

Поступила в редколлегию 5 января 1994 г.

УДК 539.292

РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ В ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДВОШАРОВИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК В УМОВАХ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ МЕТАЛІВ

Проценко І.Ю., Черноус А.М.

Сумський державний педагогічний інститут

ВСТУП

Широке застосування тонких металевих плівок в мікроелектроніці [1] і пов'язана з ним проблема стабільності характеристик плівкових елементів визначають значний інтерес до теоретичного і експериментального дослідження електрофізичних властивостей як одношарових, так і багатшарових металевих плівок. Фізична сторона явищ ускладнюється тією обставиною, що шари мають товщину та розміри кристалічних зерен сумірну з середньою довжиною вільного пробігу носіїв електричного струму, що обумовлює так звані розмірні ефекти в електрофізичних властивостях: внутрішні при розсіюванні носіїв на границі зерен та зовнішні при розсіюванні на зовнішніх поверхнях та границях розділу окремих шарів.

Теоретичний розрахунок опору і термічного коефіцієнту опору (ТКО) з досить складною задачею навіть для одношарової плівки. Вона значно ускладнюється при переході до двошарових та багатшарових систем, так як до всіх явищ, які мають місце в одношаровому зразку, добавляються явища розсіювання носіїв на границі розділу шарів та взаємної дифузії атомів металів. При цьому, в зв'язку з виникненням макронапружень термічного походження на границі розділу шарів, процеси дифузії протікають з суттєвими відмінностями порівняно, наприклад, з масивними біметалевими пластинами.

В даній роботі приведені результати дослідження електрофізичних властивостей двошарових плівок Cr/Co, Co/Cr, Ni/Co та Co/Ni, для яких характерним є різний рівень макронапружень на границі розділу з підкладкою і між шарами та ступеню взаємної дифузії. Експериментальні результати порівнюються з розрахунковими, одержаними на основі теоретичної моделі Р.Дімміха [2] для ТКО, яка враховує як внутрішні, так і зовнішні розмірні ефекти, але не розглядає процеси взаємної дифузії металів. Цей недолік врахований в більш складній моделі Л.В. Дехтярука і Ю.А. Колісниченка [3], але одержані співвідношення мають велику кількість невизначених параметрів, що дозволяє провести лише якісне порівняння цієї моделі з експериментом.

1. ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ РОЗРАХУНКІВ ОПОРУ ТА ТКО ДВОШАРОВИХ ПЛІВОК

Систематичні дослідження електричних властивостей двошарових плівок започатковані М.С. Лукасом [4] на прикладі плівки Au/Au з границею розділу між шарами. Подальші теоретичні дослідження пов'язані з

роботами Р. Дімміха [2,5,6] та Л.В. Дехтярука і Ю.А. Колісніченка [3,7].

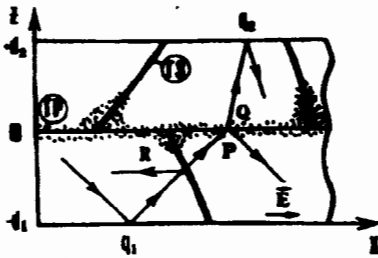


Рис. 1. Модель двошарової полікристалічної плівки в умовах взаємної дифузії елементів (із роботи [3]). Лінією показана можлива траєкторія електрона при розсіюванні на границі розділу шарів (ГР), границі зерен (ГЗ) та зовнішніх поверхнях. P, q_1, q_2 - коефіцієнти дзеркальності внутрішньої та зовнішніх поверхнь плівки; R - коефіцієнт розсіювання ГЗ; Q - коефіцієнт проходження ГР.

В згаданих роботах розглядається модель двошарової плівки (рис. 1) загальною товщиною $d = d_1 + d_2$, в якій не відбувається [2,5,6], або відбувається взаємна дифузія металів [3] (останній випадок якраз і показаний на рис.1). Для того, щоб обчислити питому провідність двошарової плівки необхідно розв'язати лінеаризоване кінетичне рівняння Больцмана для нерівноважної добавки $(-\frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} \Psi(\vec{r}, \vec{p}))$ до фермієвської функції розподілу електронів:

$$\vec{v}_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial \vec{r}} - I_3(\Psi_i) = e \vec{E} \vec{v}_i, \quad (1)$$

де e, \vec{r}, \vec{p} - заряд, координата та імпульс електрона; $\vec{v}_i, \epsilon_i(\vec{p})$ - швидкість та енергія електрона в i -му шарі; $I_3(\Psi_i)$ - інтеграл зіткнень, який описує розсіювання носіїв струму всередині та на границі зерен. У відповідності з А.Ф. Майядасом та М. Шацкесом [8], які вперше розглянули розсіювання електронів на границі зерен, інтеграл зіткнень має такий вигляд:

$$I_3(\Psi_i) = -\Psi_i \frac{1}{\tau_i} (1 + \alpha_i \frac{P_F}{2L_i R_i}) = -\Psi_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2)$$

В цьому виразі P_F - фермієвський імпульс; τ_i - час релаксації; $\alpha_i = \lambda_{\alpha} L_i^{-1} R_i (1 - R_i)^{-1}$, де λ_{α} - середня довжина вільного пробігу носіїв струму i -го шару, L_i - середній розмір зерен, R_i - коефіцієнт розсіювання носіїв струму границею зерна. Знаючи функцію розподілу електронів, можна знайти в загальному вигляді питому провідність двошарової плівки:

$$\sigma_f = \frac{J_x}{E_x d}, \quad \text{де } \vec{J} \perp \vec{E}, \quad a$$

$$J_x = -\frac{2e}{(2\pi\hbar)^3} \int_{(P)} \left\{ v_{1x} \int_{-d_1}^0 \Psi_1 dZ + v_{2x} \int_0^{d_2} \Psi_2 dZ \right\} \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon} d^3 P. \quad (3)$$

Найбільш складною задачею є знаходження функції Ψ_i та складання граничних умов. Як правило, при розгляді розсіювання носіїв струму на зовнішніх поверхнях використовуються граничні умови Фукса-Лукаса [4], а при розсіюванні на границі розподілу шарів - граничні умови В.В. Устінова або Каганова - Фікса (див., наприклад, [5,3]). В залежності від виду граничних умов загальний вигляд виразу для питомої провідності або ТКО буде відрізнятися.

Як вже підкреслювалося, в роботі [2] не враховувалася взаємна дифузія атомів із одного шару в другий. Це спрощення дозволило одержати співвідношення для розмірної залежності ТКО від товщини та середнього розміру зерен:

$$\beta_f = A_1 \left\{ \beta_{01} \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln K_1} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_1} + \frac{d \ln F_1}{d \ln a} \right) \right\} - \beta_{02} \left(\frac{d \ln F_1}{d \ln K_2} + \frac{d \ln F_1}{d \ln l_2} + \frac{d \ln F_1}{d \ln a} \right) +$$

$$+ A_2 \left\{ \beta_{02} \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln K_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln a} \right) \right\} - \beta_{01} \left(\frac{d \ln F_2}{d \ln K_1} + \frac{d \ln F_2}{d \ln l_1} - \frac{d \ln F_2}{d \ln a} \right), \quad (4)$$

де $A_i = \frac{d \rho_{\alpha} F_i}{\sum_{k=1}^2 d \rho_{\alpha} F_k}$; $F_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\alpha}}$ - функція Фукса (σ та σ_{α} - питома провідність

для плівки та масивного зразка); $K_i = \frac{d_i}{\lambda_{\alpha}}$, $l_i = \frac{L_i}{\lambda_{\alpha}}$ - приведені товщина та середній розмір зерен; $a = (\lambda_{01} H_2 m_2^*) (\lambda_{02} H_1 m_1^*)$ (m^* - ефективна маса носія струму, $H_i = H_i(\alpha, \varphi)$ - відома функція параметру зернограничного розсіювання та кута підльоту носія струму до поверхні плівки).

Як було показано нами [9], співвідношення (4) при умові $Q=0$ (див. рис.1) можна спростити до вигляду, зручного для проведення порівняння з експериментальними результатами:

$$\beta_f \approx \sum_{k=1}^2 A_k \left(1 - \frac{d \ln F_k}{d \ln K_k} - \frac{d \ln F_k}{d \ln l_k} \right) \beta_{\alpha k}, \quad (4')$$

або в граничному випадку великих товщин d_i до вигляду:

$$\beta_f \approx \sum_{k=1}^2 A_k \beta_{\alpha k}. \quad (4'')$$

Проведений нами аналіз показав, що в співвідношеннях (4') і (4'') при розрахунках ТКО більш коректним буде брати замість β_{α} (ТКО масивного монокристалу або, в крайньому випадку, масивного відпаленого полікристалу) параметр β_{gl} - асимптотичне значення ТКО при $d \rightarrow \infty$.

Подальші співвідношення (4') і (4'') будуть використовуватися для розрахунків розмірної залежності β_f від товщини окремих шарів.

В роботі [7] були також отримані точні та граничні вирази для ТКО двошарової монокристалічної пластини. Із них витікає немонотонна залежність β_f від відношення d_2/d_1 , яка чутлива до характеру взаємодії електронів з границею розділу шарів. Підкреслимо, що приведені в [7] залежності β_f від d_2/d_1 в деякій мірі відповідають тим, які можна одержати із моделі Р. Дімміха [3], яка, як вже підкреслювалося, розроблена для полікристалічних зразків.

В роботі [3] була розв'язана більш складна задача: досліджена провідність як монокристалічних, так і полікристалічних плівок в умовах взаємної дифузії атомів із одного шару в другий. В граничних випадках - плівок з малим ($\alpha_i \gg 1$) і великими ($\alpha_i \ll 1$) кристалічними зернами питома провідність виражається такими співвідношеннями:

$$\delta = \sum_{k,k} \sigma_{\alpha k} \left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{4\bar{\alpha}_i} \left(1 - \frac{2-q_i-p_i-Q_{\tau_{\alpha}^k}}{8k_d l_i} \right), \bar{\alpha}_i \gg 1 \\ 1 - \frac{3}{2}\bar{\alpha}_i - \frac{3}{\pi k_i} \left[2 - q_i - p_i - Q_{\tau_{\alpha}^k} \left(\frac{\pi}{16} - \frac{2}{3}\bar{\alpha}_i \right) \right] - \frac{3}{\pi k_i} \left[\frac{1}{3} Q_{\tau_{\alpha}^k} (\bar{\alpha}_i - \bar{\alpha}_k) \right], \bar{\alpha}_i \ll 1. \end{array} \right. \quad (5)$$

В цих виразах $\bar{\alpha}_i(t_D) = \frac{\lambda_{\alpha}}{L_i} \cdot \frac{R_i(t_D)}{1-R_i(t_D)}$, де t_D - час дифузійного відпалювання двошарової плівки; τ_{α} - час релаксації носіїв, пов'язаний з їх розсіюванням на фононах та домішках. Незважаючи на те, що модель [3] більш точна і послідовна порівняно з [2], здійснити її експериментальну перевірку практично неможливо. Справа в тому, що точність

вимірювання питомої провідності плівок σ набагато нижча порівняно з точністю вимірювання $\beta_f = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT}$. З іншого боку, якщо визначити β_f із співвідношень (5), то одержані вирази можливо порівняти з експериментом із-за великої кількості невизначених параметрів.

У зв'язку з цими обставинами ми проводимо кількісні розрахунки лише в рамках моделі [2], а модель [8] буде використовуватися лише для якісного пояснення експериментальних даних.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЇХ ОБРОБКА ТА ОБГОВОРЕННЯ.

Зразки одержувались при конденсації металів в технологічному вакуумі (тиск залишкових газів - 2×10^{-4} Па) при температурі підкладки 300К. Для вимірювання опору використовувались поліровані скляні підкладки з вплавленими молібденовими стержнями-електродами. Термостабілізація зразків проводилась в процесі їх відпалювання у вакуумі до 700 К і наступного охолодження до 300 К (в окремих випадках - до 100 К). Після трьох-чотирьох таких циклів плівки мали стабільні електрофізичні властивості.

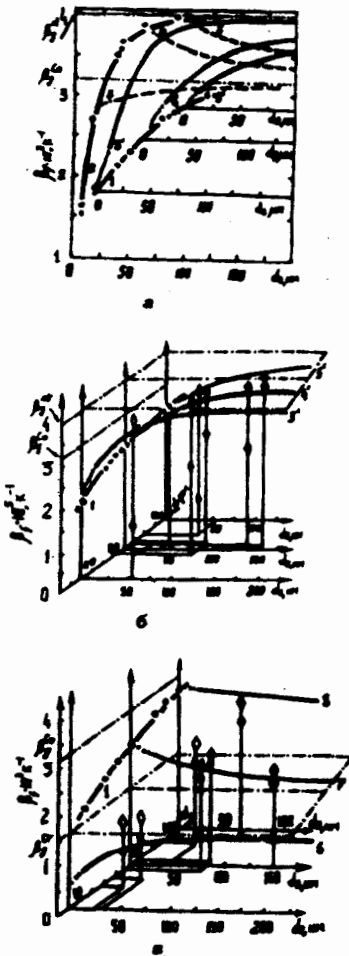
Кристалічна структура одно- та двошарових зразків досліджувалася методом електронної мікроскопії (ЕМ-125К), елементний склад та процеси взаємної дифузії вивчалися методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (МС-7201М). Товщина зразків визначалась за допомогою інтерферометра Лінника з похибкою 10% при $d > 40$ нм.

Використовуючи експериментальні залежності $\beta_f(d_1)$ для Cr, Co та Ni, були проведені на основі співвідношень (4') та (4'') розрахунки залежностей $\beta_f(d_2)$ для двошарових плівок Cr/Co, Co/Cr, Co/Ni та Ni/Co. Останні порівнювались з аналогічними експериментальними даними.

На рис.2 приведені ці результати у вигляді двох- чи трьохвимірних графіків: суцільні та нештрихові лінії для залежностей $\beta_f(d_2)$ при різних фіксованих величинах товщини d_1 базисної плівки; суцільні лінії з точками для експериментальних залежностей $\beta_f(d_1)$; окремими точками-експериментальні дані для двошарових зразків. В зв'язку з тим, що по різних експериментах товщина d_1 базового шару дещо відрізняється від фіксованих значень, які беруться при розрахунках, то на рис. 2 додатково представлені розрахункові дані, які відповідають безпосередньо експериментальним точкам.

Розрахункові залежності дозволили установити загальні закономірності розмірного ефекту $\beta_f(d_2)$ в двошарових зразках. Вони суттєво відрізняються від аналогічних для одношарових плівок. По-перше, якщо в одношарових плівках із збільшенням товщини ТКО монотонно збільшується, прямуючи до асимптотичного значення β_g , то в двошарових зразках можлива і протилежна тенденція. По-друге, всі графіки $\beta_f(d_2)$ починаються в точках, які належать залежності $\beta_f(d_1)$ для базисного шару, і асимптотично наближаються знизу чи зверху (в залежності від співвідношення величин β_{g1} та β_{g2}) до величини β_{g2} . В якій же мірі загальнотеоретичні закономірності узгоджуються з експериментальними результатами? Як впливає з рис.2, таке узгодження має лише якісний характер. Це говорить про те, що поряд з розмірними ефектами мають місце і другі явища, які обумовлюють збільшення опору (відповідно- зменшення ТКО) двошарових плівок

Рис. 2. Розмірні залежності ТКО для плівки на основі Co і Ni (а, б) та Cr і Co (в)



1, 2, $\beta_f(d_1)$ для плівки Co та Ni

відповідно;

3 - 5 і 3' - 5' - $\beta_f(d_2)$ для Co/ Ni та Ni/Co при $d_1 = 20, 60, 120$ нм відповідно;

6-8- $\beta_f(d_2)$ для Cr/Co при $d_1=10, 60, 100$ нм відповідно;

t_0, t_0' - експериментальні та відповідні Γ_m розрахункові значення ТКО

порівнянно з очікуваним. До числа таких явищ перш за все відноситься взаємна дифузія металів, яка, згідно [10], може посилюватися завдяки дії макронапружень на границях розділу між шарами та підкладкою. Крім цих основних факторів треба також враховувати, що спрощене співвідношення (4') було одержано при умові, що коефіцієнт проходження границі розділу між шарами $Q=0$, тобто при нехтуванні доданків $\frac{d \ln F_i}{d \ln K_i}$ і $\frac{d \ln F_i}{d \ln k}$ ($i \neq k$) в співвідношенні (4). Не виключено, що така процедура призводить до зменшення розрахункової величини β_f . Треба мати на увазі, що в роботі [2], як і в [3, 4, 7, 8], зовсім не розглядається електрон-магнітне розсіювання, яке має місце в досліджуваних нами плівкових системах. І, нарешті, домішкові атоми із залишкової атмосфери також впливають на ТКО.

Про значну роль дифузійних процесів в розмірному ефекті в ТКО говорять дані (рис.3) про взаємну дифузію атомів із одного шару в другий. Згідно [3], в процесі взаємної дифузії електроопір, обумовлений розсіюванням носіїв заряду на зовнішніх поверхнях та в об'ємі зерна, залишається практично незмінним, в той час як опір міжзеренних границь суттєво змінюється завдяки появі атомів другого сорту на границях зерен. При відносно малих концентраціях C_{gi} коефіцієнт розсіювання носіїв границями зерен можна представити так:

$$R_l = R_0 + \gamma_g C_{gi}, \quad (6)$$

де R_0 - коефіцієнт розсіювання при відсутності інородних атомів на границі зерна; γ_g - коефіцієнт, який визначає характер границі (при $\gamma_g < 0$ домішкові атоми приводять до того, що границя зерна стає більш прозорою, а при $\gamma_g > 0$ - більш розсіювальною). Поряд з цим, треба мати на

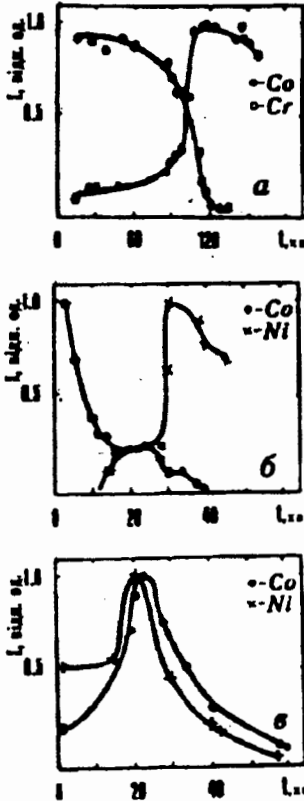


Рис.3. Елементарний склад двошарових зразків в залежності від часу травлення іонами аргону: а- відпалені плівки Co/Cr ($d=6$ мкм); б- невідпалені Co/Cr ($d=4$ мкм); в- відпалені ($d=4$ мкм) плівки Co/Ni.

увазі, що в досліджуваних нами плівкових системах має місце досить сильна взаємна дифузія (рис.3) з відхиленням від умов, при яких виконується рівняння (6). Для оцінки відносної концентрації атомів можна користуватися такими даними, що коефіцієнти іонізації атомів Co та Ni майже однакові, а атомів Cr в 1,32 разів менше.

Настільки сильна взаємна дифузія, очевидно, пов'язана не тільки з градієнтом концентрації, а і з дією макронапружень [10].

ВИСНОВОК

Експериментальні значення ТКО для двошарових плівок узгоджуються лише якісно з розрахунковими, одержаними на основі теоретичної моделі Р. Дімміха. Дана відмінність пояснюється взаємною дифузією атомів, яка особливо посилюється із-за градієнту макронапружень термічного походження в напрямку, перпендикулярно-му поверхні плівки. Очевидно, що певну роль можуть відігравати також домішкові атоми із залишкової атмосфери. Їх роль в даному випадку нами до кінця не в'яснялася, але добре відомо, що присутність газів із залишкової атмосфери призводить до зменшення ТКО. Причому, це особливо відчутно в плівках меншої товщини із-за підвищеної розчинності газів в них. Можливо цим можна пояснити, що експериментальні величини ТКО для малих товщин погано вкладаються на розмірні залежності.

SUMMARY

Under high vacuum conditions ($p=2 \times 10^{-4}$ Pa) a top layer (Cr, Ni, or Co) is evaporated onto metallic base film (Co, Cr, Ni). The electrical resistance and the temperature coefficient of resistivity (TCR) for continuous double-films is recorded as a function of the over layer thickness. The analysis shows, that the main reason for difference between theory R. Dimmich and experimental data is codiffusion.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность.- Москва: Высшая школа, 1986. - 464 с.

2. Dimmich R. Electrical Conductance and Temperature Coefficient of resistivity of Double-Layer Films //Thin Solid Films.1988.-v.158,N1.--p. 13-24.
3. Дехтярук Л.В., Колесниченко Ю.А. Влияние взаимной диффузии на электропроводность двухслойных металлических пластин // ФММ.1993.-т.75,N 5.-с. 21-30.
4. Lucas M.S.P. Electrical Conductivity of Thin Metallic Films With Unlike Surfaces//J. Appl.Phys.1965.-v.36,N5.--p. 1632-1635.
5. Dimmich R., Warkus F. The Electrical Conductance of Continuons Thin Metallic Double - Layer Films //Thin Solid Films.1983.-v.109,N2.--p. 103-114.1.
6. Dimmich R. Electronic Transport Properties of metallic Multi - Layer Films //J. Phys. F: Met.Phys.-1988. v.15, N 12.-- p. 2477 - 2487.
7. Дехтярук Л.В., Колесниченко Ю.А. Размеры кинетические эффекты в двухслойных пластинках // ФНТ. 1993.- т.19, N 9.- - с. 1013 - 1020.
8. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surface //Phys. Rev. B. 1970.v.1, N 4. - p. 1382 - 1389.
9. Кузьменко А.І., Проценко І.Ю., Черноус А.М., Апрбація теоретичної моделі Дімміха для електропровідності двошарових металевих плівок. В зб. "Наукові праці Сумського педагогічного інституту. Серія: Фізика твердого тіла" (Під ред. І.Ю. Проценка).- Суми: СДІІ, 1993 -с. 29-34.
10. Бокштейн Б.С., Петелин А.Л. Влияние напряжений на диффузионную проницаемость тонких пленок//Поверхность. 1993.N 5. - с. 31 - 34.

Надійшла до редколегії 11 лютого 1994 р.

УДК 535. 24. 2

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Проценко І.Ю., Однодворець Л.В., Шамоня В.Г.

Сумський державний педагогічний інститут.

ВСТУП

Створення елементів мікроелектроніки на основі багатошарових металевих плівок потребує детального вивчення не тільки електрофізичних властивостей, але і фізико-хімічних процесів, які протікають на границі розділу окремих шарів. Для вивчення вказаних процесів застосовуються сучасні методи ожеспектроскопії, рентгенофотоелектронної спектроскопії, вторинної іонної маспектроскопії (ВІМС) та ін.

В даній роботі приведені експериментальні результати дослідження електрофізичних властивостей та процесів взаємної дифузії в багатошарових плівках на основі хрому і кобальту та хрому і германію. Ставилася задача визначити, при яких умовах термічний коефіцієнт опору буде мати мінімальне, а коефіцієнт стабільності - постійне значення.

1. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі зразки на основі плівок хрому і кобальту та хрому і германію одержувались в технологічному вакуумі (установка ВУП - 5) і мали загальну товщину від 150 до 3000 нм. Температурна залежність опору вивчалася в інтервалі від 300 до 700К. Досліджувалися як термостабілізовані плівкові системи (тобто кожний шар оброблювався протягом трьох циклів "нагрівання - охолодження"), так і нетермостабілізовані системи (всі шари конденсувалися при T=300 К, а потім також відпалювалися протягом трьох циклів).

Термічний коефіцієнт опору (ТКО) β_f та коефіцієнт стабільності S визначалися по загальноприйнятим співвідношенням:

$$\beta_f = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad \text{та} \quad S = \frac{d \ln R}{d \ln T}$$