

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Овчаренко Юрій Михайлович**

**УДК 539.292.539.2**

**СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК З НАПІВПРОВІДНИКОВИМ  
ПОКРИТТЯМ В УМОВАХ ХІМІЧНОЇ ТА  
ДИФУЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ АТОМІВ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Суми-1999

Дисертацію є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті,  
Міністерство освіти України.

**Науковий керівник -** доктор фізико-математичних наук, професор  
*Проценко Іван Юхимович*, Сумський державний університет, завідувач кафедри прикладної фізики.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор  
*Панчеха Петро Олексійович*, Харківський державний політехнічний університет, професор кафедри фізичного матеріалознавства для електроніки та геліотехніки;

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник *Колот Володимир Якович*, Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру, Харківський фізико-технічний інститут, начальник відділу.

**Провідна установа -** Харківський державний університет.

Захист відбудеться “23” вересня 1999 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 244007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, ауд. 216, корп. ЕТ.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий “20” серпня 1999 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

О.А. Борисенко

## **ВСТУП**

Дослідження електрофізичних властивостей і кристалічної будови тонких плівок металів, напівпровідників, сплавів та ін. дозволяють вивчати явища (розмірні ефекти), які виражені дуже слабо в масивних зразках і представляють інтерес не тільки для подальшого розвитку мікроелектроніки та багатьох галузей науки і техніки (оптики, космічної та атомної промисловості, НВЧ техніки та ін.), але й для більш глибокого розуміння фундаментальних питань фізики твердого тіла.

Останнім часом ведуться дослідження багатошарових плівкових структур на основі металів та напівпровідників, де виявляють себе особливості, пов'язані з розсіюванням носіїв електричного струму на межах розділу шарів, із зміною знака температурного коефіцієнта опору (ТКО) у багатошарових плівках, компоненти яких відрізняються знаком ТКО та ін.

Менш вивченими, але досить цікавими є питання про фізичні властивості металевих плівок з напівпровідниковим або металевим покриттям у декілька моношарів. Інтерес до цих об'єктів викликаний цілим рядом факторів:

- можливістю модифікації властивостей поверхні базової плівки шляхом нанесення покриття;
- утворенням поверхневих сплавів та хімічних сполук атомами покриття та базової плівки з відмінними, ніж у масивних зразках, властивостями;
- пасивацією поверхні базової плівки;
- можливою зміною параметрів електропереносу (коєфіцієнта дзеркальності поверхні плівки ( $r$ ), коефіцієнтів проходження ( $R$ ) та розсіювання ( $R$ ) носіїв електричного струму на межі кристалітів) після нанесення покриття та відпалювання.

Домінуючий вплив на характер електрофізичних властивостей вакуумних конденсатів мають дифузійні процеси (сукупність явищ, пов'язаних з дифузією атомів покриття, газів залишкової атмосфери по межах зерен, поверхні та в об'єм решітки зразка) та хімічна взаємодія з чужорідними атомами під час конденсації та термообробки.

Дослідження процесів взаємодії атомів металу і газів під дією пучка електронів дозволяють зробити оцінку частки непружно розсіяних (НР) електронів та змоделювати можливі процеси на поверхні плівки при термообробці. Усе це і зумовило вибір теми та постановку задач даної роботи.

**Актуальність теми.** Результати експериментальних досліджень вказують на те, що, змінюючи умови конденсації (ступінь і склад вакууму, швидкість конденсації, температуру підкладки), можна змінювати фазовий і хімічний склад, фізичні та структурні властивості напилюваних плівок. Так, у серії робіт В.С. Когана із співробітниками [див., наприклад, 1] протягом останніх років вивчалась взаємодія вакуумних конденсатів з газовим середовищем. Також відомі роботи з дослідження впливу поверхні підкладки, лазерного опромінення та реакцій в інтерфейсі бінарних систем на властивості плівок. Проводились і дослідження фазових та хімічних перетворень у плівках, здійснених безпосередньо в колоні електронного мікроскопа під дією пучка електронів.

Огляд вже існуючих робіт з цієї тематики вказує на те, що деякі аспекти цих проблем повністю не з'ясовані. Так, на час постановки задачі даної роботи не були вивчені питання про зміну параметрів електропереносу  $p$ ,  $\tau$ ,  $R$  та  $\lambda_g$  ( $\lambda_g$  - середня довжина вільного пробігу (СДВП) носіїв електричного струму в плівці), коефіцієнта поздовжньої тензочутливості (КТ)  $g_t$  тонких металевих конденсатів після нанесення напівпровідникового або металевого покриття, про можливість реалізації екситонного механізму провідності [2] в системах типу НП/Ме/П (НП - напівпровідник, Ме - метал, П - підкладка) та ін.

Відомі експериментальні дані не дозволили дати узагальнених висновків про взаємодію вакуумних конденсатів з газами залишкової атмосфери, з одного боку, та про дифузійні процеси, хімічні і структурні перетворення - з іншого. Результати з електрофізичних властивостей не завжди могли бути правильно інтерпретовані через відсутність інформації про структуру та фазовий склад плівок.

У зв'язку з реальною можливістю зміни параметрів електропереносу, коефіцієнта тензочутливості плівок шляхом нанесення покриття відкриваються перспективи не тільки для практичного використання цих явищ, а і в плані фундаментальних досліджень, оскільки такі системи є об'єктами з новими, притаманними тільки їм властивостями відмінними від властивостей чистих зразків. Із вищезазначеного випливає доцільність проведення експериментальних досліджень у цій області та актуальність теми даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота була виконана відповідно до плану наукових досліджень кафедри прикладної фізики фізико-технічного факультету Сумського державного університету в рамках бюджетної науково-дослідної теми №68.01.01.97-99.

**Мета і задачі дослідження** полягають у вивченні електрофізичних властивостей металевих плівок Cr, Ni, V, Sc, Cu та хімічних перетворень у них в умовах хімічної та дифузійної взаємодії з молекулами залишкової атмосфери безпосередньо в процесі конденсації і термообробки; з атома-

ми напівпровідникового (Ge, Si) покриття або верхнього шару. При цьому були поставлені такі задачі:

- методом мас-спектрометрії вивчити взаємодію атомарних пучків та свіжосконденсованих плівок цих матеріалів із залишковою атмосферою і зробити висновки про утворення можливих хімічних сполук та твердих розчинів у плівкових зразках;
- методом ВІМС дослідити елементний склад та дифузійні процеси у плівкових системах (Ge, Si)/(Cr, Ni, Cu)/П;
- дослідити фазові та хімічні перетворення в одношарових плівках та плівкових системах (a-Ge, к-Ge)/(Cr, Ni, Cu)/П, (a-Si, к-Si)/(Cr, Ni, Cu)/П (а - аморфний, к - кристалічний) у процесі термообробки та бомбардування електронами;
- методом електроопору встановити зміну ТКО та коефіцієнтів  $p$ ,  $R$  і  $r$  для плівок металів після нанесення покриття та відпалювання системи.
- дослідити зміну коефіцієнта тензочутливості плівок Cr та Ni внаслідок нанесення покриття Ge.

Відповідно до поставленої мети використовувались такі методи дослідження:

- вакуумна конденсація з мас-спектрометричним контролем складу залишкової атмосфери у процесі конденсації і термообробки плівок;
- метод електроопору;
- вторинна іонна мас-спектрометрія (BIMC);
- електронна мікроскопія, електронографія (ЕГ);

Вибір об'єктами дослідження плівок і плівкових систем на основі металів Cr, Ni, V, Sc, Cu та напівпровідників Ge і Si був зумовлений тим, що:

- недостатньо були вивчені процеси взаємодії атомних пучків Cr, Cu, V, Ge, Si з молекулами залишкової атмосфери в процесі конденсації, термо- та електронної обробки плівок;
- практично були відсутні результати дослідження процесів взаємної дифузії в системах (Ge, Si)/(Ni, Cu)/П;
- на момент постановки задачі даної роботи не були вивчені ефекти, пов'язані з модифікацією електрофізичних властивостей (ТКО, тензочутливість) тонких полікристалічних металевих плівок Ni, Cr та Cu шляхом нанесення покриття Ge або Si товщиною в декілька моношарів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі вперше:

- проведено систематичні дослідження фазового складу, електропровідності тонких металевих плівок Cr, Ni, Cu в умовах їх дифузійної та хімічної взаємодії з атомами покриття (Ge, Si) та залишковою атмосферою у процесі конденсації та термообробки у вакуумній камері або під дією пучка електронів у колоні електронного мікроскопа;

- на основі експериментальних даних з окислення плівок Sc, Y, Cr, V до складу  $\text{Me}_2\text{O}_3$  зроблена оцінка частки НР електронів  $\frac{N_{\text{НР}}}{N}$  при взаємодії з плівкою, кількості непружно розсіяних електронів за одиницю часу на одиниці площини зразка К, гальмівної спроможності S та довжини пробігу  $R_{\text{п}}$ ;
- здійснена апробація мікроскопічної моделі для ТКО у випадку двошарових плівкових систем а-НП/Ме/П;
- на основі обробки розмірних залежностей ТКО для плівок Ni, Cr, Cu і Ge/Ni/П, Ge/Cr/П, Si/Cu/П та аналізу дифузійних профілів показано, що дифузія атомів покриття по межах кристалітів зумовлює збільшення (у випадку плівок Ge/Ni/П, Ge/Cr/П) коефіцієнта проходження межі зерна  $r$ , як і коефіцієнта дзеркальності поверхні плівки  $r$ , що, в свою чергу, веде до зменшення електричного опору і ТКО, збільшення з подальшим зменшенням коефіцієнта поздовжньої тензочутливості  $g_l$ .

Також було проведено подальше вивчення проблеми, яка пов'язана з можливістю реалізації екситонного механізму провідності на прикладі систем (Ge, Si)/(Cr, Ni, Cu)/П, причому для плівок Ge/Ni/П, Si/Cu/П це зроблено вперше.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в отриманні систематичних даних з фазового складу, хімічної взаємодії та хімічних перетворень у плівках Cr, Ni, V, Sc, Ge, Si, Si/Cu/П, Ge/Cu/П, Si/Ni/П, Ge/Ni/П, Ge/Cr/П, Cu/Cr/П у процесі одержання та термообробки плівок, які можуть бути використані при розробці елементів мікроелектроніки. Важливими з точки зору фундаментальності є результати досліджень ТКО і тензoeffекту в металевих плівках з напівпровідниковоим або металевим покриттям у плані встановлення фізичного ефекту, який зумовлює зменшення ТКО і коефіцієнта тензочутливості.

Вивчення можливості реалізації екситонного механізму провідності в системах (Ge, Si)/(Cr, Ni, Cu)/П відноситься також до фундаментальних питань фізики твердого тіла з точки зору більш глибокого розуміння процесу електропровідності у плівкових системах типу НП/Ме.

**Особистий внесок здобувача.** Результати, подані у дисертаційній роботі, є підсумком досліджень, виконаних автором у співпраці з науковим керівником та студентами. Дисертантом було виготовлено необхідне для проведення експериментів обладнання та модернізовано вакуумну установку, що дало можливість проводити мас-спектрометричні дослідження залишкової атмосфери безпосередньо у процесі одержання та термообробки зразків. Більшість експериментів були виконані автором самостійно. Дисертант особисто опрацював більшість експериментальних даних. Йому належить суттєва роль в інтерпретації одержаних результатів, написанні та оформленні наукових праць.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації висвітлювались на Міжнародній науковій конференції присвяченій 150-річчю від дня народження Івана Пуллюя (Львів, 1995 р.), науково-технічній конференції "Техника и физика электронных систем и устройств" (Суми, 1995 р.), II Міжнародній конференції MPSL'96 (Суми, 1996 р.), VI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (МКФТП-VI, Івано-Франківськ, 1997 р.), Міжнародному симпозіумі "Ion implantation of science and technology" (IIST'97, Люблін, 1997 р.), 3-й Міжнародній конференції "Физические явления в твердых телах", присвяченій 80-річчю академіка І.М. Ліфшиця (Харків, 1997), науково-технічних конференціях викладачів, аспірантів, співробітників та студентів фізико-технічного факультету Сумського державного університету (Суми, 1997 р., 1998 р.), III Міжнародній конференції MPSL'99 (Суми, 1999 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 18 робіт, у тому числі 6 статей, 11 із них наводяться в списку публікацій у кінці автореферату.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота загальним обсягом 133 сторінки складається з вступу, 5 розділів, заключення та списку використаних джерел із 139 найменувань. Містить у собі 40 рисунків і 17 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** розкрито сутність і стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність та доцільність проведення роботи, поставлено мету і сформульовано задачі дослідження та методи їх розв'язання, зазначено основні одержані результати та їх наукова новизна і практична цінність.

**Перший розділ** дисертації присвячений аналізу літератури з вивчення фазового та елементного складу і електрофізичних властивостей металевих плівок залежно від умов одержання та при нанесенні покриття. Зроблений висновок про те, що полікристалічні плівки металів з напівпровідниковим покриттям є маловивченими, а деякі аспекти, пов'язані з дослідженням впливу чужорідних атомів на параметри електропереносу металевих плівок, можливості реалізації екситонного механізму провідності у плівках типу НП/Ме, залишились поза увагою дослідників.

**У другому розділі** викладена методика одержання і дослідження електропровідності, тензо-чутливості, структури, елементного та фазового складу зразків. Також розглядаються основні результати з вивчення фазового та елементного складу, дифузійних процесів і електричних властивостей плівок.

Аналіз мас-спектрів свідчить про те, що поверхні зразків з боку підкладки та вакууму забруднені оксидами  $(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Cu})\text{O}_x$ ,  $(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_x$  (рисунок 1), хоча в об'ємі плівки їх немає. У двошарових

плівках Ge/Cr/П, Ge/Ni/П при термообробці спостерігаються дифузійні процеси (рисунок 2), що суттєво може вплинути на електронно-кінетичні властивості на межах зерен.

Під час відпалювання плівок протягом 3-4 циклів у вакуумній камері спостерігається повна стабілізація електричних властивостей, про що свідчать дані, отримані в результаті експерименту. Тому дослідження впливу покриття на електрофізичні властивості металевих плівок можна коректно здійснювати вже після 2-3 циклів відпалювання металевої плівки.

Оскільки вивчення структури та електрофізичних властивостей металевих плівок не може вважатися логічно завершеним без розгляду процесів хімічної та дифузійної взаємодії вакуумних конденсатів з молекулами залишкової атмосфери, атомами напівпровідників або металів у вигляді покриття або верхнього шару, то в даній роботі дослідження проводились таким чином і такими методами, які б дозволили охопити усі ці питання.

Дослідження складу залишкової атмосфери та його зміни у процесі конденсації плівок є важливою інформацією при вивченні структури, фазового та елементного складу зразків методами ЕГ та ВІМС, а також при обговоренні електрофізичних властивостей вакуумних конденсатів. Результати, отримані за допомогою ЕГ- та ВІМС-досліджень про процеси

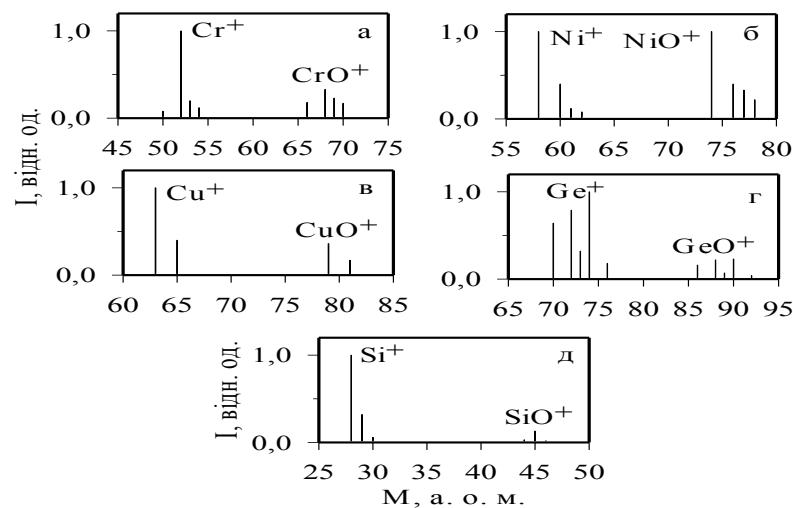


Рисунок 1 - Мас-спектри вторинних іонів із поверхні плівок з боку вакууму: а - Cr; б - Ni; в - Cu; г - Ge; д - Si. Час травлення іонами  $\text{Ar}^+$   $t \leq 3$  хв

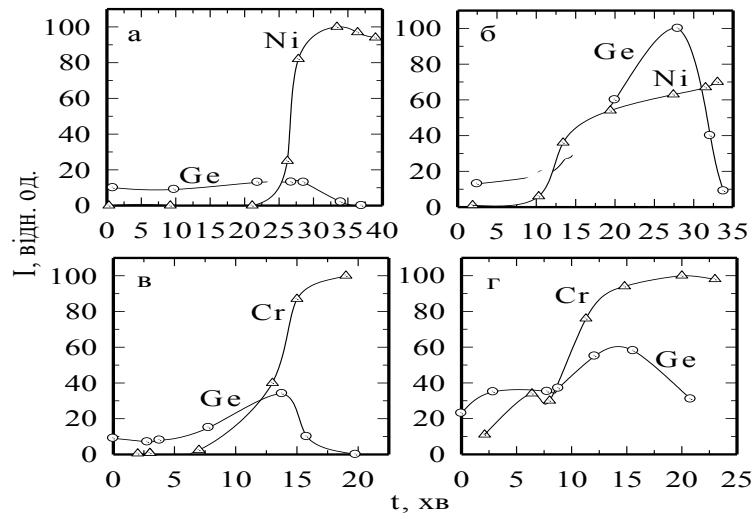


Рисунок 2 - Дифузійні профілі від плівок: а - невідпалена плівка Ge/Ni; б - відпалена плівка Ge/Ni; в - невідпалена плівка Ge/Cr; г - відпалена плівка Ge/Cr

фазоутворення та дифузії, дають можливість коректно та однозначно розглядати питання про зміну параметрів електропереносу  $I_g$ ,  $p$ ,  $r$ ,  $R$  в металевих плівках після нанесення покриття в рамках відомих теоретичних моделей Маядаса-Шацкеса (МШ) та Тельє-Тоссе-Пішара (ТТП).

**У третьому розділі** подані результати досліджень взаємодії атомарних пучків та свіжосконденсованих плівок Cr, Cu, V, Ge та Si з газами залишкової атмосфери. Незважаючи на те, що подібні дослідження дозволяють одержати інформацію про залишкові гази, які містяться у вакуумній камері, про взаємодію цих газів з нагрітими спіралями та свіжосконденсованими плівками, про характер газовиділення вакуумних матеріалів та інше, слід відмітити, що вони також дають змогу якісно судити про можливу хімічну взаємодію газів залишкової атмосфери з атомарними пучками металів та напівпровідників під час їх конденсації, про хімічні та фазові перетворення у плівках при термічній обробці або бомбардуванні електронами.

Як ілюстрації на рисунках 3 і 4 зображені зміни мас-спектра залишкових газів для плівки Cr та інтенсивності деяких піків на мас-спектрах для плівки Ge.

Слід відмітити, що основними компонентами у вакуумній камері перед початком напилення плівок металів та напівпровідників є пари води ( $H_2O$ ), азот ( $N_2$ ) і чадний газ ( $CO$ ), вуглекислий газ ( $CO_2$ ), легкі вуглеводні ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$  та інші), у незначних кількостях - водень ( $H_1$ ,  $H_2$ ), кисень ( $O_2$ ), аргон ( $Ar$ ). У момент подачі напруги на молібденовий човник або катод електронно-променевої гармати для групи газів  $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  має місце дуже різке збільшення інтенсивності піків при конденсації практично всіх досліджуваних зразків, а у випадку плівок Cr, Cu це справедливо і для Ar; крім того відбувається різке збільшення концентрації  $C_2H_5$  (плівки Cu) та  $H_2O$  (плівки Ge). На стадії конденсації зразків та після вимкнення напруги на випарнику всі досліджувані плівки розчиня-

ють у собі або взаємодіють з такими газами, як азот ( $N_2$ ), чадний газ (CO), водень ( $H_2$ ); плівки Cr, Cu, Si розчиняють у собі ( $Ar^+$ ); плівки V взаємодіють з  $H_2O$ ,  $O_2$ ; плівки Ge взаємодіють з  $H_2O^+$ .

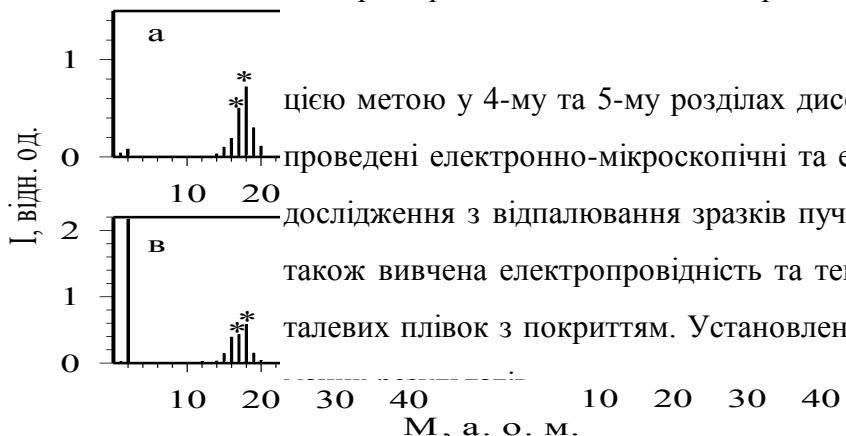
Взаємодія свіжосконденсованих плівок з атомами та молекулами залишкової атмосфери може привести до утворення поверхневих сплавів з відмінними, ніж в об'ємі плівки, властивостями, що може суттєво вплинути на розсіювання носіїв електричного струму на поверхні зразка, а також - до утворення хімічних сполук у процесі термообробки плівок.

Незважаючи на те, що атомарні пучки та свіжосконденсовані плівки взаємодіють з деякими компонентами залишкової атмосфери, можна зробити висновок про досить високу чистоту одержуваних зразків, оскільки концентрації найбільш активних у даному випадку газів значно менші, ніж концентрації інших газів.

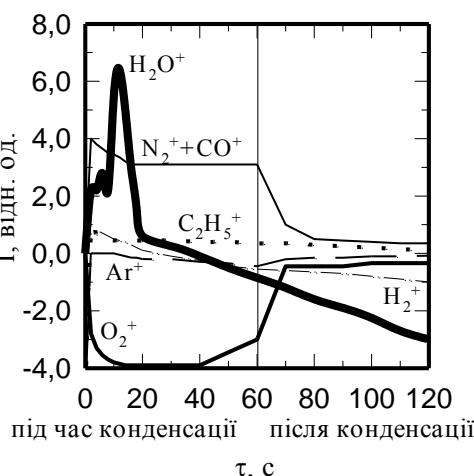
Для того щоб більш глибше вивчити питання взаємодії газів залишкової атмосфери і атомарних пучків та свіжосконденсованих г

Рисунок 4 - Зміна інтенсивності деяких піків на мас-

спектрах при конденсації плівки германію



цією метою у 4-му та 5-му розділах дисертації нами були проведені електронно-мікроскопічні та електронографічні дослідження з відпалювання зразків пучком електронів, а також вивчена електропровідність та тензочутливість металевих плівок з покриттям. Установлена кореляція отри-



**Четвертий розділ** присвячений дослідженню фазових та хімічних перетворень у плівках у процесі термообробки та бомбардування електронами.

Результати цих досліджень подані в таблиці 1.

Таблиця 1 - Фазовий склад та хімічні перетворення у плівкових системах (Ge, Si, Cu)/(Cr, Ni, Cu)

Плівка	Фазовий склад плівок		
	свіжосконденсованих	відпалених у вакуумній камері	відпалених пучком електронів
Ge/C/П	a-Ge	a-Ge, к-Ge	к-Ge+сліди GeO <sub>2</sub>
Si/C/П	a-Si	a-Si	к-Si, SiC
Ge/Cu/П	a-Ge+Cu	a-Ge+Cu	к-Ge+GeO <sub>2</sub> +сліди Cu
Ge/Ni/П	a-Ge+Ni	a-Ge+Ni	?
Si/Ni/П	a-Si+Ni	a-Si+Ni	Ni+сліди (Ni <sub>3</sub> Si+Ni <sub>2</sub> Si)
Si/Cu/П	a-Si+Cu	a-Si+Cu	к-Si+скоріше всього Cu <sub>5</sub> Si
Cu/Cr	Cu+Cr	Cu+Cr+Cr <sub>3</sub> O	Cu+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Ці дані дають можливість стверджувати, що при термообробці систем покриття/плівка (для визначення ТКО) можна чекати лише фазових переходів а-НП→к-НП, а не утворення хімічних сполук, оскільки останні відбуваються лише при термообробці електронами.

Розшифровка електронограм показує, що досліджувані зразки мають параметри кристалічної решітки приблизно такі або трохи більші, ніж у масивних зразках, що свідчить про незначну взаємодію вакуумних конденсатів з газами залишкової атмосфери.

Як було показано вище, у досліджуваних металевих плівках з покриттям параметри кристалічної решітки приблизно такі ж, як і у плівках без покриття, що свідчить про відсутність об'ємної дифузії. У той же час метод ВІМС указує на протилежне. З урахуванням вищесказаного це можна пояснити дифузійними процесами по межах зерен. Дане явище дає можливість прогнозувати зміну електрофізичних параметрів металевих плівок внаслідок нанесення покриття.

У кінці розділу, узагальнюючи літературні дані, проаналізовано явища, які обумовить зерномежова дифузія атомів напівпровідників чи металів. Це адсорбція інорідних атомів, адсорбція вакансій та фазові переходи на межах зерен. При цьому було враховано підхід В.В. Покропивного, згідно з яким загальним принципом формування межі зерен можна вважати намагання максимального відновлення розірваних атомних зв'язків з рівноважною відстанню між атомами  $r_0$ .

У **п'ятому розділі** подані результати досліджень електропровідності та тензочутливості металевих плівок Cr, Ni та Cu з покриттям Ge та Si. Було встановлено збільшення провідності і зменшення ТКО та коефіцієнта поздовжньої тензочутливості плівок Cr та Ni після нанесення германієвого покриття та термообробки. У випадку плівок Cu кремнієве покриття спричиняло зменшення

проводінності. На рисунку 5 зображені залежності  $\beta \cdot d$ ,  $\beta^{-1} \cdot d$  від  $d$ , з яких визначалися параметри електропереносу  $\lambda_0(1-p)$ ,  $p$ ,  $r$  та  $R$  у рамках лінеаризованої моделі МШ та моделі ТТП ізотропного розсіювання носіїв на межах кристалів:

$$\beta d \cong \beta_g d - \lambda_0 \beta_g (1-p) H(\alpha), \quad (1)$$

$$\beta^{-1} d \cong \beta_g^{-1} d + \frac{3}{8} \beta_0^{-1} \lambda_0 \ln \frac{1}{p}, \quad (2)$$

$$\beta_g \beta_0^{-1} \cong \left[ 1 + 1,45 L^{-1} \lambda_0 \ln \frac{1}{r} \right]^{-1}, \quad (3)$$

$$\frac{R}{1-R} \cong 0,97 \ln \frac{1}{r}, \quad (4)$$

де  $\beta$  - ТКО плівки;  $\beta_g$  - ТКО плівки при  $d \rightarrow \infty$ ;  $H(\alpha)$  - табулювана функція, яка залежить від параметра розсіювання на межі зерен  $a$ ;  $L$  - середній розмір кристалітів;  $\lambda_0$  - СДВП електронів у масивному зразку.

Розрахунок параметрів електропереносу показує, що для плівок металів вони мають такі значення:  $p=0,10$  (Ni), 0 (Cr), 0,01 (Cu);  $r=0,90-0,63$  (Ni), 0,61 (Cr), 0,81 (Cu). Після нанесення на них напівпровідникового покриття маємо  $p=0,14$  (Ge/Ni/П), 0 (Ge/Cr/П), 0,02 (Si/Cu/П);  $r=0,92-0,68$  (Ge/Ni/П), 0,86 (Ge/Cr/П), 0,63 (Si/Cu/П). СДВП  $\lambda_0$  у дифузному наближенні знаходилась із залежності  $\beta \cdot d$  від  $d$  і становила 29 (Ni), 124 (Cr), 38 (Cu) нм.

У таблиці 2 подані експериментальні значення коефіцієнтів тензочутливості для плівок Cr (цикли 1-4) та Ni (цикли 1-5) і Ge/Cr/П (цикли 5-8) та Ge/Ni/П (цикли 6-8).

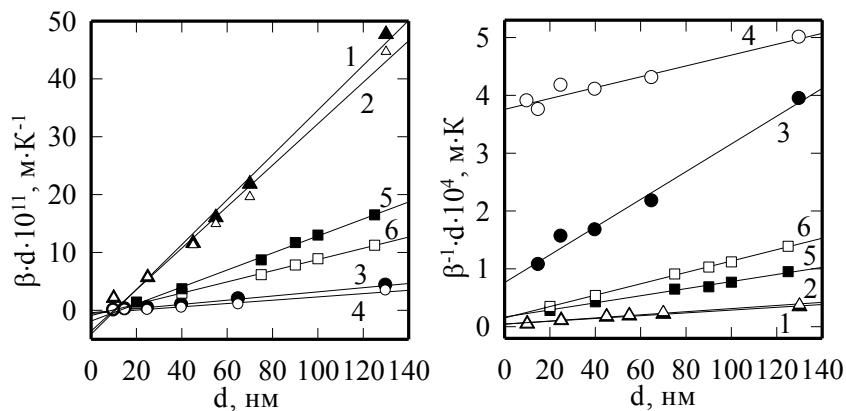
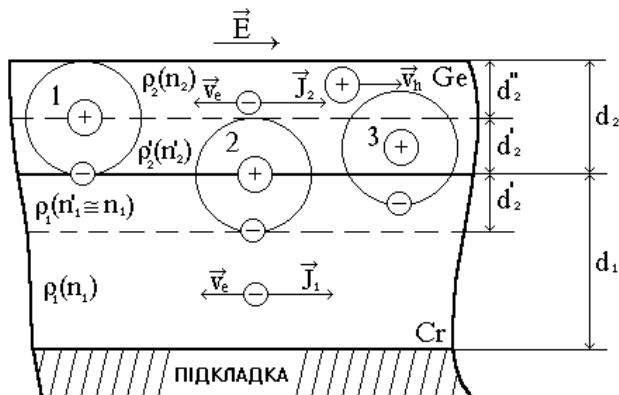


Рисунок 5 - Залежності  $\beta \cdot d$  та  $\beta^{-1} \cdot d$  від  $d$  для плівок: 1 - Ni; 2 - Ge/Ni/П; 3 - Cr; 4 - Ge/Cr/П; 5 - Cu; 6 - Si/Cu/П

Таблиця 2 - Залежність  $g_1$  від номера деформаційного циклу для плівок Cr, Ge/Cr та Ni, Ge/Ni

Плівка (d, нм)	$\gamma_1$ (№ деформаційного циклу)							
	$\gamma_1$ (1)	$\gamma_1$ (2)	$\gamma_1$ (3)	$\gamma_1$ (4)	$\gamma_1$ (5)	$\gamma_1$ (6)	$\gamma_1$ (7)	$\gamma_1$ (8)
Cr (45)	111,11	29,17	24,39	20,00	29,27	16,95	16,13	16,22
Cr (100)	14,00	6,83	7,14	6,67	35,29	8,89	8,48	7,27
Ni (40)	122,0	30,0	25,0	20,0	20,00	18,5	15,2	14,9
Ni (45)	32,43	27,59	31,58	25,81	20,00	23,88	27,59	24,14
Ni (60)	-	-	-	15,63	13,56	21,43	16,13	15,63
Ni (120)	8,51	7,89	6,58	5,21	5,08	4,10	5,93	4,21

Також у цьому розділі розглядаються двошарові плівки (a-Si, a-Ge)/(Cr, Ni, Cu)/П з метою вивчення можливості реалізації екситонного механізму провідності та апробації мікроскопічної моделі Дімміха для ТКО у плівкових системах типу а-НП/Ме. На рисунку 6 зображена схема утворення екситонів Ваньє-Мотта у плівці типу НП/Ме на прикладі системи Ge/Cr/П. Проведені нами теоретичні розрахунки вказують на те, що напівпровідникове покриття Ge або Si повинно привести до збільшення питомого електричного опору металевої плівки Cr, Ni або Cu приблизно на 2%. Але германієве покриття призводить до зменшення питомого електричного опору, ТКО та КТ у плівках Cr та Ni. Тоді слід вважати, що в реальних експериментальних умовах, крім проаналізованого ефекту, виявляють себе й інші (упорядкування плівок, взаємна дифузія елементів, розмірні ефекти та інше), які перекривають внесок екситонів у приріст питомого опору металевої плівки після покриття її напівпровідником.

Рисунок 6 - Схема утворення екситонів у двошарових плівках Ge/Cr/П:  $J_1$  і  $J_2$  - густина струму, зумовлена власною провідністю хрому і германію відповідно; 1-3 - три можливі типи екситон-

них пар;  $v$  - середня швидкість носіїв струму;  $E$  - напруженість електричного поля;  $n$  - концентрація носіїв струму

Отримані нами результати дають підстави говорити про те, що двошарові плівки (a-Ge, a-Si)/(Cr, Ni, Cu)/П можна розглядати (у відношенні електричних властивостей) як плівки з покриттям. Відмінність величин ТКО плівок Cr, Ni, Cu і a-Ge/Cr/П, a-Ge/Ni/П, a-Si/Cu/П відповідно пояснюється зміною коефіцієнта проходження межі кристалітів і завдяки зерномежовій дифузії атомів Ge і Si у плівки Cr, Ni та Cu (див. рисунок 2). Атоми Ge, які локалізуються на межі зерен, частково заликовують дефекти структури, що обумовлює збільшення параметра  $r$  та відповідне зменшення ТКО (плівки a-Ge/Cr/П, a-Ge/Ni/П). Розрахунки, проведені в рамках ізотропної моделі ТТП для розмірного ефекту ТКО одношарових плівок, показують, що  $r$  збільшується приблизно на 5-6%.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

- Основними компонентами у вакуумній камері перед початком напилення плівок металів та напівпровідників є пари води ( $H_2O$ ), азот ( $N_2$ ) і чадний газ ( $CO$ ), вуглекислий газ ( $CO_2$ ), легкі вуглеводні ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$  та інші), у незначних кількостях - водень ( $H_1$ ,  $H_2$ ), кисень ( $O_2$ ), аргон ( $Ar$ ). У процесі конденсації плівок спостерігається розчинення у плівках таких газів, як водень, азот, пари води та кисень.
- Аналіз досліджень фазових і хімічних перетворень у плівках Ge і Si при відпалюванні (до 700 K) у вакуумній камері та пучком електронів у колоні електронного мікроскопа показав, що термічне відпалювання у вакуумній камері може привести лише до кристалізації аморфної фази Ge, в той час як під дією електронного пучка утворюються сполуки  $GeO_2$  та  $SiC$ .
- Вивчені хімічні перетворення під дією електронного пучка в плівках Sc, Y, Cr та V. Проведена оцінка параметрів взаємодії  $\frac{dE}{dx} \sim 10^{-10}$  Дж/м,  $\frac{N_{HP}}{N} \sim 10^{-5}$ ,  $K \sim 10^{20}$   $c^{-1} \cdot m^{-2}$ ,  $S \sim 10^{-14}$  Дж $\cdot m^2 / kg$ ,  $R_n \sim 10^{-5}$  м при окисленні плівок до складу  $Me_2O_3$ . Вивчені хімічні перетворення в плівкових системах (a-Si, a-Ge, к-Ge)/(Cr, Ni, Cu)/П та Cu/Cr/П при термообробці та під дією електронного пучка. Електроно-графічно зафіксовано утворення сполук  $Ni_2Si$ ,  $Ni_3Si$ ,  $Cu_5Si$ ,  $GeO_2$ ,  $Cr_3O$  та  $Cr_2O_3$ .
- Нанесення покриття товщиною менше 1 нм із Ge та Si на металеві плівки Cr, Ni, Cu призводить до зменшення ТКО та збільшення провідності у випадку плівок Ge/Cr/П і Ge/Ni/П.
- Плівки типу НП/Ме/П у граничному випадку двошарової плівки ( $d_{пок} \rightarrow d$ ) з точки зору електро-фізичних властивостей можна розглядати як плівки металів з покриттям.

6. Вперше експериментально показано, що нанесення покриття із Ge на плівки Cr і Ni зумовлює зменшення коефіцієнта поздовжньої тензоручливості, що пояснюється процесами дифузії атомів покриття по межах зерен у базову плівку.
7. Проаналізоване питання про можливі механізми, які зумовлюють ефекти зменшення ТКО та КТ металевих плівок з покриттям; показано, що основним таким механізмом є збільшення коефіцієнта проходження електроном межі зерен у результаті вдосконалення їхньої структури при дифузії атомів покриття.
8. Теоретична оцінка та експериментальні результати з дослідження вкладу екситонів Ваньє-Мотта у зменшення ТКО і КТ плівкових систем Ge/(Cr, Ni)/П і Si/Cu/П показують, що, якщо і реалізується даний механізм, його вклад набагато менший порівняно із вкладом зерномежової дифузії.
9. З точки зору електрофізичних властивостей металеві плівки з напівпровідниковим покриттям можна розглядати як новий клас плівкових матеріалів або як плівки з модифікованими покриттям властивостями.

### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Коган В.С., Шулаев В.М. Исследования в ННЦ ХФТИ по металлофизике вакуумных конденсаторов, получаемых из разреженных парогазовых смесей// Труды вакуумного общества.- Ч.III.- Харьков: ННЦ ХФТИ, 1997.- С.16-29.
2. Schoder K., Walsh L. Effect of Ge overlayers on the electrical resistance of thin Cr films// J. Vac. Sci. Technol. A.- 1991.- V.9.- №3.- P.577-580.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ**

1. Однодворец Л.В., Овчаренко Ю.М., Опанасюк Н.Н., Проценко И.Е., Чорноус А.Н. Электрофизические свойства одно- и многослойных пленок металлов. 1. Удельное сопротивление и тензочувствительность однослойных пленок// Вісник Сумського державного університету.- 1996.- №1(5).- С.9-17.
2. Чорноус А.М., Овчаренко Ю.М., Шовкопляс О.В., Проценко С.І. Особливості розмірного ефекту в електропровідності двошарових плівок з відмінними температурними коефіцієнтами опору// Вісник Сумського державного університету.- 1997.- №1.- С.95-99.
3. Овчаренко Ю.М., Опанасюк Н.М., Проценко І.Ю., Шовкопляс О.В. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірних ефектив// УФЖ.- 1997.- Т.14, №7.- С.826-830.

4. Проценко І.Ю., Шовкопляс О.В., Овчаренко Ю.М., Опанасюк Н.М. Електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок Cr, Cu, Ni та Ti// Журнал фізичних досліджень.- 1998.- Т.2, №1.- С.105-108.
5. Овчаренко Ю.М., Однодворець Л.В. Проценко І.Е. Химические превращения в пленках ванадия под воздействием электронов// ВАНТ.- 1998.- №2, 3.- С. 29-32.
6. Protsenko I., Shovkoplas O., Chornous A., Ovcharenko Yu. Chemical and structure transition in metallic films under influence of electrons// International symposium on ion implantation of science and technology (IIST'97).- Lublin: Technical University of Lublin.- 1997.- P.160-164.
7. Protsenko I., Shovkoplas O., Opanasyuk N., Ovcharenko Yu. The calculation of parameters of electrechal conduction of thin polycrystalline films Cr, Cu, Ni and Ti// Book of abstracts second international conference MPSL'96.- Sumy: Sumy State University and Sumy Institute of Surface Modification.- 1996.- P.35-36.
8. Овчаренко Ю.М., Проценко І.Е., Чорноус А.Н. Исследование электропроводности металлических пленок с полупроводниковым покрытием// Материалы 3-й Международной конференции "Физические явления в твердых телах" (к 80-летию И.М. Лифшица).- Харьков: ХГУ.- 1997.- С.136.
9. Овчаренко Ю.М., Сердюк С.М. Дослідження тензоефекту в тонких металевих плівках з покриттям// Тезисы докладов научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов.- Сумы.- 1998.- С.17.
- 10.Овчаренко Ю.М. Фазові та хімічні перетворення в плівках у процесі термообробки та бомбардування електронами// Тезисы докладов научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов.- Сумы.- 1998.- С.22.
- 11.Chornous A., Ovcharenko Yu., Protsenko I. Estimation of part non-elastic scattering electrons in films Cr, Sc, Y, V// Abstract booklet third international conference MPSL'99.- Sumy: Sumy State University.- 1999.- P.98.

## АНОТАЦІЯ

Овчаренко Ю.М. Структура та електрофізичні властивості металевих плівок з напівпровідниковим покриттям в умовах хімічної та дифузійної взаємодії атомів.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізики твердого тіла.- Сумський державний університет, Суми, 1999.

Досліджені електрофізичні властивості, структура, елементний та фазовий склад металевих плівок Cr, Ni, Cu, V, Sc в умовах взаємодії з атомами та молекулами залишкової атмосфери або

напівпровідникового покриття Ge та Si ( $d_{\text{пок}} \leq 1$  нм). Встановлений ефект зменшення температурного коефіцієнта опору та коефіцієнта поздовжньої тензочутливості, що пов'язується із збільшенням коефіцієнта проходження межі зерна електронами у плівках металів після нанесення покриття та відпалювання.

**Ключові слова:** тонкі плівки, покриття, температурний коефіцієнт опору, тензочутливість, дифузійна і хімічна взаємодія, коефіцієнти проходження та розсіювання на межі зерна.

## АННОТАЦИЯ

Овчаренко Ю.М. Структура и электрофизические свойства металлических пленок с полупроводниковым покрытием в условиях химического и диффузионного взаимодействия атомов.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела.- Сумський юридичний університет, Суми, 1999.

В диссертации к защите представлены результаты исследований, изложенные в 11 научных публикациях. Работа посвящена изучению электрофизических свойств, структуры, элементного и фазового состава металлических пленок Cr, Ni, Cu, V, Sc в условиях взаимодействия с атомами и молекулами остаточной атмосферы или полупроводникового покрытия Ge и Si ( $d_{\text{пок}} \leq 1$  нм).

Проведены масс-спектрометрические исследования взаимодействия атомарных пучков и свежесконденсированных пленок металлов и полупроводников с газами остаточной атмосферы и установлена корреляция этих результатов с данными, полученными методами электронографии и вторичной ионной масс-спектрометрии.

Установлены эффект уменьшения температурного коэффициента сопротивления и коэффициента продольной тензочувствительности, а также увеличение коэффициента прохождения границы зерна электронами в пленках Cr и Ni после нанесения покрытия из Ge и дальнейшего отжига. Сделан анализ механизмов реализации этого эффекта - адсорбция инородных атомов, адсорбция вакансий, фазовые переходы на границах зерен, реализация экситонного механизма проводимости, в результате чего был сделан вывод о том, что основным фактором здесь является частичное залечивание дефектной структуры границ зерен атомами покрытия вследствие диффузионных процессов.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, температурный коэффициент сопротивления, тензочувствительность, диффузионное и химическое взаимодействие, коэффициенты прохождения и рассеивания на границе зерна.

## ABSTRACT

Ovcharenko Yu.M. Structure and electrophysical properties of metal films with the semiconductor overlayer under condition of chemical and diffusion interaction atoms.

Thesis for a candidates degree by speciality 01.04.07 - solid state physics.- Sumy State University, Sumy, 1999.

The electrophysical properties, structure, elements and phase composition of metallic films Cr, Ni, Cu, V, Sc under condition of interaction with atoms and molecules of residual gases or semiconductor overlayer Ge, Si ( $d_{ove} \leq 1$  nm) were investigated. The decrease effect of the resistance temperature coefficient, the longitudinal strain coefficient and increase effect of the specula transmission coefficient ( $r$ ) of grain boundary in films Cr and Ni were reveal by overlayer condensation and heating. It is explain of diffusion processes of atoms Ge in metal by grain boundary.

**Key words:** thin films, overlayer, resistance temperature coefficient, longitudinal strain coefficient, chemical and diffusion interaction, specula transmission coefficient of grain boundary and grain boundary reflection coefficient.