

Електрофізичні властивості нанокристалічних плівок платини

К.В. Тищенко, І.М. Пазуха, Т.М. Шабельник, І.Ю. Проценко*

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

(Одержано 08.02.2013; у відредагованій формі – 19.03.2013; опубліковано online 28.03.2013)

Представлені експериментальні результати дослідження структурно-фазового стану, терморезистивних властивостей (питомий опір, термічний коефіцієнт опору (ТКО)) в інтервалі температур $\Delta T_s = 300\text{-}630\text{ K}$ та тензорезистивних властивостей в інтервалах деформацій $\Delta \varepsilon_{11} = (0\text{-}1)\%$ і $\Delta \varepsilon_{12} = (0\text{-}2)\%$. Показано, що тонкі плівки Pt мають ГЦК-ґратку із середнім параметром $\bar{a} = 0,390\text{ nm}$ і характеризуються відносно високим значенням питомого опору ($\rho \sim 10^{-7}\text{ Om m}$), відносно малим значенням ТКО ($\beta \sim 10^{-4}\text{ K}^{-1}$), широким інтервалом пружної деформації (більше 1%). Проведено розрахунок деформаційного коефіцієнту середньої довжини вільного пробігу (λ_0) електронів $\eta_{\lambda 01} \cong 9$ і зміна середньої довжини вільного пробігу $\Delta \lambda_0 \cong -2\text{ nm}$.

Ключові слова: Тонкі плівки Pt, Структурно-фазовий стан, Термічний коефіцієнт опору, Коефіцієнт тензочутливості, Параметри електроперенесення.

PACS numbers: 68.60Dv, 62.60F, 72.10. – d

1. ВСТУП

Нанорозмірні плівкові матеріали завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям у порівнянні з масивними матеріалами знайшли широке практичне використання при виготовленні різноманітних пристроїв.

Метою даної роботи було вивчення структурно-фазового стану та електрофізичних властивостей тонких плівок платини.

2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки Pt отримувалися методом терморезистивного випарування у вакуумі $\sim 10^{-4}\text{ Pa}$ (установка ВУП-5М) при температурі підкладки $T_n = 300\text{ K}$. З метою дослідження терморезистивних властивостей тонкоплівкові зразки відпалювалися протягом двох циклів «нагрівання-охолодження» в інтервалі температур $\Delta T_s = 300\text{-}630\text{ K}$. Тензорезистивні властивості досліджувалися протягом семи деформаційних циклів «навантаження – зняття навантаження» в інтервалах деформацій $\Delta \varepsilon_{11} = (0\text{-}1)\%$ і $\Delta \varepsilon_{12} = (0\text{-}2)\%$ за методикою, описаною в роботі [1].

Термічний коефіцієнт опору (ТКО) визначався за співвідношенням $\beta = (1/\rho_n)(\Delta\rho/\Delta T)$, де ρ_n – початкове значення питомого опору, $\Delta T = 5\text{ K}$. Середнє значення коефіцієнту тензочутливості і миттєвий коефіцієнти тензочутливості (КТ) визначалися за співвідношеннями $\gamma_l = (1/R_n)(\Delta R/\Delta \varepsilon_l)$ та $\gamma_{lm} = (1/R_i)(dR_i/d\varepsilon_{li})$ відповідно, де R_n – початковий електричний опір при поздовжній деформації; R_i та dR_i – опір плівки на початку інтервалу $d\varepsilon_{li}$ та його зміна при збільшенні поздовжньої деформації на $d\varepsilon_{li}$. Величина γ_l розраховувалася як кутовий коефіцієнт залежності $\Delta R/R_n$ від ε_l , а γ_{lm} – шляхом графічного диференціювання даної залежності. Середнє значення КТ також розраховувалося шляхом усереднення залежності $\bar{\gamma}_l$ розраховувалося на основі залежності γ_{lm} від ε_l по всьому інтервалу деформації ($\bar{\gamma}_l$), що дає більш точне значення у порівнянні із γ_l , оскільки деформаційна залежність не завжди має лінійний характер.

Електроннографічні та структурні дослідження проводилися із використанням приладу з високою розрізняювальною здатністю ПЕМ-125К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структурно-фазовий стан

На рис. 1 представлені типові дифракційні картини та мікронімки кристалічної структури для плівок Pt до і після термовідпалювання до $T_s = 630\text{ K}$ на прикладі зразка Pt(30)/П (де П – підкладка; у дужках вказана товщина в нм). Результати розрахунку електроннограм наведені у Табл. 1.

Плівки Pt після конденсації мають нанокристалічну структуру з середнім розміром зерна L в межах від 2 до 4 нм (Рис. 1а). Фазовий склад відповідає ГЦК ґратці з середнім параметром \bar{a} (Pt) = 0,390 нм. (Рис. 1а, Табл. 1). Термовідпалювання не призводить до суттєвих змін в кристалічній структурі та фазовому складі зразка Pt(40)/П. Структура залишається

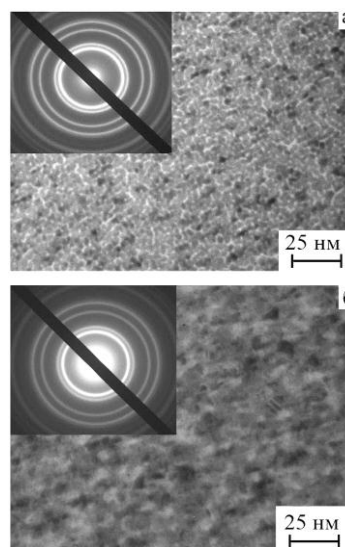


Рис. 1 – Дифракційні картини та кристалічна структура плівки Pt(30)/П у свіжосконденсовану стані (а) та після термовідпалювання до $T_s = 630\text{ K}$ (б)

* protsenko@aph.sumdu.edu.ua

Таблиця 1 – Фазовий стан плівки Pt(30)/П після конденсації та відпалювання до $T_0 = 630$ К

№	I, в.о.	Невідпал.		630 К		hkl	d_0 , нм [2]
		d , нм	a , нм	d , нм	a , нм		
1	ДС	0,226	0,391	0,226	0,391	111	0,225
2	С	0,195	0,390	0,195	0,390	200	0,195
3	ср	0,138	0,390	0,138	0,390	220	0,138
4	ср	0,117	0,388	0,118	0,391	311	0,117
5	сл	0,112	0,388	0,113	0,391	222	0,112
		$\bar{a} = 0,390$ нм		$\bar{a} = 0,391$ нм		$a_0 = 0,392$ нм [2]	

ДС – дуже сильна, С – сильна, ср – середня, сл – слабка

нанокристалічною (середній розмір зерна складає $L = 7-10$ нм) і відбувається незначне зростання параметра ґратки (Табл. 1). Аналіз мікроструктури плівок Pt в інтервалі товщин $d = 5-80$ нм до та після термовідпалювання показав, що збільшення товщини зразка суттєво не впливає на середній розмір кристалітів (Рис. 2).

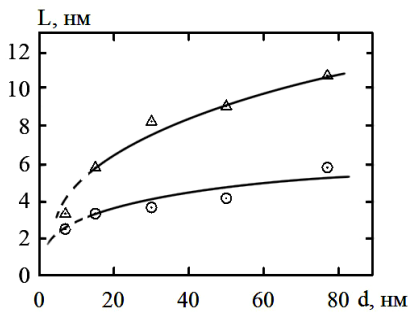


Рис. 2 – Залежність середнього розміру кристалітів від товщини для плівок Pt після конденсації (о) та після відпалювання (Δ) до $T_0 = 630$ К

Величина L змінюється в межах від 2 до 5 нм для зразків після конденсації та від 3 до 11 нм після термовідпалювання.

3.2 Терморезистивні властивості

Температурні залежності питомого опору та ТКО для плівок Pt для двох термостабілізаційних циклів «нагрівання-охолодження» (Рис. 3) мають типовий характер для металевих плівок. На першому циклі нагрівання відбувається заліковування дефектів кристалічної будови типу «вакансія – інорідний атом» або «дефект пакування», на другому циклі – лінійне зростання питомого опору при збільшенні температури. Крім того, плівки характеризуються відносно високим значенням питомого опору ($\rho \sim 10^{-7}$ Ом·м) і відносно малим значенням ТКО ($\beta \sim 10^{-4}$ К⁻¹). Такий результат узгоджується з даними робіт [3, 4].

Проведені експериментальні дослідження терморезистивних властивостей плівок Pt дозволили отримати розмірні залежності питомого опору та ТКО (Рис. 4). Асимптотичні значення ρ_∞ , β_∞ , отримані при екстраполяції товщини на нескінченність ($d \rightarrow \infty$), дорівнюють $5,7 \cdot 10^{-7}$ Ом·м та $4,5 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ відповідно.

Для обробки експериментальних результатів були використана лінеаризована модель Тельє, Тоссе, Пішар (ТТП) [5] для термічного коефіцієнту опору β , основне співвідношення якої можна подати у такому вигляді

$$\beta d \cong \beta_\infty d - \beta_\infty \lambda_0 (1 - p) H(\alpha) \quad (3.1)$$

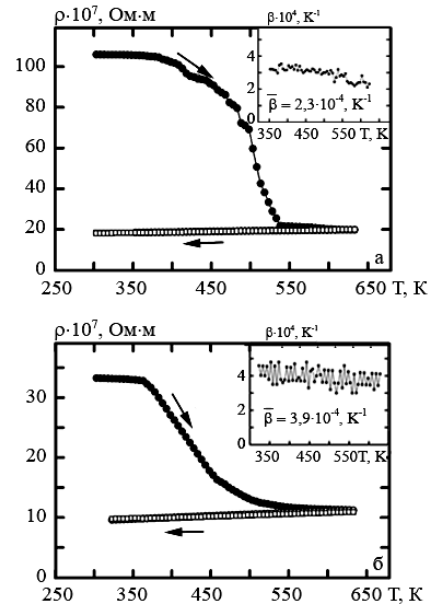


Рис. 3 – Температурна залежність питомого опору та ТКО (на вставках) для двох термостабілізаційних циклів для зразків Pt(15)/П (а) та Pt(50)/П (б)

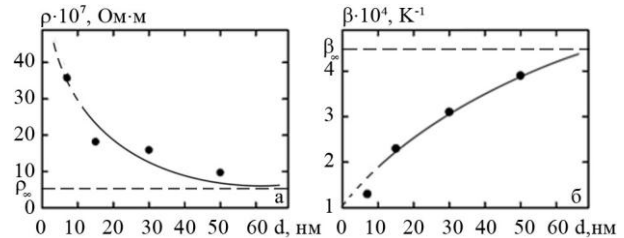


Рис. 4 – Розмірні залежності питомого опору (а) та ТКО (б) для плівок Pt

де β_∞ – ТКО плівки при $d \rightarrow \infty$, або масивного зразка з таким же типом дефектів та їх концентрацією, як і у плівці; λ_0 – середня довжина вільного пробігу електронів (СДВП); p – коефіцієнт дзеркальності $H(\alpha)$ – відома, протабульована функція [6]; $\alpha = (\lambda_0/L)[R/(1-R)]$ – параметр зерномежевого розсіювання; R – коефіцієнт відбиття від МЗ.

З цієї метою експериментальні залежності ТКО від товщини перебудовуються в координатах βd від d (Рис. 5). Це дало можливість у дифузному наближенні (тобто, $p = 0$) отримати величину СДВП $\lambda_0 \cong 22,7$ нм, що добре узгоджується із даними роботи [4], в якій автори приводять величину $\lambda_0 = 23$ нм при 300 К, а також здійснити оцінку величини коефіцієнта зерномежевого розсіювання електронів, який у дослідженому інтервалі товщин дорівнює $R \cong 0,4-0,6$.

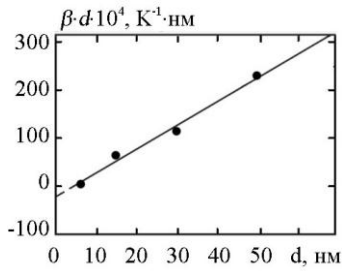


Рис. 5 – Залежність βd від d

Відносно велике значення R пов'язане з тією обставиною (вона також відмічалась у роботі [4]), що електрофізичні властивості (питомий опір і ТКО) плівок Pt визначаються головним чином зерномежевним розсіюванням електронів. Відзначимо також, що розрахункова розмірна залежність для ТКО [4] добре узгоджується з експериментальними даними при $R = 0,57$, що до великої міри відповідає нашим розрахункам. Але, поряд з цим, необхідно акцентувати увагу на тій обставині, що моделі (3.1) не зовсім задовольняє у нашому випадку структурний стан плівок, а саме не виконується основна умова $L \geq d$ (Рис. 2). Як отримано нами (підрозділ 3.3), не виконання цієї умови ще в більшій мірі спричиняє невід-

повідність експериментальних результатів теоретичній лінеаризованій моделі ТП для коефіцієнта тензочутливості.

3.3 Тензорезистивні властивості

Рис. 5 ілюструє типові деформаційні залежності R , $\Delta R / R$ та γ_l від ϵ_l для двох інтервалів деформації. Добре відомо (див., наприклад, [1]), що величина γ_l залежить від номеру деформаційного циклу, а починаючи з V-VII циклів виходить на насичення. У зв'язку з цим був проведений порівняльний аналіз залежностей γ_l від ϵ_l для I, V і VII циклів. Як видно з Рис. 6 перший деформаційний цикл відрізняється від подальших внаслідок протікання різних рекристалізаційних процесів. При наступних циклах відбувається стабілізація тензорезистивних властивостей. Знаємо, що тонкі плівки Pt характеризуються відносно широким інтервалом пружної або квазіпружної деформації. Так, згідно даних робіт [7, 8], величина деформація переходу від пружної до пластичної (квазіпружної) деформації відбувається при $\epsilon_{пер} \cong 1\%$ (якщо $d < 40$ нм [7]) або $\epsilon_{пер} \cong 0,60\%$ (при $d = 185$ нм [8]). Про це свідчить лінійний характер залежностей R і $\Delta R / R$ від ϵ_l для II-VII циклів.

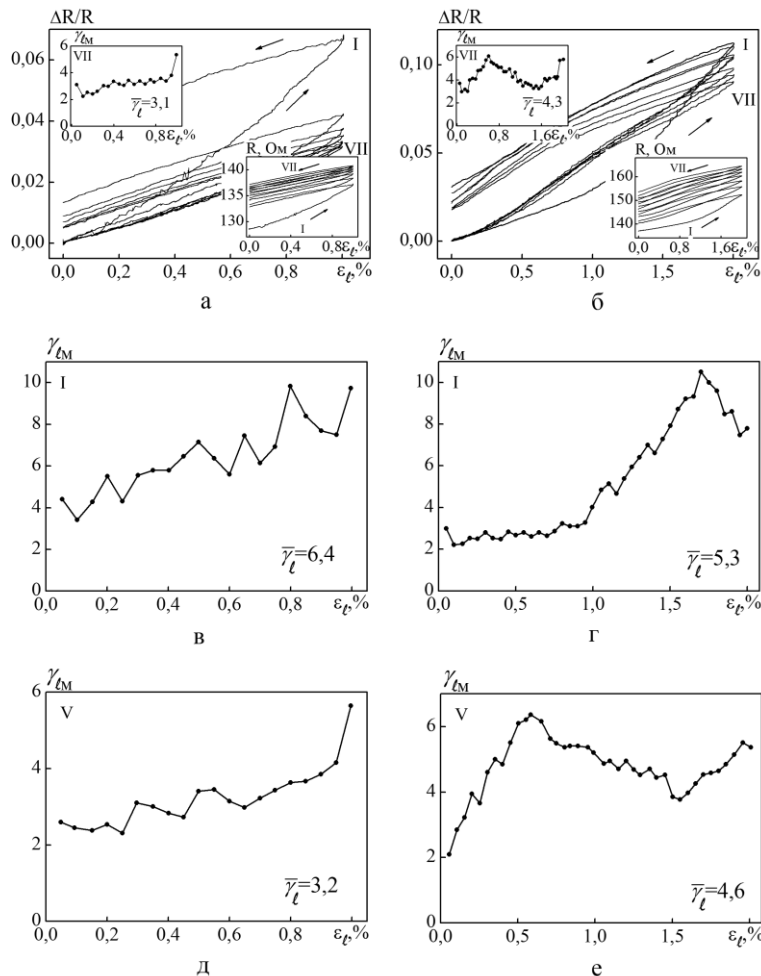


Рис. 6 – Залежність $\Delta R / R$, γ_{lm} і R від ϵ_l (а, б) та залежність γ_{lm} від ϵ_l для I деформаційного циклу (в, г) для плівки Pt(20)/Pi для двох інтервалів деформації: $\Delta\epsilon_1 = (0-1)\%$ (а, в), $\Delta\epsilon_2 = (0-2)\%$ (б, г). Римськими цифрами позначені номери деформаційних циклів

На Рис. 7а наведена експериментальна розмірна залежність коефіцієнта тензочутливості, асимптотичне значення якої становить $\gamma_{\infty} = 1,26$.

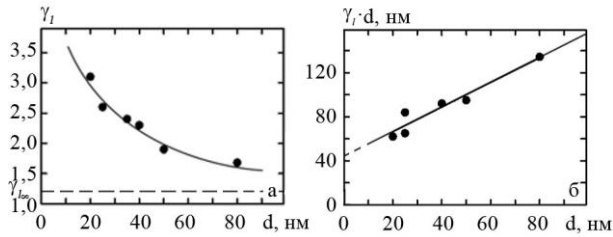


Рис. 7 – Розмірна залежність коефіцієнта тензочутливості (а) і залежність $\gamma_l d$ від d (б)

Нами була здійснена спроба розрахувати, по аналогії з моделлю (3.1), параметри електроперенесення в рамках лінеаризованої моделі ТТП [9] для КТ з використанням експериментальних даних про середній розмір зерна та значення отриманої середньої довжини вільного пробігу:

$$\gamma_l d = (\eta_{\lambda_{0l}} + 1) f(\alpha) d - (1 - p) \lambda_0 \times \times [(\eta_{\lambda_{0l}} + 1) f(\alpha) H(\alpha) - (1 - \mu') U(\alpha)], \quad (3.2)$$

де $\eta_l = -\lambda_0^{-1} (d\lambda_0 / d\epsilon_l)$ – деформаційний коефіцієнт СДВП; $f(\alpha) \equiv \rho_0 / \rho_\infty$ або β_∞ / β_0 – функція зерномежевого розсіювання (індексом нуль позначені відповідні величини питомого опору або ТКО для масивних монокристалів або крупно дисперсних полікристалів); $U(\alpha)$ – протабульована функція; $\mu' = \mu_f (1 - \mu_s) / (1 - \mu_f)$ – зведений коефіцієнт Пуассона для плівки.

Якщо перебудувати експериментальну залежність (Рис. 7б) у відповідності до співвідношень (3.2) в координатах $\gamma_l d$ від d (Рис. 8), то за тангенсом кута нахилу цієї залежності і величинами $f(\alpha) = 0,15$, $\lambda_0 \cong 22,7$ нм можна отримати, що $(\eta_{\lambda_{0l}} + 1) f(\alpha) \cong 1,58$,

а, значить, і $\eta_{\lambda_{0l}} \cong 9$. За величиною $\eta_{\lambda_{0l}}$ була розрахована зміна СДВП при деформації $\Delta\lambda_0 \cong -2$ нм.

Раніше відмічалась деяка неадекватність структурного стану плівкових зразків і моделі (3.2), що проявляється в некоректному врахуванні поверхневого розсіювання електронів, оскільки розрахована величина коефіцієнта дзеркальності $p > 1$, що не має фізичного змісту в рамках теоретичної моделі (3.2).

Робота виконана в рамках держбюджетної теми № 112U001381 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (2012-2014 рр.)

Электрофизические свойства нанокристаллических пленок платины

К.В. Тищенко, И.М. Пазуха, Т.М. Шабельник, И.Е. Проценко

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Представлены экспериментальные результаты исследования структурно-фазового состояния, терморезистивных свойств (удельное сопротивление, термический коэффициент сопротивления (ТКС)) в интервале температур $\Delta T_s = 300-630$ К и тензорезистивных свойств в интервалах деформаций $\Delta \epsilon_1 = (0-1) \%$, $\Delta \epsilon_2 = (0-2) \%$. Показано, что тонкие пленки Pt имеют ГЦК-решетку со средним параметром $\bar{a} = 0,390$ нм и характеризуются относительно высоким значением удельного сопротивления ($\rho \sim 10^{-7}$ Ом·м), относительно малым значением ТКО ($\beta \sim 10^{-4}$ К $^{-1}$), широким интервалом упругой деформации (больше 1 %). Проведен расчет деформационного коэффициента средней длины свободного пробега (λ_0) электронов $\eta_{\lambda_{0l}} \cong 9$ и изменение средней длины свободного пробега при деформации $\Delta\lambda_0 \cong -2$ нм.

Ключевые слова: Тонкие пленки Pt, Структурно-фазовое состояние, Термический коэффициент сопротивления, Коэффициент тензочувствительности, Параметры электропереноса.

Electrophysical Properties of Nanocrystalline Platinum Thin Films

K.V. Tyschenko, I.M. Pazukha, T.M. Shabelnyk, I.Yu. Protsenko

Sumy State University, 2, Rymsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The results of research structural and phase state, termoresistive properties (resistivity, temperature coefficient of resistance (TCR)) in the range of temperature $\Delta T_s = 300-630$ K and tensoresistive properties (gauge factor) in the range of deformation $\Delta \epsilon_1 = (0-1) \%$, $\Delta \epsilon_2 = (0-2) \%$ were presented. Thin films Pt have fcc structure with lattice parameter $\bar{a} = 0,390$ nm after condensation and annealing. The temperature dependences characterized by relatively large value of resistivity ($\rho \sim 10^{-7}$ Ohm·m) and relatively small value of TCR ($\beta \sim 10^{-4}$ K $^{-1}$) respectively. Strain properties characterized by a wide interval of elastic deformation (more than 1 %). The deformation coefficient of electron mean free path (λ_0) $\eta_{\lambda_{0l}} \cong 9$ and changing electron mean free path $\Delta\lambda_0 \cong -2$ nm were calculated.

Keywords: Thin film Pt, Structure and phase state, Temperature coefficient of resistance, Strain coefficient, Parameters of electron scattering.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. К.В. Тищенко, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко, *Металлофиз. новейшие технол.* **33** №8, 1351 (2011) (K.V. Tyschenko, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **33**, 1351 (2011)).
2. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электрографический анализ металлов* (Москва: ГНТИ: 1963).
3. Xiaoming Fang, Tingli Maa, Guoqing Guana, Morito Akiyama, Eiichi Abea, *J. Photoch. Photobio. A* **164**, 179 (2004).
4. Q.G. Zhang, X. Zhang, B.Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 114102 (2006).
5. A.J. Tosser, C.R. Tellier, C.R. Pichard, *J. Mater. Sci.* **16**, 944 (1981).
6. И.Е. Проценко, *Известия вузов. Физика* №6, 42 (1988).
7. И.П. Бурьк, Д.В. Великодний, Л.В. Однодворец, И.Е. Проценко, Е.П. Ткач, *ЖТФ*, **81** №2, 75 (2011). (I.P. Buryk, D.V. Velykodnyi, L.V. Odnodvoretz, I.E. Protsenko, E.P. Tkach, *Tech. Phys.* **56**, 232 (2011).)
8. J.A. Shron, P.-C. Su, F.B. Prinz, *Scripta Materialia* **64**, 25 (2011).
9. C.R. Pichard, C.R. Tellier, *Rev. Phys. Appl.* **14**, 8 743 (1979).