

## ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПЛІВОК НА ОСНОВІ Cu, Ni і Co З ТОНКИМ ПОКРИТТЯМ

**Т.П.Говорун, С.І. Проценко, І.О. Шпетний, А.М. Чорноус,  
А.І. Салтикова\***

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

*e-mail: [protsenko@aph.sumdu.edu.ua](mailto:protsenko@aph.sumdu.edu.ua)*

*\*Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка,  
вул. Роменська, 87, Суми, 40002*

*У роботі проведено комплексне дослідження дифузійних процесів, фазового складу і кристалічної структури плівок Cu і Co з тонким покриттям із Ni або SiO<sub>2</sub> та плівок Ni з тонким покриттям із Cu або SiO<sub>2</sub>. Показано, що наявність покриття з металів і діоксиду кремнію не впливає на фазовий склад базисної плівки, хоча мають місце процеси взаємної дифузії атомів плівки і покриття.*

### ВСТУП

Експериментально було показано та теоретично обґрунтовано (див., наприклад, [1-6]) вплив тонкого покриття на електрофізичні властивості плівок металів, що відбувається внаслідок дифузії атомів покриття в базисну плівку та за рахунок утворення острівцевого покриття на її поверхні [6]. Відомо [7-8], що домінуючий вплив на характер електрофізичних властивостей багатошарових плівкових систем на основі металів мають дифузійні процеси. Вони призводять до зміни мікроскопічних параметрів, що описують розсіювання носіїв заряду на межах зерен. Вивченню впливу тонкого покриття із металу або діоксиду кремнію на електрофізичні властивості і параметри електроперенесення металевих плівок Cu, Ni і Co присвячено наші попередні роботи [9-12]. Результати дослідження дифузійних процесів та структурно-фазового складу таких плівок в них висвітлено недостатньо, хоча це питання досить важливе для коректного розуміння результатів з вивчення електрофізичних властивостей. В зв'язку з цим дана робота і присвячена дослідженню дифузійних процесів і структурних характеристик плівок Cu(Co) з тонким покриттям із Ni або SiO<sub>2</sub> та Ni з тонким покриттям із Cu або SiO<sub>2</sub>.

### 1 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКА ЇХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Методика одержання тонких плівок з покриттям досить детально описана в роботах [9-12], тому зупинемось лише на деяких деталях. Отримання базисних плівок і покриттів із Ni, Cu або SiO<sub>2</sub> здійснювалося методом термічного випарування, а плівки Co - електронно-променевим. Товщина покриття контролювалася за масою наважки, швидкістю і часом конденсації. Підкладкотримач забезпечував температурний режим нагрівання з постійною швидкістю. Вимірювання температури проводилося за допомогою мідь-константанової термопари (термо-ЕРС визначалась цифровим вольтамперметром М 2051).

Базисні плівки наносились при температурі, що була близькою до температури Дебая для масивних зразків ( $\Theta_D^{Cu} = 343$  К,  $\Theta_D^{Ni} = 465$  К,  $\Theta_D^{Co} = 385$  К [13]), оскільки температура підкладки [14] при конденсації виключно важливий фактор, що впливає на електрофізичні, механічні та структурні параметри плівкових зразків. Швидкість конденсації для

плівки Cu, Ni і Co відповідно складала величину 1,5-2,5; 0,4-0,8 та 0,3-0,6 нм/с.

Після охолодження зразків до кімнатної температури, проводилася термостабілізація за схемою „нагрівання-охолодження” в інтервалі температур 300 – 550 К (Cu), 300-630 К (Ni) и 300 – 650 К (Co). Наступним етапом було нанесення тонких покриттів із металів або діоксиду кремнію після чого плівки відпалювались у вакуумі при фіксованих значеннях температури для активації процесів дифузії. Як підкладки для вивчення дифузійних процесів використовувались пластини ситалу.

Дослідження дифузійних процесів плівкових зразків Cu(Co) і Ni з тонким покриттям із Ni або SiO<sub>2</sub> та Cu або SiO<sub>2</sub> відповідно проводилося методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) на приладі MS-7201M. Для отримання дифузійних профілів проводився безперервний запис мас-спектрів вторинних іонів по мірі травлення зразків за глибиною іонами Ar<sup>+</sup> з енергією 10 кеВ. Розшифровка мас-спектрів вторинних іонів проводилася в три етапи за методикою, описаною в [8].

Проведення електроннографічного аналізу та вивчення кристалічної структури плівкових зразків проводилось методами просвічуючої електронної мікроскопії та електроннографії (прилад ПЕМ-125К). Досліджувані плівки конденсувались на свіжі монокристали (001)NaCl або на плівки-підкладки з вуглецю. Методика отримання була такою, як для проведення досліджень електрофізичних властивостей аналогічних тонких плівок з покриттям [9-11]. Параметри решітки визначалися з використанням відомих співвідношень для кристалітів кубічної та гексагональної сингонії [15].

## 2 ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ

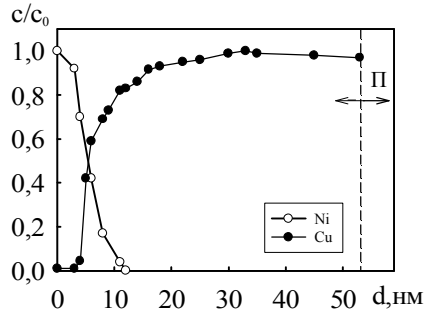
### 2.1 Плівкові зразки Cu, Ni і Co з металевим покриттям

**Плівкові системи на основі Cu і Ni.** На рис. 1 наведено типові дифузійні профілі для системи Ni/Cu/П у невідпаленому стані та після термообробки при температурі  $T=550$  К.

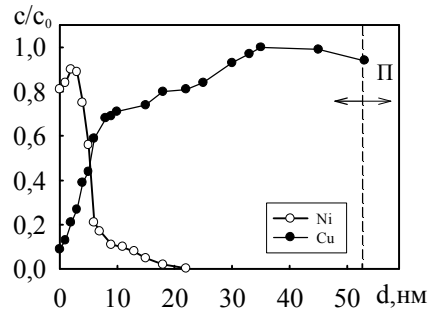
У невідпаленому стані має місце досить значне взаємне проникнення атомів. Цей результат можливо пояснити декількома причинами. Зокрема, впливом конденсаційно-стимульованої дифузії та самою методикою дослідження дифузійних процесів методом ВІМС. Оскільки, пошаровий елементний аналіз відбувається за рахунок травлення зразків пучком прискорених іонів аргону, то одним із наслідків є іонно-стимульоване масоперенесення (переважно атомів верхнього шару у нижній) [16]. У зразках до відпалювання спостерігається вихід у невеликій кількості атомів базисної плівки на поверхню.

Відпалювання плівкових зразків при температурі  $T=550$  К в обох випадках (в системах покриття/плівка та плівка/плівка) призводить до виходу атомів міді на поверхню нікелю та активної дифузії атомів Ni в плівку Cu. З результатів, наведених на рис. 1 видно, що у плівках Ni/Cu/П фактично не спостерігається зміщення межі поділу шарів, навіть після відпалювання.

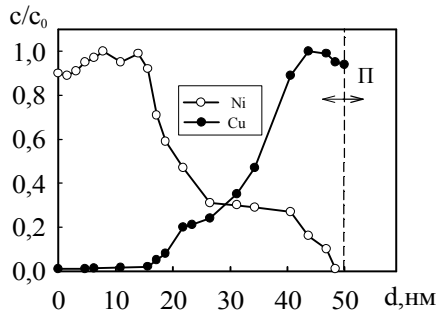
Дифузійні профілі для системи Cu/Ni/П наведено до та після термообробки на рис. 2. До термообробки в системі відбувається взаємна дифузія з практично рівними швидкостями як в один, так і в інший бік. Після відпалювання у системі покриття/плівка фіксується збільшення кількості атомів Ni на поверхні зразка, а кількість атомів Cu стає меншою.



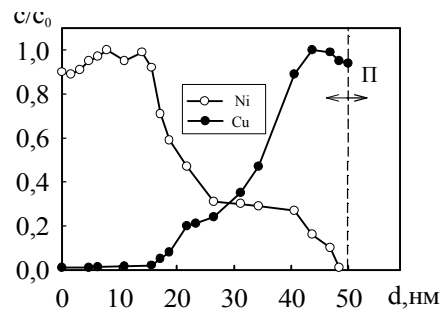
а



б

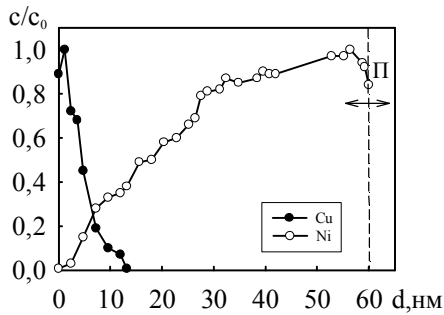


в

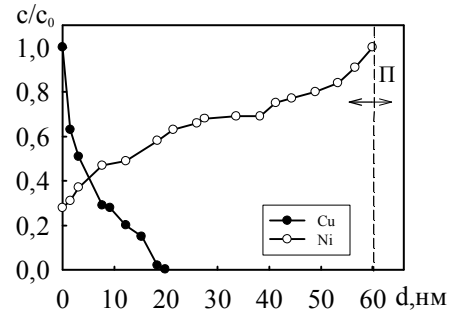


г

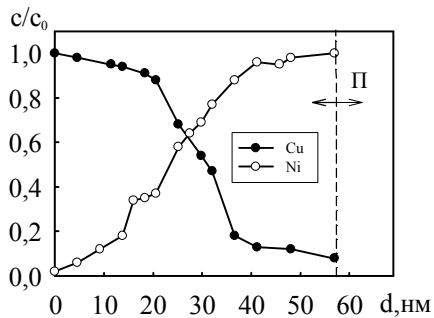
Рисунок 1 – Дифузійні профілі для плівкових систем  $Ni/Cu(48)/\Pi$  (а, б) та  $Ni(30)/Cu(20)/\Pi$  (в, г) у невідпаленому (а, в) та відпаленому при  $T=550\text{ K}$  (б, г) станах. У дужках вказана товщина в нм



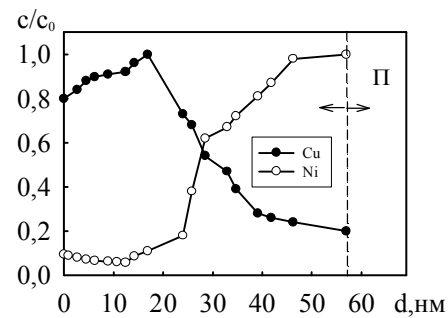
а



б



в



г

Рисунок 2 – Дифузійні профілі для плівкових систем  $Cu/Ni(55)/\Pi$  (а, б) та  $Cu(27)/Ni(30)/\Pi$  (в, г) у невідпаленому (а, в) та відпаленому при  $T=630\text{ K}$  (б, г) станах

Отримані результати непогано корелюють з відомими літературними даними [17]. У цій роботі дво- і багатошарові плівкові системи досліджувалися методами ВІМС і оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Автори зазначили, що в невідпалених тонкоплівкових системах Cu/Ni фіксувалась також область взаємної дифузії, розмір якої є мінімальний для систем, що формувались на підкладках при температурі 317 К. Відпалювання при 573 К призводить до рівномірного розподілу атомів міді по всій товщині нікелевої плівки з виходом їх на поверхню (~10% ат.). В той же час пошаровий розподіл нікелю практично відповідає розподілу атомів нікелю в невідпаленій плівці. У нашому випадку також можна спостерігати таку картину, що, можливо, свідчить про більш швидку дифузію атомів Ni на стадії конденсації, а температурний режим термообробки 550-630 К можливо недостатній для більш активної протікання процесів термодифузії. На користь цього говорить висновок роботи [17], де показано, що підвищення температури термообробки до 673 К призводить до більш помітного дифузійного перерозподілу атомів нікелю.

Аналізуючи дані, наведені на рис. 1 і 2, можна зауважити, що у двошаровій плівковій системі на основі Cu і Ni при зміні чергування шарів дифузійні процеси протікають фактично однаково. Такий результат обумовлений тим, що дана система у масивному стані характеризується практично необмеженою взаємною розчинністю. У дисперсних плівкових системах дифузійні процеси практично закінчуються на стадії конденсаційно-стимульованої дифузії, тому термовідпалювання має незначний вплив на характер профілів, оскільки межі зерен стають дифузійно насиченими на стадії конденсації верхнього шару. Такий результат, отриманий нами для плівок на основі міді та нікелю, узгоджується з висновками робіт інших авторів для багатошарових плівкових систем (див., наприклад, [18]).

**Плівкова система Ni/Co/П.** Результати пошарового аналізу плівок Co з покриттям із Ni у вихідному стані та після термообробки при температурі  $T=650$  К, наведені на рис 3.

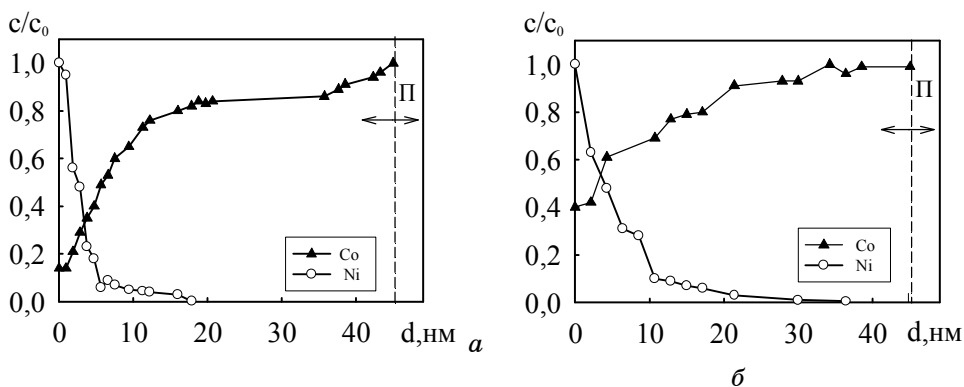


Рисунок 3 - Дифузійні профілі для плівкових систем Ni/Co(40)/П у невідпаленому (а) та відпаленому при  $T=650$  К (б) станах

З дифузійних профілів для плівок Ni/Co/П у невідпаленому стані видно, що на поверхні спостерігається максимальна концентрація атомів Ni, які проникають в плівку Co на глибину до 20 нм. Одночасно на поверхні також фіксуються і атоми Co, але в незначній кількості. Після відпалювання концентрація атомів Co біля поверхні зростає більш, ніж у два рази, а атоми Ni проникають ще глибше в шар Co і

фіксуються практично по всій його товщині. Оскільки дана система відноситься до систем з необмеженою взаємною розчинністю [19], то концентраційні розподіли дифузанта по глибині обумовлені проникненням інорідних атомів у глибину зразка, як через об'єм, так і по межах зерен (рис. 3а).

Дифузійні процеси у системі плівка/плівка та плівка/масивний матеріал вивчались у роботі [20]. У невідпалених тонкоплівкових зразках автором цієї роботи спостерігалась ділянка біля межі поділу шарів, де відбувалась взаємна дифузія. Відпалювання при  $T=500$  К вже призводило до значної взаємної дифузії атомів Ni і Co. Відносна концентрація на зовнішніх поверхнях плівки з боку вакууму та підкладки становила  $\sim 0,2$ , що обумовлюється протіканням дифузії одночасно по межах і в об'ємі зерен. Збільшення температури відпалювання до 700 К призводило до подальшого проникнення атомів Ni та Co в сусідні шари та накопичення їх на поверхні або до дифузійного перемішування [20].

## 2.2 Плівкові зразки Cu, Ni та Co з покриттям із SiO<sub>2</sub>

**Плівкова система SiO<sub>2</sub>/Ni/П.** В цій системі при проведенні мас-спектрометричних досліджень (рис. 4) фіксувались тільки іони Si<sup>+</sup> та Ni<sup>+</sup>, що можливо пов'язано із розпадом молекул SiO<sub>2</sub> під дією первинного іонного пучка.

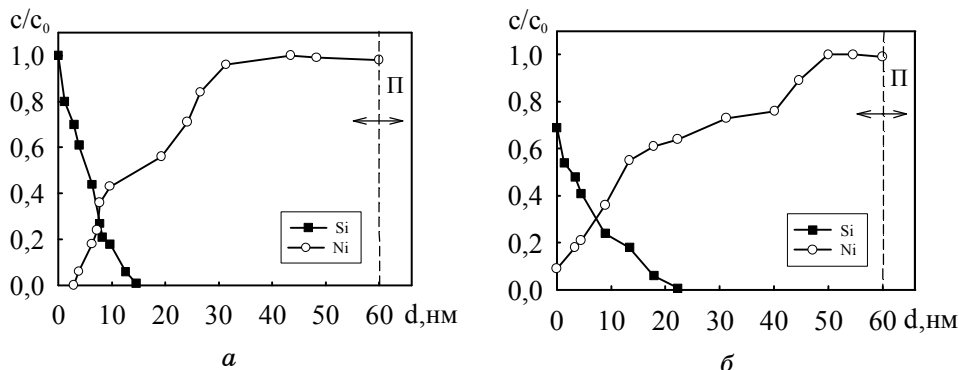


Рисунок 4 – Дифузійні профілі для плівкової системи SiO<sub>2</sub>/Ni(55)/П у невідпаленому (а) та відпаленому при  $T=630$  К (б) станах

Атоми Ni до термообробки не виходять на поверхню системи і спостерігається незначна дифузія атомів як Si в Ni, так і в зворотній бік. При цьому швидкість дифузії приблизно однакова. Такий результат обумовлений значною взаємною розчинністю Ni і Si [19]. Після відпалювання при температурі  $T=630$  К спостерігається накопичення атомів нікелю на поверхні у відносно великій кількості. При цьому з концентраційного профілю видно, що не відбувається зміщення межі поділу шарів, навіть після проведення термовідпалювання, як і в попередньо розглянутих системах.

**Плівкова система SiO<sub>2</sub>/Co/П.** На рис. 5 представлено дифузійні профілі для плівкової системи SiO<sub>2</sub>/Co/П. В невідпалених плівках на поверхні не фіксуються атоми Co, тоді як після відпалювання їх поверхнева концентрація досить істотна. Очевидно, що більш за все дифузія Si у шар Co відбувається по межах зерен.

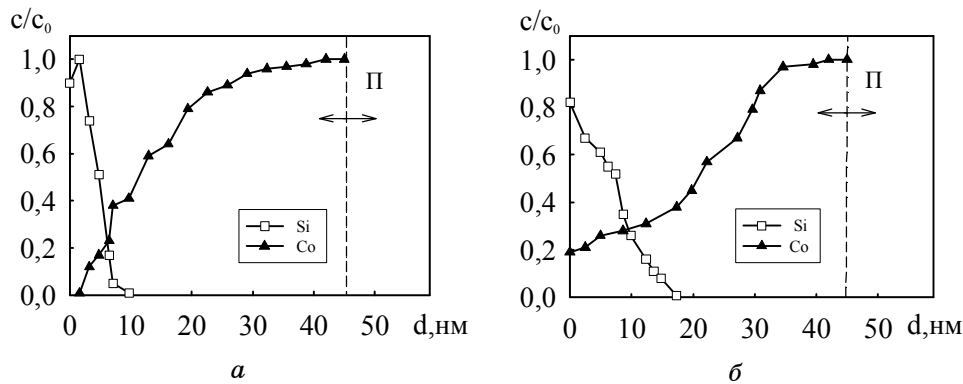


Рисунок 5 – Дифузійні профілі для плівкової системи  $\text{SiO}_2/\text{Co}(40)/\text{Pi}$  у невідпаленому (а) та відпаленому при  $T=650\text{ K}$  (б) станах

**Плівкова система  $\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{Pi}$ .** Для такої системи при проведенні мас-спектрометричних досліджень на поверхні фіксуються молекули  $\text{SiO}_2$ , це має місце у невідпалених зразках і у зразках після термообробки. Згідно [21], відпалювання при температурі меншій за  $670\text{ K}$  недостатнє для протікання реакції між міддю та кремнієм із шару  $\text{SiO}_2$ , що підтверджують резистометричні дослідження, рентгенофазовий і електронно-мікроскопічний аналізи.

У всіх трьох випадках на мас-спектрах ВІМС фіксуються слабкі лінії  $\text{SiO}^+$  або  $(\text{SiO}_2)^+$ , які нами не представлялися на рис. 4 і 5.

### 2.3 Розрахунок ефективного коефіцієнта дифузії

Результати, отримані методом ВІМС, були використані для оцінки ефективних коефіцієнтів дифузії ( $D$ ) на основі співвідношення Уїппла [22]:

$$c/c_0 = \text{erfc} \left( z/2\sqrt{D\tau} \right), \quad (1)$$

де  $z$  – глибина проникнення атомів домішки;  $\tau$  - час дифузійного відпалювання, а також з використанням співвідношення [23]:

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

З приведених в таблиці 1 результатів можна зробити певні висновки про величини ефективних коефіцієнтів дифузії для досліджених у роботі плівкових систем. Отриманий порядок величини  $D$  узгоджується з даними інших авторів (див., наприклад, [7-8, 24-30]). Ефективний коефіцієнт дифузії у невідпалених зразках більший, ніж у плівках після термообробки. Як було сказано вище, це пов'язано з тим, що вже на стадії конденсації покриття або верхнього плівкового шару зразка відбувається насичення меж зерен базисної плівки атомами іншого сорту. Термообробка дуже мало впливає на характер профілів, це підтверджується і даними роботи [18].

Таблиця 1– Значення ефективного коефіцієнта дифузії

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

При відносно низьких температурах відпалювання 550-650 К термодифузія дає менший внесок, ніж конденсаційно-стимульована, дифузія по межах зерен є домінуючою. Має місце вихід атомів матеріалу «нижніх» шарів плівкової системи на зовнішню поверхню та їх накопичення, а також проникнення дифузантив з поверхневого шару в глибину зерен, до таких висновків дійшли і автори роботи [17]. Для двошарових плівок на основі Cu і Ni процеси дифузії протікають майже аналогічно. Швидше за все, такий результат обумовлений тим, що дана система у масивному стані характеризується практично необмеженою взаємною розчинністю.

### 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ

Кристалічна структура одношарових плівок Cu, Ni та Co вивчена досить детально (див., наприклад, [20, 31-35] та цитовану в них літературу).

Зупинимось на деяких наших результатах. Рис. 6 дає уявлення про кристалічну будову відпалених до температури 550 К плівок Cu, Cu з

тонким покриттям із Ni, а також термообробленої при тій же температурі двошарової плівкової системи Ni/Cu/П.

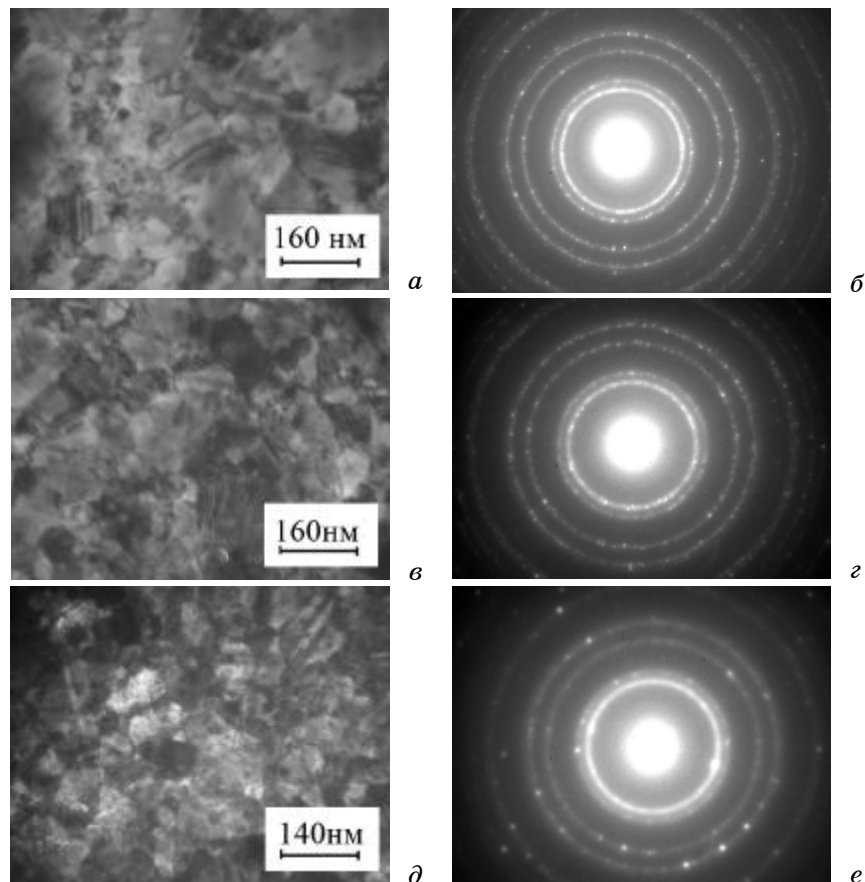


Рисунок 6 – Кристалічна структура та електронोगрами від відпалених ( $T_e=550$  K) плівок одношарової Cu(48) (а, б), Cu(48) з тонким покриттям із Ni (в, г) і двошарової Ni(30)/Cu(41)/П (д, е)

На рис. 7 представлено кристалічну структуру і електронोगрами плівок Ni без покриття та з мідним покриттям після термообробки до 630 K, а також термовідпаленої при тій же температурі двошарової плівки Cu/Ni/П.

Термовідпалювання плівок Cu і Ni до температур  $T \cong 550$  і 630 K відповідно обумовлює процес рекристалізації, що призводить до збільшення середнього розміру зерен. Для плівок Cu в інтервалі товщин  $d=25-65$  нм середній розмір складає 40-110 нм, а для зерен Ni товщиною  $d=20-60$  нм він має значення 30-60 нм, що непогано узгоджується з відомими літературними даними [31-35].

Розшифровка електронোগрам для відпалених та невідпалених одношарових плівок Cu і Ni показують, що плівки мають ГЦК структуру з параметрами решітки, близькими до масивного матеріалу.

У зразках міді значення міжплощинних відстаней для відпалених і невідпалених плівок дещо більші, ніж у масивних матеріалів. Це підтверджується і даними інших авторів, наприклад  $\bar{a}=(0,359-0,367)$  нм [33],  $\bar{a}=(0,362-0,364)$  нм [34]. При швидкостях конденсації  $\omega < 0,1$  м/с автори [36] спостерігали двофазний склад плівок ГЦК-Cu+ГЦК-Cu<sub>2</sub>O як



в невідпаленому, так і у відпаленому стані зі збільшеним параметром решітки Cu. Даний результат було пов'язано із розчиненням кристалами газів залишкової атмосфери, в першу чергу атомів кисню, та частково дефектами кристалічної будови. У нашому випадку ми не спостерігаємо наявності оксидів у плівках міді.

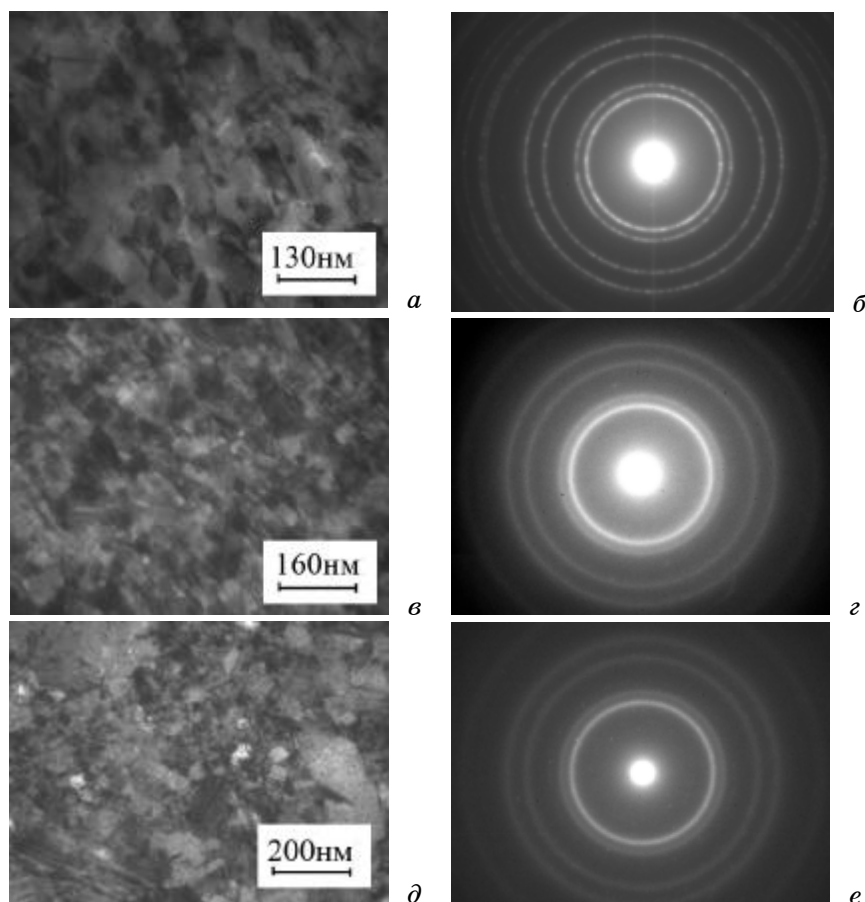


Рисунок 7 – Кристалічна структура та електронограми від відпалених ( $T_e=630$  К) плівок Ni(55) (а, б), Ni(55) з тонким покриттям із Cu (в, з) та Cu(27)/Ni(30)/П (д, е)

Термовідпалювання плівок Cu і Ni до температур  $T \cong 550$  і  $630$  К відповідно обумовлює процес рекристалізації, що призводить до збільшення середнього розміру зерен. Для плівок Cu в інтервалі товщин  $d=25-65$  нм середній розмір складає 40-110 нм, а для зерен Ni товщиною  $d=20-60$  нм він має значення 30-60 нм, що непогано узгоджується з відомими літературними даними [31-35].

Розшифровки електронограм для відпалених та невідпалених одношарових плівок Cu і Ni показують, що плівки мають ГЦК структуру з параметрами решітки, близькими до масивного матеріалу.

У зразках міді значення міжплощинних відстаней для відпалених і невідпалених плівок дещо більші, ніж у масивних матеріалів. Це підтверджується і даними інших авторів, наприклад  $\bar{a}=(0,359-0,367)$  нм [33],  $\bar{a}=(0,362-0,364)$  нм [34]. При швидкостях конденсації  $\omega < 0,1$  м/с автори [36] спостерігали двофазний склад плівок ГЦК-Cu+ГЦК-Cu<sub>2</sub>O як в невідпаленому, так і у відпаленому стані зі збільшеним параметром

решітки Cu. Даний результат було пов'язано із розчиненням кристалами газів залишкової атмосфери, в першу чергу атомів кисню, та частково дефектами кристалічної будови. У нашому випадку ми не спостерігаємо наявності оксидів у плівках міді.

Параметр решітки одношарових плівок Ni у невідпаленому та відпаленому стані також майже співпадає зі значеннями для масивних зразків. Це узгоджується з відомими літературними даними, наприклад [32, 34, 37], де було проведено дослідження для структури плівок Ni, що були сконденсовані у вакуумі  $\sim 10^{-3}$  Па із швидкістю  $\omega=0,1-0,5$  нм/с при  $T_n=300 - 600$  К в інтервалі товщин до  $d=400$  нм. Автори спостерігали тільки ГЦК-фазу з параметром решітки  $a=0,352\pm 0,001$  нм, що співпадає із значенням для масивних зразків.

Дослідження структури плівок Cu з покриттям із Ni показало наступне. Для невідпалених і відпалених плівкових зразків параметр решітки і міжпощинні відстані мають дещо менше значення, ніж у плівок Cu без покриття (таблиця 2). Це пов'язане з дифузійними процесами, за рахунок яких атоми Ni дифундують у шар Cu, як на стадії конденсації, так і термовідпалювання.

Розглянемо дані електронографічних досліджень для плівок Ni з покриттям із Cu. Для невідпаленої системи параметр решітки має трохи вище значення, ніж у одношарової плівки Ni, але суттєво менший, ніж у плівках Cu (таблиця 2). Після відпалювання він такий же, як і у відпалених одношарових плівок Ni.

Таблиця 2 – Розшифрування електронограм від плівки Ni/Cu(48)/П і Cu/Ni(55)/П

| Плівка   | №<br>п/п            | Невідпалена |                |                |                     | $T_e=550$ К         |                |                |                              | $d_{hkl}^0$ (Cu),<br>нм [38] |
|--|---------------------|-------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
|  |                     | I,<br>в.о.  | $d_{hkl}$ , нм | hkl            | a, нм               | I, в.о.             | $d_{hkl}$ , нм | hkl            | a, нм                        |                              |
| Ni/P/Cu(48)/П  | 1                   | Д.С         | 0,2085         | 111            | 0,3611              | Д.С                 | 0,2081         | 111            | 0,3604                       | 0,2080                       |
|  | 2                   | С.          | 0,1800         | 200            | 0,3600              | С.                  | 0,1796         | 200            | 0,3592                       | 0,1798                       |
|  | 3                   | ср          | 0,1274         | 220            | 0,3603              | ср.                 | 0,1272         | 220            | 0,3600                       | 0,1271                       |
|  | 4                   | ср          | 0,1086         | 311            | 0,3602              | ср.                 | 0,1082         | 311            | 0,3590                       | 0,1083                       |
|  | $\bar{a}=0,3605$ нм |             |                |                |                     | $\bar{a}=0,3603$ нм |                |                |                              |                              |
| Cu/Ni(55)/П  |                     |             | Невідпалена    |                |                     | $T_e=630$ К         |                |                | $d_{hkl}^0$ (Ni),<br>нм [38] |                              |
|  |                     |             | I, в.о.        | $d_{hkl}$ , нм | hkl                 | a, нм               | I, в.о.        | $d_{hkl}$ , нм |                              | hkl                          |
|  | 1                   | Д.С         | 0,2042         | 111            | 0,3537              | Д.С.                | 0,2040         | 111            | 0,3520                       | 0,2038                       |
|  | 2                   | С.          | 0,1765         | 200            | 0,3530              | С.                  | 0,1764         | 200            | 0,3529                       | 0,1766                       |
|  | 3                   | ср.         | 0,1251         | 220            | 0,3538              | ср.                 | 0,1248         | 220            | 0,3528                       | 0,1250                       |
| 4  | ср.                 | 0,1068      | 311            | 0,3542         | ср.                 | 0,1067              | 311            | 0,3528         | 0,1067                       |                              |
| $\bar{a}=0,3536$ нм  |                     |             |                |                | $\bar{a}=0,3527$ нм |                     |                |                |                              |                              |
| Д.С. – дуже сильна,<br>$a_0$ (Cu)=0,3615 нм,<br>С. – сильна,<br>$a_0$ (Ni)=0,3524 нм [13]<br>ср. – середня |                     |             |                |                |                     |                     |                |                |                              |                              |

Двошарові плівкові зразки на основі Ni і Cu (таблиця 3) мають ГЦК решітку, параметри якої змінюються від параметра решітки Ni до параметра решітки Cu і залежать від співвідношення концентрацій. Ці результати узгоджуються з даними роботи [27], де досліджувався фазовий склад тонких плівок сплаву (Ni-Cu) при термообробці в температурному інтервалі 300-700 К. Авторами [27] було відмічено, що у всіх інтервалах товщин, концентрацій і температур спостерігається утворення твердого розчину із ГЦК решіткою, параметр якої залежить від концентрації і змінюється від  $a=0,350$  до  $a=0,364$  нм.

Таблиця 3 – Розшифрування електронограм для плівок, відпалених при  $T_e=550$  К - Ni(50)/Cu(27)/П, Ni(30)/Cu(41)/П і при  $T_e=630$  К - Cu(27)/Ni(30)/П та Cu(72)/Ni(31)/П

| №<br>п/п            | Ni(50)/Cu(27)/П |                |       |                 | Ni(30)/Cu(41)/П     |                |       |                              | $d_{hkl}^0$ (Cu),<br>нм [38] |
|---------------------|-----------------|----------------|-------|-----------------|---------------------|----------------|-------|------------------------------|------------------------------|
|                     | I, в.о.         | $d_{hkl}$ , нм | hkl   | a, нм           | I, в.о.             | $d_{hkl}$ , нм | hkl   | a, нм                        |                              |
| 1                   | Д.С             | 0,2050         | 111   | 0,3551          | Д.С.                | 0,2062         | 111   | 0,3571                       | 0,2080                       |
| 2                   | С.              | 0,1771         | 200   | 0,3542          | С.                  | 0,1779         | 200   | 0,3558                       | 0,1798                       |
| 3                   | ср.             | 0,1254         | 220   | 0,3547          | ср.                 | 0,1260         | 220   | 0,3564                       | 0,1271                       |
| 4                   | ср.             | 0,1069         | 311   | 0,3545          | ср.                 | 0,1076         | 311   | 0,3569                       | 0,1083                       |
| $\bar{a}=0,3546$ нм |                 |                |       |                 | $\bar{a}=0,3565$ нм |                |       |                              |                              |
| Cu(27)/Ni(30)/П     |                 |                |       | Cu(72)/Ni(31)/П |                     |                |       | $d_{hkl}^0$ (Ni),<br>нм [38] |                              |
| I, в.о.             | $d_{hkl}$ , нм  | hkl            | a, нм | I, в.о.         | $d_{hkl}$ , нм      | hkl            | a, нм |                              |                              |
| 1                   | Д.С             | 0,2064         | 111   | 0,3575          | Д.С.                | 0,2078         | 111   | 0,3599                       | 0,2038                       |
| 2                   | С.              | 0,1780         | 200   | 0,3560          | С.                  | 0,1796         | 200   | 0,3592                       | 0,1766                       |
| 3                   | ср.             | 0,1261         | 220   | 0,3566          | ср.                 | 0,1269         | 220   | 0,3590                       | 0,1250                       |
| 4                   | ср.             | 0,1075         | 311   | 0,3565          | ср.                 | 0,1080         | 311   | 0,3582                       | 0,1067                       |
| $\bar{a}=0,3568$ нм |                 |                |       |                 | $\bar{a}=0,3591$ нм |                |       |                              |                              |

На рис. 8 проілюстровано, що для досліджуваних нами плівкових зразків на основі Cu і Ni виконується правило Вегарда. Це підтверджується і результатами інших авторів, наприклад, роботи [27], де було досліджено тонкі плівки мідно-нікелевих сплавів.

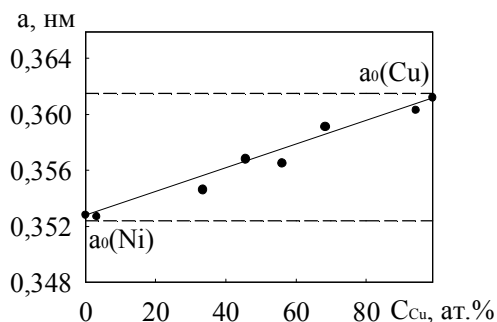


Рисунок 8 – Залежність параметра решітки плівок на основі Cu і Ni від концентрації компонент після відпалювання

Плівки Co після термовідпалювання (розшифрування електроннограми приведено у таблиці 4) нанокристалічні і мають двофазний склад (рис. 9). На електроннограмах поряд з лініями, які належать ГЦП-Co, фіксуються дві лінії (111) та (200) для ГЦК-Co. Відбиття, які відповідають  $\beta$ -Co, належать дефектам пакування  $\alpha$ -Co. Це пов'язано з тим, що електронно-оптичні дослідження здійснювалися після охолодження зразків до 300 К, а при цьому відбувається стабілізація ГЦК фази при оберненому мартенситному  $\beta \rightarrow \alpha$  переході. Обробка результатів електронно-мікроскопічних досліджень показала, що середній розмір зерна для гексагональної фази слабо залежить від товщини і становить 10-20 нм, в той час як включення ГЦК фази мають середній розмір близько 5 нм.

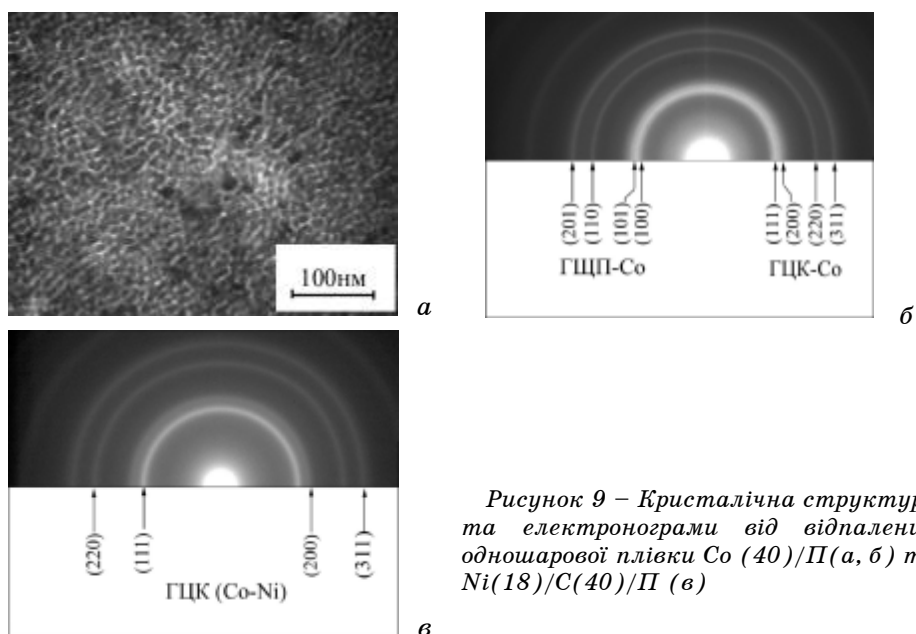


Рисунок 9 – Кристалічна структура та електроннограми від відпалених одношарової плівки Co (40)/П(а, б) та Ni(18)/C(40)/П(в)

Таблиця 4 – Розшифрування електроннограм для відпалених при температурі 650 К плівок Co(40)/П та Ni/Co(40)/П

| №<br>П/П   | Co(40)/П |                |       |              | Ni/Co(40)/П  |                |       |                   | $d_{hkl}^0$ (Co),<br>нм [38] |
|--|----------|----------------|-------|--------------|--|----------------|-------|-------------------|------------------------------|
|  | I, в.о.  | $d_{hkl}$ , нм | $hkl$ | фаза         | I, в.о.  | $d_{hkl}$ , нм | $hkl$ | фаза              |                              |
| 1  | С.       | 0,2162         | 100   | $\alpha$ -Co | С.   | 0,2160         | 100   | $\alpha$ -Co      | 0,2158                       |
| 2  | Д.С.     | 0,2039         | 111   | $\beta$ -Co  | Д.С.   | 0,2038         | 111   | Ni<br>$\beta$ -Co | 0,2037                       |
| 3  | С.       | 0,1904         | 101   | $\alpha$ -Co | С.   | 0,1902         | 101   | $\alpha$ -Co      | 0,1915                       |
| 4  | ср.      | 0,1776         | 200   | $\beta$ -Co  | ср.  | 0,1774         | 200   | Ni<br>$\beta$ -Co | 0,1773                       |
| 5  | ср.      | 0,1252         | 220   | $\beta$ -Co  | ср.  | 0,1255         | 220   | Ni                | 0,1250                       |
|  |          |                | 110   | $\alpha$ -Co |  |                | 110   | $\alpha$ -Co      |                              |
| 6  | ср.      | 0,1070         | 311   | $\beta$ -Co  | ср.  | 0,1068         | 311   | Ni                | 0,1067                       |
|  |          |                | 201   | $\alpha$ -Co |  |                | 201   | $\alpha$ -Co      |                              |
| $\bar{a}(\beta\text{-Co})=0,3542$ нм;<br>$\bar{a}(\alpha\text{-Co})=0,2478$ нм |          |                |       |              | $\bar{a}(\beta\text{-Co, Ni})=0,3538$ нм,<br>$\bar{a}(\alpha\text{-Co})=0,2462$ нм                         |                |       |                   |                              |
|  |          |                |       |              | $a_0(\alpha\text{-Co})=0,2507$ нм;<br>$a_0(\beta\text{-Co})=0,3548$ нм;<br>$a_0(\text{Ni})=0,3524$ нм [13] |                |       |                   |                              |

Ці дані відповідають результатам роботи [39], де при конденсації на вуглецеві підкладки в ультратонких та суцільних плівках автори спостерігали низькотемпературну  $\alpha$ -фазу. При температурах підкладки  $T_n > 620\text{K}$  та ефективних товщинах  $\approx 10$  нм утворювалась і високотемпературна  $\beta$ -фаза. При отриманні плівок Co на монокристали (001) NaCl, спостерігався двофазний склад і в острівцевих, і в суцільних плівках [39].

Нанесення тонкого покриття із Ni та відповідне термовідпалювання не призводить до відчутних змін фазового складу плівкових зразків Co (таблиця 4). На відміну від плівок Co з покриттям із Ni двошарові плівки Ni/Co/П при тих же умовах термообробки мають фазовий склад, що відповідає ГЦК твердому розчину (Co-Ni) (таблиця 5).

Таблиця 6 – Розшифрування електронограм для відпаленої при температурі 650 К плівки Ni(18)/Co(40)/П

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

Для системи на основі Co і Ni, згідно діаграми стану [19], її атоми мають необмежену взаємну розчинність і утворюють ряд неперервних розчинів з ГЦК решіткою після термообробки при температурі  $\geq 650$  К. Авторами роботи [40] рентгенографічним методом було досліджено вплив концентрації Ni (0÷34 масових %) на параметр ГЦК решітки у сплавах Co-Ni. Для значення, визначеного за міжплощинною відстанню (200), практично не спостерігається залежності від концентрації. А при розрахунку за лінією (111) спостерігається спочатку зменшення (при концентрації Ni до 27 %), а при 30 масових % Ni - достатньо різке збільшення параметру решітки. При подальшому збільшенні концентрації Ni значення параметра  $a$  практично не змінюється. Ці зміни параметра решітки автори [40] пояснюють впливом дефектів пакування.

У роботі [41] було показано, що у інтервалі концентрацій Ni менших 30 % мас. у сплавах (Co-Ni) відбувається утворення твердого розчину на базі кристалічної решітки ГЦК-Co. Збільшення концентрації Ni приводить до того, що відбуваються процеси, пов'язані з утворенням твердого розчину (Ni-Co).

## ВИСНОВКИ

Висновки до даної роботи можна сформулювати наступним чином.

1 Фазовий склад плівок Cu, Ni і Co з тонким металевим покриттям  $d \leq 1-2$  нм після термовідпалювання від 550 до 650 К відповідає фазовому складу одношарових плівок з близькими в межах точності визначення параметрами решітки.

2 Дифузія атомів покриття із металів у базисну плівку відбувається вже на стадії конденсації; при термовідпалюванні цей процес

поглиблюється і в більшості випадків концентрація атомів покриття на поверхні плівки зменшується.

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

Робота виконана при частковому фінансуванні в рамках держбюджетної теми № 0106U001942 (2006-2008) Міністерства освіти і науки України.

## SUMMARY

### DIFFUSIVE PROCESSES AND PHASE COMPOSITION OF FILMS ON THE BASIS OF Cu, Ni AND Co WITH THIN OVERLAYER

*T.P. Hovorun, S.I. Protsenko, I.O. Shpetnyi, A.N. Chornous, A.I. Saltykova\**

*Sumy State University, Sumy, R.-Korsakov street, 2, 40007*

*\*Sumy State Pedagogical University, Romens'ka str., 87, Sumy, 40002*

*In work complex research of diffusive processes, phase composition and crystalline structure of the Cu and Co films thin overlayer with Ni or SiO<sub>2</sub> and the Ni films is conducted with thin overlayer with Cu or SiO<sub>2</sub>. It is shown that the presence of overlayer from metals and dioxide of silicon does not influence on phase composition of base films, although the processes of mutual diffusion of atoms of films and overlayer take place.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hisashi Nakai, Kazuyoshi Fudaba, Kojiro Shinzawa and others. Electrical property on copper thin film with chromium under-layer // *Thin Solid Films.*– 1998.– № 317.– P. 202–205.
2. Овчаренко Ю.М., Опанасюк Н.М., Проценко І.Ю. та ін. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірного ефектів // *УФЖ.*– 1997.– Т.42, № 7.– С. 826–830.
3. Проценко І.Ю., Шовкопляс О.В., Овчаренко Ю.М. та ін. Електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок Cr, Cu, Ni та Ti // *ЖФД.*– 1998.– Т.2, № 1.– С. 105–108.
4. Проценко І.Ю., Овчаренко Ю.М., Черноус А.М. та ін. Вплив дифузійних процесів на електрофізичні властивості металевих плівок з покриттям // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.* – 2002. – № 5,6. – С. 260–285.
5. Ching-Ling Hsu, Melullen E.F., Tobin R.G. Unusual adsorption kinetics of formic acid on Cu (100) studied by dc resistance and nonresonant infrared reflectance changes// *Surface Science.*-2003.-№542.-P. 120-128.
6. Панченко О.А., Сологуб С.В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах // *ФХТТ.*– 2003.– Т.1, № 4.– С. 7–42.
7. Проценко І.Е., Черноус А.Н., Хворост В.А. Фазообразование, диффузионные процессы и электрофизические свойства многослойных металлических пленочных структур // *Тонкие пленки в оптике и электронике.*– Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002.– С. 6–22.
8. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Шпетний І.О. Дифузійні процеси у двошарових металевих плівках // *Вісник Львівського університету. Серія Фізична.*– 2003.– Вип. 36.– С. 116–122.
9. Говорун Т.П., Степаненко А.О., Черноус А.М. Електрофізичні властивості плівок міді з тонким покриттям із нікелю // *ФХТТ.*– 2004.– Т.5, № 2.– С. 280–285.
10. Hovorun T., Chornous A. Thin overlayer influence on electrophysical properties of nickel films // *Crystal Research and Technology.*– 2006.– V.41, № 5.– P. 458–463.
11. Говорун Т.П., Дехтярук Л.В., Черноус А.М. Електрофізичні властивості нанокристалічних плівок кобальту із покриттям Ni або SiO<sub>2</sub> // *Металофиз. новейшие технол.* – 2007.– Т.29, № 11.– С. 1479–1493.
12. Белоус Е.А., Говорун Т.П., Черноус А.Н. Расчет параметров электропереноса в пленках металлов с тонким покрытием // *Тонкие пленки в оптике, нанофотонике и наноэлектронике* - Харьков: ННЦ ХФТИ, 2007.- С. 72-77.

13. Физико-химические свойства элементов: Справочник /Под ред. Г.В. Самсонова.- Киев: Наук. думка, 1965. - 807 с.
14. D. Schummacher, D. Stark. The influence of deposition temperature on the electrical resistance of thin Cu films // Surface science. - 1987.- V.189, №1-3. - P. 1103-1110.
15. Проценко І.Ю., Чоноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів – Суми: СумДУ, 2007. – 264 с.
16. Исаков М.Г., Карпельев В.А. Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред// ФТТ. – 2001.- Т.43, Вып.3 – С.563-568.
17. Волошко С.М., Макеева І.Н., Сидоренко С.І. Низкотемпературная взаимная диффузия в тонкопленочной системе Cu-Ni-Au // Металлофиз. новейшие технол. - 1993.- Т.15, №8. - С. 61-70.
18. І.М. Пазуха, С.І. Проценко, І.Ю. Проценко та ін. Дифузійні процеси та інтерфейсне розсіювання електронів в багатшарових металевих плівках (огляд) // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.- 2006. - № 9(93).- С.7-37.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.2. / Под. ред. Н.П.Лякишева.– Москва: Машиностроение, 1997.–1023 с.
20. Шпетний І.О.Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co і Ni при фазоутворенні та взаємній дифузії: Автореф. дис.... к.ф.-м.наук: 01.04.07/СумДУ.- Суми, 2004.- 18 с.
21. Сидоренко С.Н., Макогон Ю.Н., Павлова Е.П.и др. Исследование твердофазных реакций в пленочной системе Ti(200нм)/Cu(20нм)/Ti(10нм)/SiO<sub>2</sub>(370нм) на кремнии // Сборник материалов 15 международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2003. – С.124–126.
22. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. - Москва: Машиностроение, 1991. - 448 с.
23. Васильев М.А., Прокопенко Г.И., Ткачук А.А. Определение параметров диффузии Ti в Al: тонкопленочная система Ti/Al // Металлофиз. новейшие технол. – 2002. – Т.24, №1. – С. 53 – 60.
24. Миронов Д.В., Покоев А.В., Мазанко А.Ф. Диффузия <sup>63</sup>Ni в поликристаллическом Co // Металлофиз. новейшие технол. – 1998. – Т. 20, № 5. – С. 41 – 44.
25. Миронов Д.Н., Покоев А.В., Мазанко А.Ф. Зернограничная диффузия <sup>63</sup>Ni в поликристаллическом Co // Металлофиз. новейшие технол. – 1998. – Т. 20, № 7. – С. 18 – 21.
26. В.В. Бібик, Гричановська Т.М., Маршалек М. та ін. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів // Металлофиз. новейшие технол.- 2006. - Т. 28, № 6. – С.707-715.
27. Хурсенко С.М. Структура, електро- та магніто резистивні властивості тонких плівок мідно-нікелевих сплавів : Автореф. дис.... канд. физ.- мат. наук : 01.04.07 / СумДУ. – Суми, 2007.- 23 с.
28. Дивинский С.В., Захаров С.М., Шматько О.А. Зернограничная диффузия и сегрегация в спеченных нанокристаллических материалах с иерархической структурой // Успехи физ. мет. - 2006. -Т.7,№1. - С.1 - 39.
29. Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer chromium-copper-nickel-gold thin films /M.I. Danylenko, M.Watanabe, C.Li et al. // Thin Solid Films. - 2003. - V.444. – P.75 – 84.
30. Авдеев В.М., Васильев М.А., Погорелов Е.А. Особенности оже-исследований ультратонких периодических металлических пленочных структур //Металлофиз. новейшие технол. – 2006.-Т.28, №2.- С.193-200.
31. Проценко І.Ю., Шовкопляс О.В., Овчаренко Ю.М., та ін. Електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок Cr, Cu, Ni та Ti // ЖФД.– 1998.– Т.2, № 1.– С. 105–108.
32. Білоус О.А., Токмань В.В., Черноус А.М. Вплив товщини конденсатів Ni,Cu та Mo на структурні характеристики // Тонкие пленки в электронике. –Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001.– С. 177–181.
33. Опанасюк Н.М. Розмірно-кінетичні явища в тонких плівках хрому, міді та кобальту з низькою концентрацією дефектів кристалічної будови: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / СумДУ. – Суми, 1999.-20 с.
34. Білоус О.А. Внутрішній розмірний ефект в електрофізичних властивостях металевих матеріалів з різним ступенем дисперсності: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / СумДУ. – Суми, 2001.-17 с.
35. Ласюченко О.Б. Эффект тензочувливості у плівкових конденсатах на основі Cu, Cr і Sc: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук:01.04.07 / СумДУ. – Суми, 2001. – 19 с.
36. Соломаха В.А., Степаненко А.О., Черноус А.М. Електрофізичні властивості плівок міді в умовах хімічної взаємодії з газами залишкової атмосфери // ФХТТ.-2004.- Т5, №3.- С.455-460.
37. Кришталь О.П. Зміна параметра ґратки в острівцевих вакуумних еонденсатах: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук:01.04.07/ХНУ.-Харків, 2000.- 13 с.
38. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложения. – М.: Металлургия, 1970.– 107 с.
39. Исследование фазовых превращений в тонких пленках кобальта / И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамоны и др. // Металлы. – 1985. – №2. – С. 171–174.
40. Гавриленко И.С., Грищенко О.П., Лободюк В.А. Зависимость параметров решетки и вероятность дефектов упаковки от концентрации Ni в сплавах Co-Ni // Металлофиз.

новейшие технол. – 2001. – Т. 23, № 5. – С. 681 – 689.

41. Фазоутворення та структурні зміни в двошарових плівкових системах Ti/Co і Ni/(Ti, V, Co, Cr) у процесі ізохронного відпалу / І.Ю. Проценко, В.В. Токмань, А.М. Черноус, І.О. Шпетний // Металлофиз. новейшие технол. – 2003. – Т.25, №3. – С.319-331.

**Говорун Т.П.**, зав. лабораторіями кафедри прикладної фізики;

**Проценко С.І.**, кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри прикладної фізики;

**Шпетний І.О.**, кандидат фіз.-мат. наук, старший викладач ;

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

**Салтикова А.І.**, кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики

*Надійшла до редакції 4 червня 2008 р.*