

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ С ТОНКИМ ПОКРЫТИЕМ

© Е.А. Белоус, Т.П. Говорун, А.Н. Черноус

Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

Экспериментально исследовано влияние тонких металлических покрытий на температурный коэффициент сопротивления пленок Cu, Ni и Co. Приведены расчеты параметров электропереноса таких, как средняя длина свободного пробега носителей электрического заряда, параметр зеркальности, коэффициенты прохождения и рассеяния на границе зерен. Показано, что наличие тонкого покрытия приводит к уменьшению температурного коэффициента сопротивления пленочных образцов в результате изменения условий рассеяния на поверхности пленки и на границах зерен.

ВСТУПЛЕНИЕ

Вопросу о влиянии тонкого покрытия на электрофизические свойства пленок металлов уделяется постоянное внимание в литературе (см., например, [1-6]). Наличие покрытия и диффузия атомов из покрытия в базисную пленку должно приводить к изменению параметров электропереноса, которые характеризуют рассеяние носителей электрического заряда на внешних и внутренних границах пленки и в объеме зерна.

Детальный теоретический анализ процессов рассеяния на поверхности металлических пленок был проведен авторами [1]. Так, в этой работе отмечается, что в действительности поверхности монокристаллов имеют механические повреждения и покрыты пленками адсорбирующего вещества, что приводит к нарушению периодичности микрорельефа поверхности. Эти и другие особенности уменьшают вероятность зеркального отражения носителей электрического заряда. Например, нанесение островковой пленки Ag на поверхность (100)W увеличивает значение магнитосопротивления тонкой пленки вольфрама за счет уменьшения зеркальности внешней поверхности. Изучению влияния островкового покрытия из Ag, Fe и Cr на величину температуры, при которой наблюдается минимальное значение удельного сопротивления, посвящена работа [2], в которой сделан вывод, что небольшое увеличение сопротивления пленок на начальной стадии связано с уменьшением параметра зеркальности внешних поверхностей. Авторами [3] показано, что при нанесении тонкого островкового покрытия из Co на пленку Cu ее сопротивление сначала увеличивается, а после срастания островков в сплошной слой сопротивление уменьшается. При получении тонкого покрытия из Cu на поверхности пленки Co островки не образуются и, как следствие, не наблюдается увеличения сопротивления. Также на условия рассеяния носителей заряда на внешних поверхностях влияют не только металлические покрытия, но и покрытия из полимерных материалов [4].

На основании теоретического анализа прохождения электронов через границы раздела двух одномерных металлических кристаллов, был сделан вы-

вод [5] о том, что наличие на границах зерен инородных атомов может как ухудшить, так и улучшить прозрачность прохождения этой границы электронами и увеличить, или уменьшить их коэффициент рассеяния. Например, в [6] показано, что при нанесении покрытия из Ge толщиной меньше 10 нм, коэффициент рассеяния на границах зерен в пленках Ni и Cr уменьшается, что связано с заживлением дефектов на границах зерен атомами покрытия вследствие диффузии.

Анализируя выше приведенные результаты и данные других работ, можно сделать вывод о том, что в литературе нет однозначного мнения о влиянии тонкого покрытия на электрофизические свойства металлических пленок. В то же время внесение определенного количества инородных атомов позволяет модифицировать материалы микро- и нанoeлектроники, позволяя создавать образцы с теми или иными нужными свойствами. Это и определило задачу нашей работы, которая заключалась в исследовании электрофизических свойств пленок Cu, Ni и Co с тонким покрытием из Ni, Cu и Ni соответственно.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки Cu и Ni были получены методом термического напыления, а Co – методом электронно-лучевого испарения на полированные подложки из поликора ВК-100, на которые предварительно были нанесены контактные площадки Cu(150-200)/Cr(30-50)/Pt (в скобках указаны толщина в нанометрах, Pt – подложка) определенной конфигурации, что позволяло получать базисные пленки одинаковых геометрических размеров и толщины и измерять их электрофизические свойства. В дальнейшем одна из пленок оставалась без покрытия (использовалась в качестве контрольной). При этом следует отметить, что пленки Cu, Ni и Co были получены при температуре подложки, близкой к температуре Дебая для массивных образцов ($H_{0D}^{Cu} = 343$ К, $H_{0D}^{Ni} = 465$ К, $H_{0D}^{Co} = 385$ К [7]). Это способствовало согласно [8] получению пленок с более низкой концентрацией дефектов кристаллического строения и минималь-

ным значением сопротивления. Тонкие покрытия из Cu и Ni наносились термическим методом. Измерение сопротивления проводилось по двухточечной схеме цифровыми вольтметрами с точностью $\pm 0,005$ Ом с использованием прижимных контактов из нихромовых пластин. Температура отжига фиксировалась с помощью медь-константановой термопары, непосредственно контактирующей с исследуемой подложкой с измерением термоЭДС вольт-амперметром M2051 с точностью до $\pm 0,05$ мВ. Толщина пленок контролировалась интерферометром Линника.

Схема эксперимента состояла в следующем.

На первом этапе наносились базисные пленки соответствующих металлов при температуре подложки, близкой к температуре Дебая, и охлаждались до комнатной температуры. На втором - пленки подвергались двум циклам термообработки по схеме «нагрев-охлаждение» в интервале температур 300–550 К (Cu), 300–630 К (Ni) и 300–650 К (Co) для термостабилизации электрических свойств. На третьем и четвертом этапах наносились тонкие покрытия толщиной $d \leq 1-2$ нм и проводился отжиг по схеме «нагрев-охлаждение» в температурных интервалах указанных выше. Затем образцы подвергались охлаждению в вакууме с помощью жидкого азота до температуры 100–110 К.

Необходимые для расчета параметров электропереноса значения размеров зерен и фазовый состав изучались методом просвечивающей электронной микроскопии и электронографии.

2. ВЛИЯНИЕ ТОНКОГО ПОКРЫТИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследование размерных зависимостей удельного сопротивления пленок с покрытием показало следующее. Вследствие нанесения тонкого покрытия из Ni на пленки Cu и последующей термообработки наблюдается увеличение удельного сопротивления (ρ) в среднем на 33% по отношению к образцам без покрытия. При этом тангенс угла наклона $\Delta\rho/\Delta T$ (чувствительность) зависимости $\rho(T)$ при нагревании увеличивается в 1,5 раза, а при охлаждении до комнатной температуры возвращается к первоначальной величине. Величина температурного коэффициента сопротивления (ТКС) пленок Ni/Cu/П имеет значение меньше на 8–28%, по сравнению с пленками Cu/П (рис. 1).

Конденсация тонкого покрытия из Cu вначале приводит к незначительному уменьшению (на ~ 0,11–0,20%) удельного сопротивления пленок Ni. После термостабилизации значение ρ системы Cu/Ni/П увеличивается на 10–20%, в зависимости от толщины базисной пленки. Чувствительность $\Delta\rho/\Delta T$ при охлаждении в интервале температур 300–400 К для пленок Cu/Ni/П имеет большее значение по сравнению с пленками Ni без покрытия.

Если рассмотреть пленки Co с тонким покрытием из Ni, то его наличие приводит к уменьшению величины удельного сопротивления после термообработки. Причем на значение ТКС

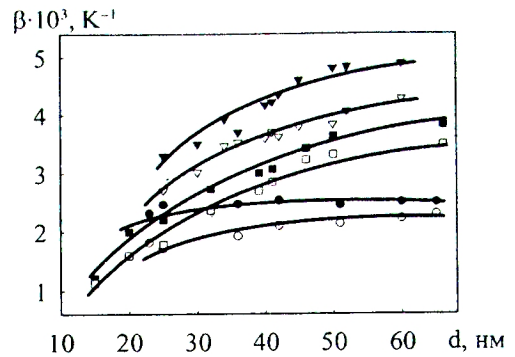


Рис. 1. Зависимости ТКС от толщины для пленок: ● - Cu/П и ○ - Ni/Cu/П (при $T=360$ К); ■ - Co/П и □ - Ni/Co/П (при $T=300$ К); ▼ - Ni/П и ▽ - Cu/Ni/П (при $T=300$ К)

($\beta = (1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T)$) таких образцов (см. рис. 1) большее влияние оказывает не изменение удельного сопротивления, как в предыдущих случаях, а изменение чувствительности температурной зависимости $\rho(T)$.

Анализируя данные, приведенные на рис. 1, можно отметить, что общей особенностью для пленок Cu, Ni и Co с тонкими покрытиями является уменьшение значений ТКС по сравнению с базисной пленкой. Но объясняется это различными факторами: или увеличением удельного сопротивления (пленки Ni/Cu/П, Cu/Ni/П), или изменением чувствительности ($\Delta\rho/\Delta T$) (пленки Ni/Co/П). Следует отметить, что тенденция к уменьшению ТКС, (см. рис. 1) наблюдается и при других температурах измерения.

3. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА

Одной из причин отмеченного изменения ТКС является изменение условий рассеяния на внешних и внутренних границах пленок. Более точные выводы можно сделать, произведя расчет параметров электропереноса.

Для этого нами были использованы соотношения линеаризованной модели и модели изотропного рассеяния, предложенные Телье, Тоссэ и Пишар (ТПП) [9], следствия аппроксимации выражений теории Маядаса-Шатцкеса [10].

Соотношение линеаризованной модели ТПП для температурного коэффициента сопротивления β имеет следующий вид [9]:

$$\beta d \cong \beta_{\infty} d - \beta_{\infty} \lambda (1-p) H(\alpha), \quad (1)$$

где $\beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta$; λ - средняя длина свободного пробега носителей электрического заряда в объеме образца (СДСП); p - параметр зеркальности; $H(\alpha)$ - функция, связанная с параметром зернограничного рассеяния α [9], который определяется по формуле

[10]: $\alpha = \frac{\lambda \cdot R}{L(1-R)}$, где R – коэффициент рассеяния носителей заряда на границе зерна; L – средний размер зерна.

Соотношения модели изотропного рассеяния ТПП следующие [9]:

$$\beta^{-1}d \cong \beta_{\infty}^{-1}d + \frac{3}{8}\beta_0^{-1}\lambda \ln(p^{-1}); \quad (2)$$

$$\beta_{\infty}\beta_0^{-1} \cong \left[1 + 1,45L^{-1}\lambda \ln(r^{-1})\right]^{-1}, \quad (3)$$

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

где β_0 – ТКС массивного образца; r – коэффициент прохождения носителями заряда границы зерна.

Для определения параметров электропереноса (p , r , R , λ) экспериментальные результаты по размерной зависимости ТКС нужно перестроить в системе координат соответственно используемой теоретической модели. Для линеаризированной модели ТПП экспериментальную зависимость $\beta(d)$ перестраивают в координатах $\beta d(d)$. Тогда тангенс угла наклона прямой будет соответствовать β_{∞} , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, ($\beta_{\infty}\lambda(1-p)H(\alpha)$). Для модели изотропного рассеяния ТПП экспериментальные данные необходимо представить в виде зависимости $\beta^{-1}d(d)$. Соответственно тангенс угла наклона прямой будет составлять β_{∞}^{-1} , а отрезок, отсекаемый

на оси ординат, ($\frac{3}{8}\beta_0^{-1}\lambda \ln(p^{-1})$). На основе этих данных можно вычислить три из четырех параметров электропереноса, если знать средний размер зерна. Нами использовались следующие размеры зерен: $L_{Cu}=50$ нм, $L_{Ni}=30-60$ нм, $L_{Co}=20$ нм, которые были получены, исходя из данных электронно-микроскопических исследований (рис. 2).

При расчете параметров электропереноса было допущено, что нанесение покрытия не приводит к изменению СДСП, а вызывает только изменения условий рассеивания на внешних и внутренних границах пленки. Такой подход использовался в работах [6,11]. Необходимо отметить, что в принципе изменение коэффициентов рассеяния должно влиять и на среднюю длину свободного пробега носителей заряда, но это изменение перекрывается погрешностью определения СДСП. На основании линеаризированной модели ТПП (соотношение (1)) были получены значения СДСП для пленок металлов при определенных температурах (табл. 1), которые в дальнейшем и были использованы для расчетов параметров электропереноса.

В табл. 2 приведены результаты расчета параметров электропереноса на основе соотношений (2)-(4). Как видно из данной таблицы, нанесение тонкого покрытия во всех случаях приводит к ухудшению параметра зеркальности, что связано с изменением микрорельефа ее поверхности.

Этот результат соответствует выводам, приведенным в работе [1], а также частично подтверждается данными работы [3], в которых отмечается, что нанесение тонкого покрытия может приводить к

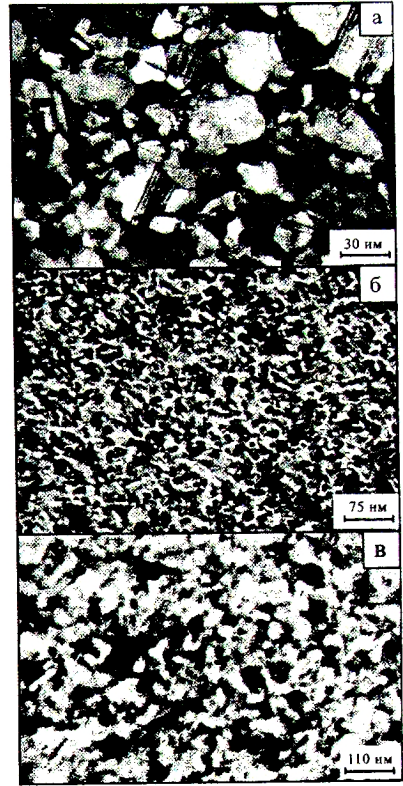


Рис. 2. Кристаллическая структура пленок: а – Cu ($d=40$ нм); б – Co ($d=40$ нм); в – Ni ($d=50$ нм)

Таблица 1

Значения СДСП для пленок Cu, Ni и Co

Базисная пленка	Температура измерения, К	$\lambda(1-p)$, нм
Cu	150	27,5
	360	22,4
	500	19,8
Ni	100	42,6
	300	28,7
	550	26,9
Co	130	53,1
	300	42,2
	450	39,7

ухудшению зеркальности внешней поверхности базисной пленки. Анализируя значения параметра p , следует отметить тот факт, что уменьшение среднего размера зерна приводит к ухудшению зеркальности внешней поверхности пленочных образцов. Так, внешние поверхности состоят из отдельных участков кристаллитов, которые выходят на поверхность и случайным образом ориентированы один относительно другого [1]. Это обуславливает степень ее шероховатости, которая будет возрастать при увеличении степени дисперсности кристаллитов. Полученный нами результат согласуется как с данными

работы [12], где проиллюстрирована зависимость влияния среднего размера зерна на параметр ρ , так и с выводами авторов [13] о разделении вклада в величину удельного сопротивления поверхностного,

зернограничного и фононного рассеяния носителей электрического заряда.

Таблица 2

Значения параметров электропереноса

Б Пленки	T, K	ρ	$ \Delta\rho/\rho , \%$	R	r
Cu/П	150	0,29	—	0,07	0,92
Ni/Cu/П		0,25	13,8	0,13	0,85
Cu/П	360	0,25	—	0,46	0,41
Ni/Cu/П		0,10	60,0	0,51	0,38
Cu/П	500	0,11	—	0,57	0,26
Ni/Cu/П		0,04	63,6	0,58	0,25
Ni/П	100	0,26	—	0,09-0,16	0,90-0,82
Cu/Ni/П		0,18	30,8	0,12-0,21	0,87-0,76
Ni/П	300	0,19	—	0,01-0,03	0,98-0,96
Cu/Ni/П		0,10	47,4	0,03-0,06	0,96-0,93
Ni/П	550	0,21	—	0,03-0,06	0,96-0,93
Cu/Ni/П		0,06	71,4	0,11-0,20	0,87-0,77
Co/П	130	0,10	—	0,07	0,92
Ni/Co/П		0,05	50,0	0,09	0,90
Co/П	300	0,11	—	0,12	0,86
Ni/Co/П		0,06	45,4	0,14	0,84
Co/П	450	0,03	—	0,25	0,71
Ni/Co/П		0,02	33,3	0,27	0,68

Рассматривая влияние покрытия из Ni на коэффициенты R и r пленок Co (см. табл. 2), можно отметить, что изменение величины r составляет порядка 2-3%, и он уменьшается, а значение R увеличивается в среднем на 0,02. Это свидетельствует о том, что зерна Co становятся менее прозрачными за счет диффузии по ним атомов Ni. Но, как было сказано выше, изменения удельного сопротивления свидетельствуют об обратном. Если бы величина ТКС уменьшалась за счет увеличения электрического сопротивления, как и было в пленках Cu и Ni с покрытиями, то ухудшение условий рассеяния было бы закономерным. Скорее всего, в этом случае, мы имеем дело с улучшением прозрачности на границе зерен Co, а полученное незначительное увеличение (уменьшение) $R(r)$ связано с методическими вопросами расчетов на основе моделей ТТП. Поэтому оценка коэффициентов R и r для пленок Co/П и Ni/Co/П также была проведена с использованием формулы для параметра зернограничного рассеяния α и функциональной зависимости $f(\alpha)$ [10], а также асимптотического соотношения для удельного сопротивления в рамках модели Ухлинова-Косаковской [14], полученного в работе [12]. Мы определили значение коэффициента рассеяния на

границе зерна при $T=300 K$, которое для пленок Co/П составляет 0,10, а для пленок Ni/Co/П – 0,06. Это подтверждает наши предположения, высказанные выше о том, что нанесение покрытия из Ni приводит к улучшению прозрачности границ зерен пленки Co, и в то же время он совпадает по порядку величины с полученным из моделей ТТП.

Таким образом, подводя итоги из вышесказанного, можно сделать вывод, что нанесение тонкого покрытия из металлов на пленки Cu, Ni и Co приводит как к ухудшению условий рассеяния на границах зерен, так и к улучшению.

В работе [12] анализируется вопрос о влиянии на коэффициент рассеяния границы зерна его размера (L) и эффективного заряда с плотностью (ρ_q), который обусловлен наличием дислокаций примесных атомов и других дефектов, образующих на границах зерен локальные энергетические уровни. Авторами [12] было получено выражение для силы потенциального барьера сферических по форме зерен путем решения уравнения Пуассона:

$$S = \frac{\rho_q L^2 \delta L}{24\epsilon'}$$

и учитывая, что согласно [10] $S^2 \cong R(1-R)^{-1}$ и при условии $R < 0,3$, было записано:

$$R \cong \rho_q^* L^2 (\delta L)^{-2} \cong Q^{*2},$$

где Q^* - эффективный заряд; δL - толщина приповерхностного слоя на границе зерна.

Из последнего выражения вытекает, что с увеличением плотности эффективного заряда значение коэффициента рассеяния на границе зерна возрастает. Если примеси, которые попали на границу зерна из покрытия, увеличивают значение эффективного заряда Q^* , то следует ожидать повышения рассеивающих свойств границы зерна, и, наоборот, если примеси уменьшают Q^* , то это приводит к улучшению ее прозрачности.

В ходе проведенных нами экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы. Нанесение тонких покрытий из металлов на пленки Cu, Ni и Co приводит к изменению условий рассеяния на внешних и внутренних границах базисных пленок, а именно это приводит к уменьшению ТКС. Уменьшение параметра зеркальности связано с изменением микрорельефа внешней поверхности в результате диффузного взаимодействия. Наличие на границах зерен инородных атомов является причиной изменения прозрачности границ зерен, причем можно получить как ухудшение прозрачности границы зерна, так и ее улучшение. Таким образом, подбором для легирования границ зерен в пленочных материалах определенных сортов примеси можно управлять их электрофизическими свойствами как в сторону увеличения, так и уменьшения значений проводимости и ТКС.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках бюджетной темы Министерства образования и науки Украины 0106U001942 (2006-2008 гг.).

Авторы выражают благодарность профессору Проценко И.Е. за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.А. Панченко, С.В. Сологуб. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд) // *ФХТТ*. 2003, т.1, №4, с. 7-42.
2. В.В. Зорченко, В.М. Косевич, В.Я. Лункин и др. Электросопротивление пленок висмута с островковыми покрытиями серебра, железа и хрома // *ФТТ*. 1982, т.8, №24, с. 2365-2372.

3. J.K. David, S. Park and F. Chanles. Diffuse interface electron scattering in onifax Co/Cu bilayers // *J. Apl. Phys.* 2002, v. 91, №10, p. 8108-8110.

4. Ching-Ling Hsu, E.F. Melullen, R.G. Tobin. 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.

5. Л.С. Брагинский, Д.А. Романов. Структурный резонанс прохождения электроном межкристаллической границы // *ФТТ*. 1995, т.7, №37, с. 2111-2126.

6. І.Ю. Проценко, Ю.М. Овчаренко, А.М. Черноус та ін. // Вплив дифузійних процесів на електрофізичні властивості металевих плівок з покриттям // *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка*. 2002, №5-6, с. 50-56.

7. *Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова*. Киев: «Наук. думка», 1965, 807 с.

8. 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.

- 9 C.R. Tellier, A.J. Tosser. *Size Effects in Thin Films*. Amsterdam-Oxford-New-York: Elsevier Scientific Pybl. Company, 1982, 310 p.

10. A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of arbitrary at External Surfaces // *Physical Review B*. v. 1, № 4, p. 1382-1389.

11. Ю.М. Овчаренко, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко та ін. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірних ефектів. // *УФЖ*. 1997, т. 7, №42, с. 826-830.

12. О.А. Білоус, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус. Вплив ступеню дисперсності кристалітів на параметри електропереносу металевих матеріалів // *ФХТТ*. 2003, т.4, №1, с. 48-57.

13. С.И. Проценко, А.Н. Черноус. Методика разделения вклада зернограничного и поверхностного рассеяния электронов в величину удельного сопротивления и термического коэффициента сопротивления металлических пленок // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники»*. 1999, №2(10), с. 107-109.

14. Г.А. Ухлинов, З.Я. Косаковская. Электропроводимость поликристаллических образцов металлов с формразмерной текстурой // *ФММ*. 1983, т. 53, №1, с. 61-64.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ С ТОНКИМ ПОКРЫТИЕМ

Е.А. Белоус, Т.П. Говоруш, А.Н. Черноус

Сумской государственной университет, г. Сумы, Украина

Экспериментально исследовано влияние тонких металлических покрытий на температурный коэффициент сопротивления пленок Cu, Ni и Co. Приведены расчеты параметров электропереноса таких, как средняя длина свободного пробега носителей электрического заряда, параметр зеркальности, коэффициенты прохо-

ждения и рассеяния на границе зерен. Показано, что наличие тонкого покрытия приводит к уменьшению температурного коэффициента сопротивления пленочных образцов в результате изменения условий рассеяния на поверхности пленки и на границах зерен.

РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОПЕРЕНОСЕННЯ В ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ З ТОНКИМ ПОКРИТТЯМ

*О.А. Білоус, Т.П. Говорун, А.М. Черноус
Сумський держуніверситет, м. Суми, Україна*

Експериментально досліджено вплив тонких металевих покриттів на температурний коефіцієнт опору плівок Cu, Ni і Co. Наведено розрахунки параметрів електроперенесення таких, як середня довжина вільного пробігу носіїв електричного заряду, параметр дзеркальності, коефіцієнти проходження та розсіювання на межі зерен. Показано, що наявність тонкого покриття призводить до зменшення температурного коефіцієнта опору плівкових зразків у результаті зміни умов розсіювання на поверхні плівки і на межах зерен.

CALCULATION OF PARAMETERS OF ELECTROCARRY IN FILMS OF METALS WITH THIN OVERLAYER

*E.A. Bilous, T.P. Hovorun, A.N. Chornous
Sumy State University, Sumy, Ukraine*

In work is experimentally investigated influence of thin metallic overlayer on the temperature coefficient of resistance of the Cu, Ni and Co films. The parameters of electrocarry of such as the mean-free path of an electron, the reflectivity coefficient of the external surfaces, the reflection and transmission coefficients at the grain boundary were calculations. It is shown that the presence of thin overlayer results in decreases of temperature coefficient of resistance as a result to changes of conditions of scattering on internal and external boundaries.