

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД І ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В ДВОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ Ni І Mo

**І.П. Бурик, І.О. Шпетний, Л.В. Одходворець**

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

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

*У роботі проведено комплексне дослідження дифузійних процесів, кристалічної структури і фазового складу двошарових плівкових матеріалів на основі Ni та Mo. Показано, що при відпалюванні до температури  $T_в=700$  К індивідуальність окремих шарів зберігається, а основний внесок у дифузійні процеси дає конденсаційно-стимульована дифузія.*

### ВСТУП

На сьогоднішній день багатошарові плівкові матеріали на основі металів набули широкого використання при створенні приладів сенсорної техніки, опто- і мікроелектроніки. Підбираючи компоненти системи та змінюючи їх концентрацію, можна сформувати плівкові зразки з унікальними властивостями (такими, які неможливо отримати в масивних зразках). Однак відомо [1-8], що у тонких плівках дифузійні процеси та фазоутворення протікають досить інтенсивно, порівняно з масивними матеріалами (навіть при  $T < 0,3T_{пл}$ , де  $T_{пл}$  – температура плавлення масивного зразка). При цьому, якщо у товстоплівкових структурах (товщиною шарів  $d > 100$  нм) взаємодифузію на відстані порядку 10 нм можна не враховувати, то у випадку тонкоплівкових структур це спричиняє твердофазні реакції, що можуть призводити до відмови у роботі приладів, навіть при кімнатній температурі. Це пов'язано не лише з малою відстанню дифузії, а і з високим ступенем дефектності структури, розвинутою міжзеренною поверхнею, сильно вираженими структурними, концентраційними і фазовими неоднорідностями [1-4].

Дифузійні процеси, що супроводжуються фазоутворенням, суттєво впливають на електрофізичні властивості багатошарових плівкових систем, такі, як електропровідність, термічний коефіцієнт опору, коефіцієнт тензочутливості [5-7]. Розвинуті останнім часом дослідження спіні-кляпанних структур, гранульованих сплавів та мультишарів, які містять магнітну і немагнітну складові, також стимулюють інтерес до таких процесів [7,8]. Тому вивчення дифузійних процесів у тонкоплівкових матеріалах необхідне не тільки для визначення їх впливу на робочі параметри і характеристики мікроелектронних приладів, але має також фундаментальний характер. Змінюючи режими термообробки, товщину окремих шарів двошарових плівкових матеріалів, концентрацію металевих компонент при відомому фазовому складі, можна сформувати приладові системи з певними структурно-фазовим станом і електрофізичними властивостями.

Таким чином, метою даної роботи було дослідження особливостей проходження дифузійних процесів, формування структури та фазового складу двошарових плівкових систем Ni/Mo у процесі конденсації та низькотемпературного відпалювання в температурному інтервалі  $T_в = 300 - 700$  К.

### 1 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Конденсація одно- та двошарових плівок на основі Ni та Mo проводилась у вакуумній установці типу ВУП-5М (вакуум робочого

об'єму  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па) методами електронно-променевого (Mo) та термічного (Ni) випаровування на підкладки (П) – аморфні плівки вуглецю, які розташовувались паралельно із датчиками для вимірювання опору. Швидкість осадження  $\omega \approx 1 \div 2$  нм/с розраховувалося за відношенням товщини плівки, яка визначалася методом кварцового резонатора (частотомір ЧЗ-54), до часу. Дифузійні процеси двошарових плівок на ситалі вивчалися методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (прилад MS-7201M). Електронно-мікроскопічні та електроннографічні дослідження фазового складу і кристалічної структури проводилися за допомогою електронного мікроскопа просвічувального типу ПЕМ-125К. Плівки металів конденсувалися на плівки вуглецю ( $d=10$ нм) і препарувалися на мікроскопічні сіточки. Після відпалювання у вакуумній камері при температурах 300-700К протягом 10 хвилин і охолодження проводилося дослідження фазового складу та структурних характеристик плівок. Як еталон використовувалися рекристалізовані плівки Al товщиною 20-30 нм.

## 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Плівкові зразки Ni/Mo у невідпаленому стані, незважаючи на певне взаємне проникнення атомів, зберігають індивідуальність окремих шарів. На дифузійних профілях фіксується область взаємного проникнення атомів компонентів (рис.1 а). Дифузія атомів у невідпаленому стані обумовлена наявністю великого градієнта концентрацій біля межі поділу шарів. На користь цього механізму говорить той факт, що дифузія атомів відбувається як у нижній, так і у верхній шар. Сприятливим фактором для дифузії атомів є те, що свіжосконденсовані зразки мають більшу концентрацію дефектів кристалічної будови і дисперсність кристалітів. Однак найбільший внесок у дифузію в невідпаленому стані дає процес конденсації верхнього шару. Як бачимо з рис.1 а, вплив конденсаційно-стимульованої дифузії (КСД) досить значний. Атоми матеріалу верхнього шару проникають через нижній і досягають підкладки навіть у нетермостабілізованих зразках.

У міру збільшення температури відпалювання до  $T_B=500$ К відбувається взаємне подальше проникнення атомів матеріалу нижнього шару у верхній. Атоми верхнього шару, в свою чергу, накопичуються на підкладці (рис.1 б).

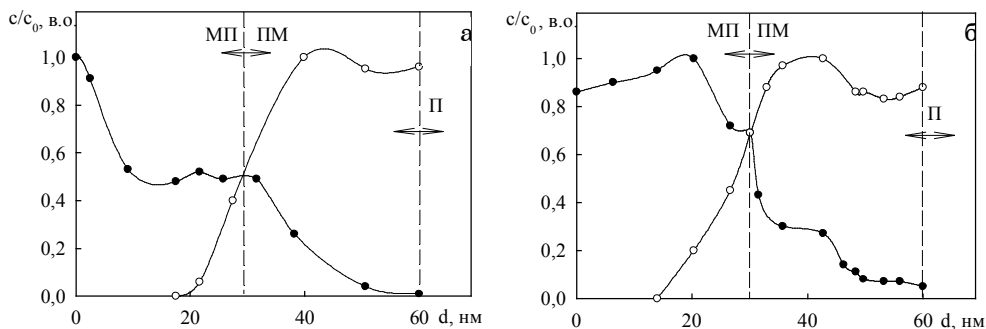


Рисунок 1 – Дифузійні профілі для плівкової системи Ni(30)/Mo(30)/П у невідпаленому (а) та відпаленому при  $T_g=500$  (б) станах. •-Ni, ○-Mo

Під час розрахунку коефіцієнтів дифузії у невідпалених зразках як час дифузії використовували час конденсації верхнього шару. Для відпалених плівок час дифузії складався з часу конденсації верхнього шару та часу термообробки, який мав величину 15 хв. Час конденсації

верхнього шару становив 20с. Ефективні коефіцієнти дифузії для системи Ni(30)/Mo(30)/П у невідпаленому стані та при T=500К розраховували на основі співвідношення Уїппла [5] ( $c \cdot c_0^{-1} = \operatorname{erfc}[z \cdot (4 \cdot D \cdot t)^{-1/2}]$ ), де D – ефективний коефіцієнт дифузії; z – глибина проникнення атомів домішки;  $c_0$  – середня концентрація при z=0; c – середня концентрація на глині z; t – час дифузії; erfc – інтеграл помилок).

У невідпаленому стані слід урахувувати результуючу дію як КСД, так і іонно-стимульованої дифузії (ІСД), яка спричиняється первинними іонами мас-спектрометра. При нагріванні до певної температури відпалювання  $T_v$  поряд із розглянутими видами дифузії додатково починає проявлятися термодифузія (ТД).

Таблиця 1– Розрахункові значення ефективного коефіцієнта дифузії (D) для плівкової системи Ni(30)/Mo(30)/П

$T_v, K$ (види дифузії)	$D \cdot 10^{19}, m^2/c$	
	Ni→Mo	Mo→Ni
300(КСД+ІСД)	54,3	14,5
500(КСД+ІСД+ТД)	1,34	0,5

Як бачимо з таблиці 1, коефіцієнт дифузії із верхнього шару в нижній має більшу величину, ніж із нижнього у верхній. Ефективний коефіцієнт дифузії при T=500К має менше значення, ніж у невідпаленому стані. Це свідчить про те, що основний внесок у дифузійні процеси дає конденсаційно-стимульована дифузія.

### 3 ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Згідно з [9] для невідпалених плівок Ni товщиною  $d < 100$  нм, отриманих зі швидкістю конденсації  $\omega \approx 0,2 \div 0,5$  нм/с, середній розмір зерен  $L \approx kd$ , де  $k=1$ . Ураховуючи залежність останнього від швидкості конденсації [10], для інтервалу товщин  $d = 20 - 50$  нм ми отримали величину  $L \approx kd$ , де  $k=0,7$ . Плівки Mo товщиною  $d = 15 - 40$  нм мають середній розмір зерен  $L \approx 10$  нм [11,12].

Відпалювання призводить до прискорення рекристалізаційних процесів, швидкість яких залежить від матеріалу плівкових зразків. За даними електронно-мікроскопічних досліджень при низькотемпературній термообробці  $T_v = 300 - 700$  К середній розмір зерен плівок Mo майже не змінюється. Для відпалених до температури  $T_v = 700$  К одношарових плівок Ni він збільшується і становить  $L = kd$ , де  $k \approx 1,2$ .

Таким чином, досліджувані плівкові зразки являють собою систему із двох шарів, розмір зерен яких може відрізнятися у декілька разів залежно від їх товщини та умов отримання. Дрібнодисперсна структура шару Mo сприяє проникненню атомів Ni крізь нього. Тонкі шари Ni товщиною  $d = 20-30$  нм, отримані з достатньо високою швидкістю конденсації, також мають досить малі розміри зерен. Тому межі зерен плівкових компонент насичуються атомами домішок вже на стадії конденсації. Отже, зразки являють собою складну систему, але при цьому індивідуальність шарів зберігається. Розглянемо результати електронно-мікроскопічних досліджень як невідпалених двошарових плівок на основі Ni та Mo, так і тих, що пройшли низькотемпературну термообробку.

На рис. 2 а наведено мікрознімок від двошарової плівки Ni(20)/Mo(20)/П до відпалювання. Можна бачити характерну для плівок нікелю даної товщини дрібнодисперсну структуру з середнім розміром зерна близько 15 нм. На електронограмі (рис. 2 б) поряд з лініями, які

належать ГЦК-Ni, фіксуються лінії ОЦК-Mo (результати розрахунків наведено в таблиці 2). Отримані дані збігаються з результатами досліджень, які були отримані для одношарових плівок нікелю [5-7,9] та молібдену [6,9,11,12].

На рис. 2 в наведено мікрознімок від двошарової плівки Ni(30)/Mo(20)/П після термообробки до температури  $T_B = 700$  К. Середній розмір зерна після відпалення суттєво змінюється. Поміж дрібних зерен Ni можна бачити значно більші, які утворилися внаслідок рекристалізаційних процесів. Величина середнього розміру зерна становить близько 40 нм. На електроннограмі (рис. 2 г) спостерігаються нові кільця, які відсутні на електроннограмі для невідпаленого зразка. Згідно з результатами розрахунків електроннограм (таб. 2) дифракційні максимуми відповідають фазам ГЦК-Ni та ОЦК-Mo.

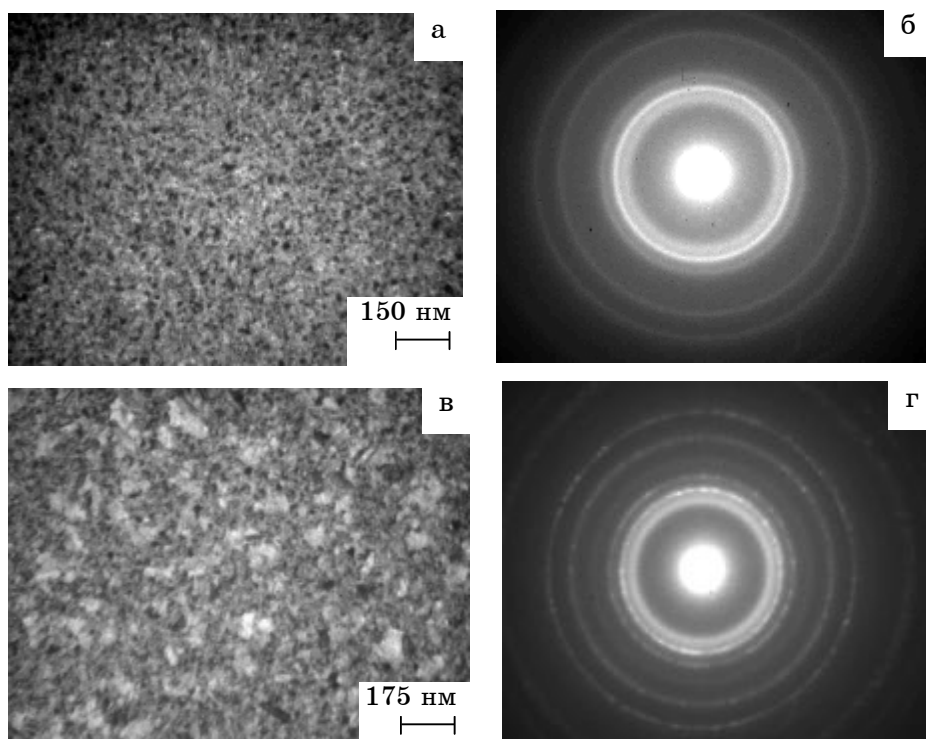


Рисунок 2 - Мікрокристалічна структура (а) і електроннограма (б) плівки Ni(20)/Mo(20) /П після конденсації та мікрокристалічна структура (в) і електроннограма (г) плівки Ni(30)/Mo(20)/П після відпалювання до температури  $T_B=700$  К

Авторами робіт [7], для систем Ni/Fe та [13] – для систем Cu/V і Cu/Cr були зроблені висновки про збереження індивідуальності дрібнодисперсних шарів при почерговій конденсації та відпалюванні до температур  $T_B < 1000$  К. Вони пояснили таку поведінку наявністю бар'єрів (оксидів, карбідів та ін.), утворених внаслідок взаємодії поверхневих атомів плівкових шарів з атомами залишкових газів вакуумної камери. Але, наприклад, автором роботи [5] зазначалося збереження шаруватості в системах Ni/Cr до температури  $T_B < 700$  К, хоча наявність подібних бар'єрів не відмічалася. Таким чином, виходячи з того, що розглядувані системи являють собою зразки з різнотипними кристалічними решітками окремих шарів типу ГЦК-ОЦК, можна зробити

припущення про те, що це і є основним фактором збереження в них індивідуальності окремих атомних шарів після конденсації та низькотемпературного відпалювання. Велика концентрація дефектів кристалічної будови та дрібнодисперсна структура сприяють утворенню зазначених вище бар'єрів та інтерфейсного шару у вигляді плівкового сплаву.

Збереження індивідуальності окремих шарів систем Ni/Мо дає можливість створювати на їх основі багат шарові плівки та прогнозувати їх електрофізичні властивості [10]. Найкращої відповідності експериментальних та розрахункових результатів слід очікувати при апробації теоретичних моделей, в яких ураховуються електрофізичні властивості проміжного шару. Хоча останні на сьогоднішній день потребують проведення комплексних досліджень разом з елементним та структурно-фазовим складом.

Таблиця 2 – Розрахунок електронограм для плівок Ni(20)/Мо(20)/П після конденсації та Ni(30)/Мо(20)/П, відпаленої до температури  $T_B=700\text{ K}$

Пор. номер	hkl	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	a, нм	Фаза	$\bar{a}$ , нм
Ni(20)/Мо(20)/П (невідпалений зразок)						
1	110	ср.	0,224	0,317	ОЦК-Мо	$\bar{a}$ (ОЦК-Мо)= =0,317 ± 0,003 нм  $\bar{a}$ (ГЦК-Ni)= =0,352 ± 0,003 нм
2	111	Д.С.	0,204	0,353	ГЦК-Ni	
3	200	ср.	0,176	0,352	ГЦК-Ni	
4	211	ср.	0,130	0,318	ОЦК-Мо	
5	220	ср.	0,124	0,351	ГЦК-Ni	
6	220	сл.	0,114	0,315	ОЦК-Мо	
7	311	ср.	0,106	0,332	ГЦК-Ni	
8	331	сл.	0,080	0,349	ГЦК-Ni	
9	420	сл.	0,078	0,349	ГЦК-Ni	
Ni(30)/Мо(20)/П (відпалений зразок)						
1	110	ср.	0,224	0,317	ОЦК-Мо	$\bar{a}$ (ОЦК-Мо)= =0,314 ± 0,003 нм  $\bar{a}$ (ГЦК-Ni)= =0,352 ± 0,004 нм
2	111	Д.С.	0,204	0,353	ГЦК-Ni	
3	200	ср.	0,176	0,352	ГЦК-Ni	
4	200	сл.	0,156	0,312	ОЦК-Мо	
5	211	сл.	0,130	0,318	ОЦК-Мо	
6	220	ср.	0,124	0,351	ГЦК-Ni	
7	311	ср.	0,106	0,352	ГЦК-Ni	
8	220	ср.	0,114	0,315	ОЦК-Мо	
9	331	сл.	0,082	0,357	ГЦК-Ni	
10	420	сл.	0,078	0,349	ГЦК-Ni	
11	422	сл.	0,072	0,353	ГЦК-Ni	
Д.С. – дуже сильна, ср. – середня, сл. – слабка						

Розходження експериментальних і табличних [14] даних про міжплощинні відстані для досліджуваних фаз знаходилося в межах похибки  $\Delta d_{hkl} = \pm 0,002$  нм, яка обумовлена насамперед використанням як еталона плівки Al [15].

#### 4 ВИСНОВКИ

Висновки до даної роботи можна сформулювати таким чином:

1 Плівки Ni/Мо після конденсації являють собою складну систему, але індивідуальність окремих дрібнодисперсних шарів зберігається.

2 Низькотемпературне відпалювання систем Ni/Мо у вакуумі в інтервалі температур  $T_B = 300-700\text{ K}$  призводить до того, що відбувається

подальше взаємне проникнення атомів матеріалу нижнього шару у верхній і навпаки, але термодифузія проходить набагато повільніше, ніж конденсаційно-стимульована дифузія.

3 Після відпалювання при температурі  $T_v = 700\text{K}$  протягом 15 хв. індивідуальність окремих шарів зберігається. Середній розмір зерен шару Мо практично не змінюється, а шару Ni – збільшується приблизно в 2 рази.

4 Збереження шаруватості зразків на основі Ni та Мо дає змогу сформувати приладові системи з заданими структурно-фазовим станом та електрофізичними властивостями.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Уивер К. Диффузия в металлических пленках // ФТП / Под ред. М.Х. Франкомба и Р.У. Гофмана. – М.: Мир, 1973. – Т. 6. – С. 334-388.
2. Бенглин Дж., Поут Дж. Взаимодиффузия в системах металл – металл // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. – М.: Мир, 1982. – С. 309 – 360.
3. Гупта Д., Кэмпбелл Д., Хо П. Диффузия по границам зерен // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакция. – М.: Мир, 1982. – С. 163 –249.
4. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. – М.: Машиностроение, 1991. – 447 с.
5. 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. – Суми: Вид-во СумДУ, 2005. – 23 с.
6. Черноус А.М. Розмірні ефекти в електрофізичних властивостях нанокристалічних плівокових систем в умовах взаємної дифузії та фазоутворення: Автореф. дис. ... доктора ф.-м. наук : 01.04.07. – Суми: Вид-во СумДУ, 2006. – 37 с.
7. Бібик В.В. Формування фазового складу та електрофізичних властивостей плівокових систем Ni/Fe та Cr/Fe: Автореф. дис.... канд. фіз.-мат. наук 01.04.07. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 22 с.
8. Проценко С.І., Чешко І.В., Однодворець Л.В. та ін. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівокових матеріалів. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 197 с.
9. Білоус О.А., Токмань В.В., Черноус А.М. Вплив товщини конденсатів Ni,Cu та Мо на структурні характеристики // Тонкие пленки в электронике. –Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001.– С. 177–181.
10. Проценко І.Ю., Сасенко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості).– Суми: Вид-во СумДУ, 2002. –187 с.
11. Білоус О.А., Черноус А.М. Електрофізичні властивості плівок молібдену в умовах внутрішнього розмірного ефекту // ВАНТ. Серия Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.–2003 .–№5.– С.146–151.
12. Бурик І.П., Білінський Є.А., Однодворець Л.В. Структура та електрофізичні властивості нанокристалічних плівок молібдену // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007.- №2. – С. 74 – 78.
13. Гричановська Т.М. Електрофізичні властивості дисперсних матеріалів на основі плівок V,Ti,Cr, Cu та Ni: Автореф. дис.... канд. фіз.-мат. наук 01.04.07. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 23 с.
14. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложение.– М.: Металлургия, 1970.– 107 с.
15. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. Прилади та методи дослідження плівокових матеріалів. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 263 с.

**Бурик І.П.**, здобувач кафедри прикладної фізики;

**Шпетний І.О.**, кандидат фіз.-мат. наук,  
доцент кафедри прикладної фізики;

**Однодворець Л.В.**, кандидат фіз.-мат. наук,  
доцент кафедри прикладної фізики

*Надійшла до редакції 28 листопада 2008 р.*