

## Кінетичні властивості плівкових систем на основі Ni і V та Ni і Ag(Au)

Т.М. Гричановська, Т.С. Холод, Л.А. Циганкова, Н.І. Шумакова, І.В. Чешко

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

(Одержано 01.11.2015; у відредагованій формі – 21.11.15; опубліковано online 24.12.2015)

Представлені результати досліджень кінетичних властивостей (питомий опір і температурний коефіцієнт опору) тришарових плівкових систем на основі Ni і V та Ni і Ag або Au загальною товщиною  $d = 25-55$  нм. Порівняння експериментальних і розрахункових величин ТКО вказують на те, що у термовідпалених тришарових плівках на основі Ni і Ag зберігається індивідуальність окремих шарів, у той час як у плівках на основі Ni і Au, скоріше за все, відбувається утворення твердих розчинів; у плівках на основі Ni і V частково зберігається індивідуальність окремих шарів із стабілізацією твердих розчинів біля інтерфейсів.

**Ключові слова:** Тришарові плівкові системи, Фазовий склад, Питомий опір, Температурний коефіцієнт опору.

PACS numbers: 68.60.Dv, 73.50. – h.

### 1. ВСТУП

Для формування чутливих елементів приладів наноелектроніки і спінтроніки використовується широка номенклатура матеріалів [1, 2]. Інтерес до нанорозмірних і нанокристалічних зразків обумовлений тим, що змінюючи товщину окремих шарів та їх чергування, концентрацію компонентів, режими температурної обробки тощо, можна суттєво впливати на їх фізичні властивості [3-5]. Розроблені в останні роки наноелектронні елементи за своїми експлуатаційними характеристиками складають серйозну конкуренцію традиційним елементам і інтегральним мікросхемам на їх основі [6-8]. У роботі [9] на прикладі двошарових плівкових систем Ni/Ag, які, у відповідності з діаграмами стану, мають обмежену об'ємну розчинність, було показано зв'язок процесів взаємної дифузії з методом осадження шарів, що говорить про те, що нерозчинність компонент не гарантує збереження індивідуальності окремих шарів (відомо, що у високодисперсних системах розчинність компонентів збільшується у порівнянні з масивними зразками [10-14]). Певну роль у збільшенні взаємної розчинності компонент плівкових систем відіграють режими термообробки, які спричиняють рекристалізацію [15]. Авторами роботи [16] досліджено кінетику формування твердих розчинів (т. р.) в шаруватій плівковій системі на основі Au і Ni (що відповідало складу системи з найвищою температурною стійкістю двофазної області) при *in situ* нагріванні в просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Встановлено, що при 290 К практично миттєво відбувається формування твердих розчинів по всій товщині відповідного шару. Авторами [17] наведені результати електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень плівок Ni, Au та сплавів на їх основі, одержаних імпульсним лазерним розпилюванням одноелементних і двоелементних металевих мішеней. Встановлено, що у результаті розпилювання одноелементної мішені Ni або комбінованої мішені  $0,75\text{Ni} + 0,25\text{Au}$  на підкладках формуються плівки з метастабільною ГЦП структурою. Розпилювання комбінованої мішені  $0,50\text{Ni} + 0,50\text{Au}$ , також як і мішені з чистого

золота, призводить до формування плівок зі стабільною ГЦК структурою.

Діаграма стану Ni-V у інтервалі високих температур досить складна і характеризується наявністю проміжних фаз. У роботі [18] на прикладі тришарових плівкових систем на основі Ni і V отриманих методом термічного випаровування було показано, що у невідпаленому стані вони мають фазовий склад ОЦК-V + ГЦК-Ni. Відпалювання при температурі  $T_s < 700$  К не призводить до зміни фазового складу зразків та помітних процесів рекристалізації. При збільшенні температури відпалювання зразків на основі Ni і V до 800-830 К утворюється т.р. (Ni, V) і ГЦК-VO<sub>x</sub>.

Питання про стабільність характеристик плівкових систем надзвичайно важливе з точки зору їх практичного застосування і можливості прогнозування електрофізичних властивостей. Наприклад, аналіз результатів апробації відповідних теоретичних моделей [19], дозволяє прогнозувати можливі значення питомого опору та термічного коефіцієнту опору (ТКО).

Таким чином, існує необхідність у проведенні експериментальних досліджень кінетичних властивостей плівкових систем на основі перехідних (Ni, V) і благородних (Ag, Au) металів.

Вибір як об'єктів дослідження тришарових плівок Ni/V/Ni, Ni/Ag/Ni і Ni/Au/Ni продиктований можливістю порівняння електрофізичних властивостей систем з різною взаємною розчинністю компонент.

### 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для отримання плівкових зразків та дослідження їх електрофізичних властивостей використовувалась вакуумна установка ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери в робочому об'ємі  $\sim 10^{-4}$  Па). Зразки отримували методом електронно-променевого випаровування у вакуумі при температурі підкладки  $T_n \approx 300$  К. Отримані плівки витримували у вакуумі при температурі підкладки протягом години для стабілізації їх властивостей. Товщини плівок контролювалися *in situ* методом кварцового резонатора (точність 10 %), для чого використовувалися промисловий резонатор типу РГ-08 з частотою 10 МГц, ге-

нератор електричних коливань та частотомір ЧЗ-54. Метод дає достовірні результати в робочому інтервалі температур 230-310 К, у випадку коли маса осадженої плівки не перевищує 1 % від маси пластини резонатора. Кінцеву товщину плівок розраховували за методикою запропонованою в роботі [20]. Додатково контроль товщини плівкових систем здійснювався інтерферометричним методом.

При вивченні електрофізичних властивостей як підкладки використовувались скляні пластини з вплавленими молібденовими електродами (термічна обробка до 700 К) та пластини ситалу з попередньо нанесеними мідними контактами з підшаром хрому (термічна обробка до 1000 К). Електричний опір ( $R_n$ ) вимірювався цифровим вольтметром АРРА-104 з точністю  $\pm 0,06\%$ . Температура контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої термопари і мультиметра УТ-70В, що забезпечило точність  $\pm 1$  К.

Відпалювання зразків з метою рекристалізації і термічної стабілізації електрофізичних властивостей здійснювалось за схемою «нагрівання-охолодження» з постійною швидкістю 2-3 К/хв протягом двох-трьох циклів в температурних інтервалах 300-600 К або 300-750 К.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури здійснювали на вільних плівках після їх охолодження до кімнатної температури з використанням електронного мікроскопа ПЕМ-125К. Електроннограмми плівкових матеріалів розшифровувалися за стандартною методикою з використанням як еталону плівок Al.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Температурна залежність питомого опору та ТКО

На рис. 1 представлені типові температурні залежності питомого опору тришарових плівкових систем впродовж двох термостабілізаційних циклів в температурних інтервалах 300-600 К і 300-750 К.

$$\beta = \sum_{i=1}^n \beta_i + \frac{\sum_{i=1}^n d_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^n d_i} - \frac{\sum_{i,k,m=1}^n d_i \alpha_i \rho_k \rho_m \dots}{\sum_{i,k,m=1}^n d_i \rho_k \rho_m \dots} - \frac{\sum_{i,k,m=1}^n d_i (\beta_k + \beta_m + \dots + \beta_n) \rho_k \rho_m}{\sum_{i,k,m=1}^n d_i \rho_k \rho_m \dots}, i \neq k \neq m \quad (3.1)$$

або для плівкового твердого розчину:

$$\beta = \frac{1}{\rho_{\text{зал}} + \sum_{i=1}^n c_i \rho_i} \sum_{i=1}^n c_i \beta_i \rho_i \quad (3.2)$$

У формулах (3.1) і (3.2) використані наступні позначення:  $d_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\alpha_i$  – товщина, питомий опір, ТКО та термічний коефіцієнт лінійного розширення  $i$ -го шару плівкової системи відповідно;  $c_i$  – концентрація  $i$ -го компоненту;  $\rho_{\text{зал}}$  – залишковий питомий опір зразка. Концентрація окремих компонент розраховувалась за співвідношенням:

$$c_i = \frac{D_i d_i \mu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^n D_i d_i \mu_i^{-1}}, \quad (3.3)$$

Така поведінка температурних залежностей питомого опору ( $\rho$ ) при нагріванні та охолодженні може свідчити про завершення процесів термостабілізації і масоперенесення (взаємної дифузії, утворення твердих розчинів та ін.) в плівкових системах.

Опір плівок після термообробки має менші значення, ніж у свіжосконденсованих зразках. Якщо для плівкових систем з низькою взаємною розчинністю (Ni/Ag/Ni) це очікуване явище, то для систем з високою взаємною розчинністю (Ni/V/Ni або Ni/Au/Ni) цей факт може свідчити про відсутність високоомних твердих розчинів. Автори роботи [4] таке зменшення опору після відпалювання пояснили шунтуванням опору плівки в цілому шаром Ni. Так, при відпалюванні Ni/V/Ni до 650 К питомий опір зменшився з  $21 \cdot 10^{-7}$  до  $13,5 \cdot 10^{-7}$  Ом м. Після відпалювання до 750 К питомий опір системи Ni/Au/Ni загальною товщиною  $d = 30$  нм зменшився у 2,2 рази, тоді як плівкової системи з  $d = 55$  нм – у 1,4 рази. На вставках рис. 1 представлена температурна залежність ТКО  $\beta(T)$ , величина якого визначалась за кривою охолодження II-го термостабілізаційного циклу.

Слід також відмітити, що в досліджених плівкових системах не проявляються особливості на залежностях  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  при характеристичних температурах Дебая ( $\theta_{0D}$  (Ni) = 465 К і  $\theta_{0D}$  (V) = 390 К) та Кюрі ( $\theta_{0C}$  (Ni) = 627 К) [21] на відміну від робіт [22, 23], в яких спостерігались характерні мінімуми і максимуми та зломи залежностей при вказаних температурах.

Деякі особливості при характеристичних температурах також мають місце в результаті дії так званих концентраційних ефектів [24].

#### 3.2 Порівняння експериментальних і розрахункових величин ТКО

Розрахункові величини ТКО були отримані на основі феноменологічних моделей [25, 26] для багатшарової плівки, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів:

де  $D$  і  $\mu$  – густина і молярна маса відповідно.

$$\text{Асимптотичні значення } \beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta \text{ та } \rho_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho$$

визначались шляхом екстраполяції на нуль залежностей  $\rho$  від  $d^{-1}$  та  $\beta$  від  $d^{-1}$ . Дані, представлені в табл. 1, дозволяють порівняти величини  $\rho_0$  і  $\beta_0$  для масивних полікристалів та  $\rho_{\infty}$  і  $\beta_{\infty}$  для масивних конденсатів.

Результати апробації співвідношень (3.1) і (3.2), наведені в табл. 2. Аналіз отриманих даних показав наступне. Для всіх зразків Ni/Ag/Ni розрахунок ТКО за співвідношенням (3.1) дає найменше відхилення від експериментальних результатів (10-12 %). У той же час розрахунок за співвідношенням (3.2) дає значно більше відхилення (36-41 %), оскільки Ni і Ag мають низьку взаємну розчинність (що підтверджується електронографічними дослідженнями), і для

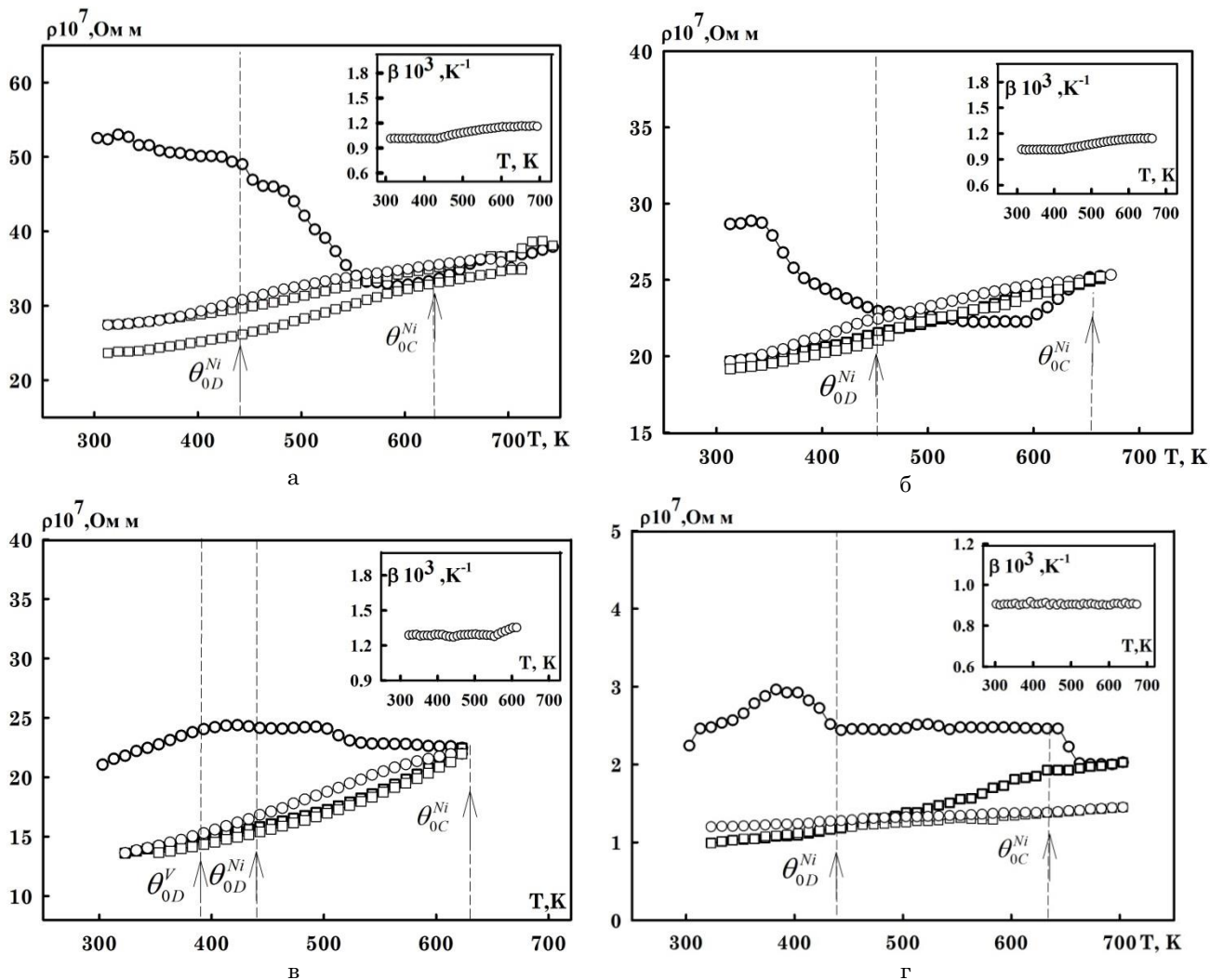


Рис. 1 – Температурна залежність питомого опору і ТК0 (на вставках) для плівкових систем Ni(10)/Au(5)/Ni(15)/Π (а), Ni(10)/Au(5)/Ni(40)/Π (б), Ni(10)/V(5)/Ni(40)/Π (в), Ni(10)/Ag(5)/Ni(40)/Π (г)

Таблиця 1 – Значення питомого опору і ТК0 масивних зразків і нескінченно товстих плівок

Метал	$\rho \cdot 10^8, \text{ Ом м}$		$\text{ТКО} \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	
	$\rho_\infty$	$\rho_0$ [21]	$\beta_\infty$	$\beta_0$ [21]
Ni	10.20	6.84	4.1	6.5
Au	4.13	2.06	2.2	4.5
Ag	3.10	1.49	1.9	4.0
V	37.50	18.20	1.1	2.8

Таблиця 2 – Експериментальні і розрахункові значення ТК0 плівкових систем

№	Зразки (нм)	d, нм	c <sub>Ni</sub> , ат. %	$\beta_{\text{екс}}, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\beta_{\text{роз}}, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$		$\frac{ \beta_{\text{екс}} - \beta_{\text{роз}} }{\beta_{\text{екс}}}, \%$	
					(3.1)	(3.2)	(3.1)	(3.2)
1	Ni(5)/Au(5)/Ni(15)/Π	25	86	1.07	1.37	0.95	28.7	11.2
2	Ni(10)/Au(5)/Ni(15)/Π	30	88	1.15	1.46	0.95	26.9	17.4
3	Ni(10)/Au(5)/Ni(40)/Π	55	93	1.23	1.48	1.09	20.3	11.4
4	Ni(5)/Ag(5)/Ni(45)/Π	55	82	1.76	1.97	1.12	11.9	36.4
5	Ni(10)/Ag(5)/Ni(40)/Π	55	82	1.94	1.71	1.14	11.9	41.2
6	Ni(10)/V(5)/Ni(40)/Π	55	92	1.36	1.82	0.97	33.8	28.7
7	Ni(10)/V(5)/Ni(45)/Π	60	94	1.52	2.01	1.1	33.24	27.63

і для плівок на їх основі співвідношення (3.2) не може бути застосоване. У цих плівкових системах до великої міри зберігається індивідуальність окремих шарів. Значення ТКО для систем на основі Ni і Au відповідає експериментальним даним з точністю 11-17 % (співвід. 3.2) і 20-29 % (співвід. 3.1). Із даних табл. 2 можна зробити висновок, що у зразках на основі Ni і Au при концентрації 86-93 ат. % Ni утворюється твердий розчин. У випадку плівкових систем на основі Ni і V експериментальні величини ТКО практично з однаковим ступенем відповідають розрахунковим (відхилення від 28 до 34 %), що пов'язане із частковим збереженням індивідуальності окремих шарів і утворенням твердих розчинів біля інтерфейсів.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Тришарові плівкові системи на основі Ni і V та Ni і (Ag)Au загальною товщиною від 25 до 55 нм, отримані методом електронно-променевого випаро-

вування у вакуумі при температурі підкладки 300 К, мають фазовий склад ГЦК-Ni + ОЦК-V, ГЦК-Ni + ГЦК-Ag та ГЦК-Ni + ГЦК-Au відповідно.

2. Термообробка до 650-750 К з наступним охолодженням до 300 К викликає зменшення питомого опору всіх зразків незалежно від матеріалу прошарку (V, Ag або Au), що свідчить про відсутність високоомних інтерметалевих фаз.

3. Розрахунки на основі феноменологічних моделей для ТКО вказують на те, що у термовідпалених тришарових плівках на основі Ni і Ag до великої міри зберігається індивідуальність окремих шарів, у той час як у плівках на основі Ni і Au відбувається утворення твердих розчинів; у плівках на основі Ni і V частково зберігається індивідуальність окремих шарів із стабілізацією твердих розчинів біля інтерфейсів.

Робота виконана у рамках держбюджетної тематики № 0115U000689 Міністерства освіти і науки України (2015-2017 рр.).

### Kinetic Properties of the Film Systems Based on Ni i V and Ni i Ag(Au)

T.M. Grychanov'ska, T.S. Kholod, L.A. Tsygankova, N.I. Shumakova, I.V. Cheshko

*Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov St., 40007 Sumy, Ukraine*

The results of kinetic properties (resistivity and temperature coefficient of resistance) of the three-layer film systems based on Ni and V and Ni, Ag or Au with total thickness  $d = 25-55$  nm were presented here. Comparison of experimental and calculated values indicates that in annealing three-layer films based on Ni and Ag is saved individuality of separate layers, while in the films based on Ni and Au, most likely, the formation of solid solutions; in films based on Ni and V partially saved individuality of separate layers with stabilized of the solid solution near interfaces.

**Keywords:** Three-layer film systems, Phase state, Resistivity, Temperature coefficient of resistance.

### Кинетические свойства пленочных систем на основе Ni и V или Ni и Ag(Au)

Т.М. Гричановская, Т.С. Холод, Л.А. Цыганкова, Н.И. Шумакова, И.В. Чешко

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

Представлены результаты исследований кинетических свойств (удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления) трехслойных пленочных систем на основе Ni и V и Ni и Ag или Au общей толщиной  $d = 25-55$  нм. Сравнение экспериментальных и расчетных величин ТКС указывают на то, что в отожженных трехслойных пленках на основе Ni и Ag сохраняется индивидуальность отдельных слоев, в то время как в пленках на основе Ni и Au, скорее всего, происходит образование твердых растворов; в пленках на основе Ni и V частично сохраняется индивидуальность отдельных слоев со стабилизацией твердых растворов возле интерфейсов.

**Ключевые слова:** Трехслойные пленочные системы, Фазовый состав, Удельное сопротивление, Температурный коэффициент сопротивления.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Ustinovshikov, *J. Alloy. Compd.* **575**, 10 (2013).
2. I.M. Pазukha, Z.M. Makukha, Yu.M. Shabelnyk, I.Yu. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 1, 01031 (2014).
3. В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля, *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах* (Київ: Академперіодика: 2001) (V.V. Skorokhod, I.V. Yvanova, A.V. Rahulya, *Fizyko-khimichna kinetyka v nanostрукturnykh systemakh* (Kyiv: Akadempriodyka: 2001)).
4. Т.М. Гречановська, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, І.О. Шпетний, *Металлофіз. новейшие технол.* **28** № 2, 267 (2006) (Т.М. Grychanovska, I.Yu. Protsenko, A.M. Chornous, I.O. Shpetnyi, *Metallofiz. Nov. Technol.* **28** No 2, 267 (2006)).
5. С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний, І.В. Пазуха, Л.В. Одродворець, І.Ю. Проценко, О.В. Синашенко, *Успехи физ. мет.* **8**, 247 (2007) (S.I. Protsenko, I.V. Cheshko, D.V. Velykodnyi, I.V. Pазukha, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, O.V. Synashenko, *Usp. Fiz. Met.* **8**, 247 (2007)).
6. В.І. Босій, Н.Г. Данилов, В.П. Кохан, *Технологія та конструювання в електронній апаратурі* No 3, 43 (2007) (V.I. Bosyy, O.H. Danylov, V.P. Kokhan, *Tekhnolohiya ta konstruyivannya v elektronniy aparaturi* No 3, 43 (2007)).
7. Е.В. Ерофеев, В.А. Кагадей, *Микроэлектроника* 41 No 2, 1 (2012) (Ye.V. Yerofeyev, V.A. Kagadey, *Mikroelektronika* 41 No 2, 1 (2012)).
8. G. Rajaram, T.S. Abhilash, Ch. Ravi Kumar, *CS MAN-TECH Conference* (Boston: Massachusetts, USA: 2012).
9. J Mashaiekhy, Z Shafieizadeh, H Nahidi, S Sharifi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 205302 (2012).
10. Л.С. Палатник, Б.Т. Бойко, *ФММ* **11**, 123 (1961) (L.S. Palatnik, B.T. Boyko, *FMM* **11**, 123 (1961)).
11. Н.Т. Гладких, А.И. Песин, И.Е. Проценко, М.А. Чекарев, *Укр. физ. журн.* **18**, 208 (1973) (N.T. Gladkikh, A.I. Pesin, I.Ye. Protsenko, M.A. Chekarev, *Ukr. J. Phys.* **18**, 208 (1973)).
12. Н.Т. Гладких, Н.А. Жукова, И.Е. Проценко, М.А. Чекарев, *ФММ* **36**, 84 (1973) (N.T. Gladkikh, N.A. Zhukova, I.Ye. Protsenko, M.A. Chekarev, *FMM* **36**, 84 (1973)).
13. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева и др., *Изв. АН СССР. Металлы* № 2, 175 (1985) (S.P. Chizhik, N.T. Gladkikh, L.P. Grigor'yeva i dr., *Izv. AN SSSR. Metally* No 2, 175 (1985)).
14. В.І. Дибков, *Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія* (Київ: ПІМ: 2002) (V.I. Dybkov, *Tverdofazna khimichna kinetyka i reaktiynna dyfuziya* (Kyiv: IPM: 2002)).
15. І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, І.О. Шпетний, *Вісник Львівського національного університету. Серія фізична* № 36, 116 (2003) (I.Yu. Protsenko, A.M. Chornous, I.O. Shpetnyy, *Visnyk Lvivskoho natsional'noho universytetu. Seriya fizychna* No 36, 116 (2003)).
16. С.И. Богатыренко, *Ж. техн. физ.* **84** № 9, 113 (2014) (S.I. Bogatyrenko, *Zh. Tekhn. Fiz.* **84** No 9, 113 (2014)).
17. А.Г. Багмут, И.А. Багмут, В.А. Жучков, Г.П. Николайчук, А.Н. Красников, *ФИП* **8** № 1, 36 (2010) (A.G. Bagmut, I.A. Bagmut, V.A. Zhukov, G.P. Nikolaychuk, A.N. Krasnikov, *FIP* **8** No 1, 36 (2010)).
18. Т.М. Grychanovska, V.V. Bibyk, I.P. Buryk, O.S. Gryschnik, L.A. Sheshenya, *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 1, 01014 (2013).
19. Л.В. Дехтярук, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, *Успехи физ. мет.* **8** № 1, 21 (2007) (L.V. Dekhtyaruk, I.Yu. Protsenko, A.M. Chornous, *Usp. Fiz. Met.* **8** No 1, 21 (2007)).
20. J. Onsgaard, W. Huang, *Surf. Interf. Anal.* **9**, 119 (1986).
21. *Фізико-хімічні властивості елементів: Справочник* (Под ред. Г.В. Самсонова) (Київ: Наук. Думка: 1965) (*Fiziko-khimicheskiye svoystva elementov: Spravochnik* (Pod red. G.V. Samsonova) (Kiev: Nauk. Dumka: 1965)).
22. В.В. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин и др., *Укр. физ. журн.* **30** № 3, 435(1985) (V.V. Loboda, I.Ye. Protsenko, M.D. Smolin i dr., *Ukr. J. Phys.* **30** No 3, 435(1985)).
23. І.Ю. Проценко, В.А. Саєнко, *Тонкі металеві плівки (технологія і властивості)* (Суми: СумДУ: 2002) (I.Yu. Protsenko, V.A. Sayenko, *Tonki metalevi plivky (tehnolohiya i vlastyvosti)* (Sumy: SumDU: 2002)).
24. A. Chornous, L. Dekhtyaruk, M. Marszalek, I. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.* **41** No 4, 388 (2006).
25. I.Yu Protsenko, L.V. Odnodvoretz, A.M. Chornous, *Met. Phys. Adv. Tech.* **18**, 47 (1999).
26. I. Protsenko, L. Odnodvoretz, S. Petrenko, A. Chornous, *Cryst. Res. Technol.* **30** No 8, 1079 (1995).