УФЖ*. – 1985. – Т. 30, № 3. – С. 435-440.
182. Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и практическое применение / К.В. Чуистов, А.П. Шпак, А.П. Перекос и др. // *Успехи физики металлов*. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 235-269.
183. Лобода В.Б., Хурсенко С.М. Вплив товщини на питомий опір тонких плівок сплаву Ni-Cu // *Матер. Міжнар. конф. „Еврика-2007”*. – Львів. – 2007. – С. В18.
184. Проценко И.Е. Расчет параметров электропереноса тонких поликристаллических пленок металлов // *Изв. ВУЗ. Физика*. – 1988. – № 6. – С. 42-47.

185. Experimental test of a three-dimensional model for electrophysical properties of metal films / A.M. Chornous, N.M. Opanasyuk, A.D. Pogrebnyak et all. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 39. – P. 1320-1323.
186. Коуров Н.И., Тюленев Л.Н., Верещагин Ю.А. Электросопротивление и термоэдс упорядоченных сплавов $Fe_{25}Pd_{75-x}Au_x$ // *ФММ.* – 1993. – Т. 75, Вып. 5. – С. 75-79.
187. Шпетний І.О. Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co і Ni при газоутворенні та взаємній дифузії: Автореф. дис. ... к.ф.-м.н.: 01.04.07 / СумДУ – Суми, 2005. – 20 с.
188. Лобода В.Б., Пирогова С.М., Шкурдода Ю.О. Структура та гальваноманітні властивості плівок Ni // *Вісник СумДУ: Серія Фізика, математика, механіка.* – 2002. – № 13(46). – С. 150-158.
189. Лобода В.Б., Пирогова С.М., Шкурдода Ю.О. Магнітоопір тонких плівок Ni // *Матер. IX Міжнар. конф. „Фізика і технологія тонких плівок”.* – Івано-Франківськ: Місто НВ. – 2003. – Т. 2. – С. 157.
190. Giant Magnetoresistive Effect in a Single Element Magnetic Thin Film // I.F. Gregg, W. Allen, K. Dunadjela et all. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 8. – P. 1580-1583.
191. Лобода В.Б., Пирогова С.М., Шкурдода Ю.О. Концентраційна залежність магнітоопору в тонких плівках сплавів Ni-Cu при $T = 300$ К // *Матер. Всеукр. конф. „Еврика-2003”.* – Львів. – 2003. – С. 39.
192. Пирогова С.М., Пігуль О.В., Максименко Т.М. Вплив температури відпалення на магнітоопір тонких плівок сплавів Ni-Cu // *Матер. науково-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету СумДУ – Суми: В-во СумДУ.* – 2003. – С. 117-119.
193. Аномальная температурная зависимость магнитосопротивления в мультислоях Co/Cu / П.Д. Ким, Д.Л. Халяпин, И.А. Турпанов и др. // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т. 42, Вып. 9. – С. 1641-1643.

194. Kubota H., Sato R., Miyazaki T. Anomalous temperature dependence of the giant magnetoresistance in Ni/Cu, Ni₉₅Co₅/Cu and Ni₉₅Fe₅/Cu multilayer films // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V. 167, № 1-2. – P. 12-20.
195. Preparation and Magnetoresistance Characteristics of Electrodeposited Ni-Cu Alloys and Ni-Cu/Cu Multilayers / E. Toth-Kadar, L. Peter, T. Becsci et al. // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V. 147, № 9. – P. 3311-3318.