

Терморезистивні властивості плівкових твердих розчинів на основі Cu та Ni

С.М. Калініченко, О.П. Ткач, Т.М. Гричановська, Л.В. Однодворець

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

(Получено 26.10.2015; опубліковано online – 10.12.2015)

Досліджені фазовий склад і терморезистивні властивості плівкових твердих розчинів (т.р.) на основі Cu і Ni, отриманих методом пошарової конденсації металів з наступною термообробкою в інтервалі температур 300-800 К. Зроблено висновок, що відносно мала величина термічного коефіцієнту опору ($\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) пов'язана із суттєвою роллю додаткового механізму розсіювання на особливостях кристалічної будови т.р. і на атомах Ni, які розчиняються у Cu матриці. Установлено, що в досліджених інтервалах товщини, концентрацій атомів Ni і температур ГЦК-т.р. (Cu, Ni) має фізичні параметри (електричний опір, температурний коефіцієнт опору, інтервал робочих температур), що відповідають вимогам до промислових низькоомних терморезисторів.

Ключові слова: Твердий розчин, Концентрація атомів магнітної компоненти, Температурний коефіцієнт опору.

PACS number: 81.40.Wx

1. ВСТУП

Широке використання багатошарових плівкових матеріалів у мікроелектроніці, спінтроніці і сенсорній техніці постійно стимулює дослідження температурних і концентраційних ефектів у їх електрофізичних та магніторезистивних властивостях (див., наприклад, [1, 2]), оскільки в таких системах можуть стабілізуватися інтерметалідні фази, гранульовані та упорядковані тверді розчини (т.р.).

Плівкові системи на основі феромагнітних і благородних металів – цікаві об'єкти з точки зору їх практичного використання для створення терморезисторів, елементів магніто-оптичних і сенсорних систем із стабільними робочими параметрами і характеристиками в широкому інтервалі температур.

У роботах [3, 4] увага акцентується на сильному впливі якості і кількості інтерфейсів на магніторезистивні властивості мультишарів Cu / Ni. Згідно [4] кількість інтерфейсів дуже суттєво впливає на величину магнітоопору, але, в той час, автори [3] акцентують увагу на негативному впливі процесів перемагнічування атомів і формуванні інтерметалідів біля інтерфейсів на магнітоопір. Питання про можливість покращення якості інтерфейсів у результаті дифузійних процесів на інтерфейсі Co(1 нм) / Cu(2 нм) аналізувався в роботі [5] (мова іде про вплив атомів сурфактантів на упорядкування структури і зменшення шорсткості інтерфейсів). Таким чином, процеси, які вказуються у роботі [3], можна частково нівелювати завдяки вдало сформованим інтерфейсам.

Дослідження властивостей плівок на основі Ni і Cu є актуальними, оскільки такі матеріали виступають як замітники дорогих благородних металів при виготовленні чутливих елементів терморезисторів і низькоомних резисторів та струмопровідних доріжок.

Плівкові системи на основі Cu і Ni мають ряд унікальних властивостей, пов'язаних із лінійною залежністю опору в широкому інтервалі температур, сильною перпендикулярною анізотропією, обмінною взаємодією та гігантським магнітоопором [6, 7]. Ряд сплавів на основі Ni та Cu отримали широке технічне застосування; серед них можна виділити мельхіор ($c_{Ni} = 20$ ат. %), нікелін ($c_{Ni} = 32$ ат. %) і константан

($c_{Ni} = 40-45$ ат. %) – сплави, які мають високий питомий електричний опір (ρ) і малий ТКО (β).

Згідно діаграми стану для масивних бінарних систем Ni-Cu (рис. 1), атоми Ni і Cu у всьому інтервалі концентрацій утворюють тверді розчини ГЦК-т.р. (Cu, Ni) з параметром $a = (0,3524-0,3615)$ нм [8].

Вивчення впливу температури осадження на ТКО плівкових сплавів на основі Cu і Ni (концентрація $c_{Ni} = 46$ ат. %), отриманих методом магнетронного розпилення на підкладки з оксиду кремнію з орієнтацією (100) показали [9], що при підвищенні температури від 300 до 600 К відбувається зменшення питомого опору від $7,5 \cdot 10^{-7}$ до $4,0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м.

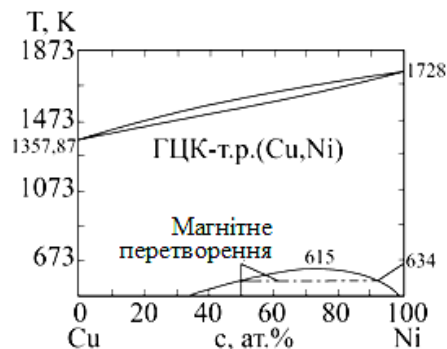


Рис. 1 – Діаграма стану бінарної системи Cu-Ni. Із роботи [8]

Автори [3] прийшли до висновку, що параметр кристалічної решітки твердого розчину т.р. (Cu, Ni) зменшується при збільшенні в системі концентрації атомів Ni та в межах експериментальної точності задовольняють правилу Вегарда. Електронно-мікроскопічні дослідження, проведені в роботі [10], для малих частинок сплаву на основі Cu і Ni при $c_{Ni} = 50-62$ ат. %, отриманих методом випарування рідкого сплаву в потоці гелію, показали, що отримані сферичні частинки мають ГЦК-решітку з параметром $a = (0,3555-0,3564)$ нм. Авторами роботи [11] установлено, що в плівках сплаву на основі Cu і Ni, отриманого методом одночасної конденсації металів з двох джерел, параметр решітки значно більший у порівнянні із параметром решітки масивних зразків. Цей факт пояснюється [11] частковим проникненням

атомів із залишкової атмосфери в решітку сплаву. Крім того при концентрації $c_{Ni} \cong 68$ ат. % авторами спостерігався фазовий перехід парамагнітний \rightarrow феромагнітний стан, що якісно узгоджується із даними робіт [3, 8].

Аналіз літературних результатів щодо фазового складу і електрофізичних властивостей плівкових систем на основі Ni і Cu вказує на певну їх обмеженість та невідповідність даних різних авторів, що визначило мету даної роботи: уточнення даних стосовно впливу термообробки на фазовий склад плівок у широкому інтервалі концентрацій магнітної компоненти; встановлення концентраційної залежності параметра кристалічної решітки і величини ТКО плівкових твердих розчинів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримання плівкових т.р. методом пошарової і одночасної конденсації в вакуумі інтенсивно розвивається і набуває широкого поширення в різних галузях електронної і сенсорної техніки завдяки універсальності технології, високої продуктивності процесу, малій енергоємності, відсутності забруднення навколишнього середовища. Ці та ряд інших показників визначають конкурентоспроможність даного методу в порівнянні з іншими методами отримання тонких плівок (електроосадження, металізація, розпилення та ін.).

Формування плівкових нанорозмірних систем методом пошарової конденсації проводилася у вакуумній установці ВУП-5М (тиск $p \sim 10^{-3} \cdot 10^{-4}$ Па). З метою рекристалізації, заліковування дефектів кристалічної будови, термостабілізації електричних властивостей та забезпечення необхідних умов для масоперенесення і фазоутворення плівкові зразки відпалювались протягом трьох термостабілізаційних циклів за схемою «нагрівання \leftrightarrow охолодження» з постійною швидкістю 2-3 К/хв у температурному інтервалі 300-700 К.

Отримання температурної залежності питомого опору і розрахунок ТКО дво- і тришарових плівок проводилося в автоматичному режимі за двохточковою схемою. Як підкладки (П) використовувались ситалові та скляні пластини із нанесеними низькоомними контактними майданчиками. Через спеціальну маску осаджувалася плівка із наперед заданими геометричними розмірами. Вимірювання опору здійснювалося при кімнатній температурі через низькоомні притискні контакти мультиметром НР 34410А з точністю 0,001 Ом, для контролю якої використовувалась хромель-алюмелева термопара з мультиметром Escort EDM3150 (точність ± 1 К).

Концентрація атомів окремих компонент для плівок з i -ю кількістю шарів була визначена розрахунковим методом за співвідношенням:

$$C_i = \frac{D_i d_i \mu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^n D_i d_i \mu_i^{-1}}$$

де D і μ – густина і молярна маса металів.

Розрахунок інтегрального (середнього) значення ТКО (β) здійснювався за кривою охолодження II-го –

III-го термостабілізаційних циклів залежності опору від температури $R(T)$ за співвідношенням

$$\beta = \frac{1}{R(300K)} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T},$$

де $\Delta R = R(T) - R(300 \text{ K})$; $R(300 \text{ K})$ – початковий опір; ΔT – температурний інтервал.

Дослідження фазового складу здійснювалося методом електронографії та просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К).

Як еталон використовували відпалену плівку Al товщиною $d = 40$ нм, що забезпечувало точність вимірювання міжплощинних відстаней $\Delta d_{hkl} = \pm 10^{-3}$ нм.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

У невідпалених плівкових системах кристалічна структура виключно дисперсна (рис. 2а). Результати досліджень вказують на те, що формування ГЦК-т.р. (Cu, Ni) з параметрами кристалічної решітки від 0,353 до 0,362 нм в залежності концентрації атомів Ni, відбувається вже на стадії конденсації. Після відпалювання плівок на основі Ni і Cu (при $c_{Ni} = 40$ -50 ат. %) в інтервалі температур 300-700 К відбувається формування ГЦК-т.р. (Cu, Ni) по всьому об'єму зразка (рис. 2б, табл. 1).

Залежність параметра решітки плівкових т.р. (Cu, Ni), побудована на основі результатів різних авторів і отриманих нами, наведена на рис. 3. Аналіз робіт різних авторів показує, що розкид значень параметра a в концентраційному інтервалі від 10 до 85 ат. % Ni обумовлений різними умовами отримання (швидкість конденсації, методи пошарової і одночасної конденсації металів, епітаксії та, у випадку наночастинок – метод випаровування рідкого сплаву в потоці гелія), різними матеріалами підкладок (ситал, монокристали (001)MgO) та загальної товщини плівок. Це ставить під сумнів висновок [3] про виконання правила Веґарда в двошарових плівках Cu / Ni.

Згідно даних [3], при концентраціях c_{Ni} , більших 75 ат. %, т.р. (Cu, Ni) мають феромагнітні властивості. Якісним підтвердженням цього висновку може бути залежність a від c_{Ni} на рис. 3, на якому граничні криві 1 і 2 наближаються одна до одної.

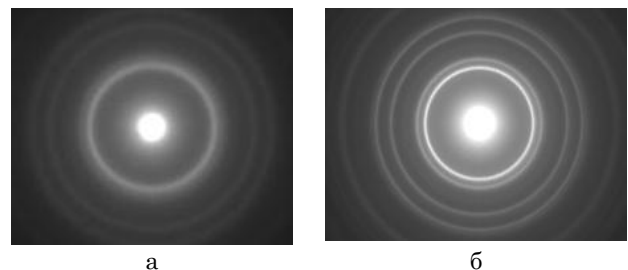


Рис. 2 – Дифракційна картина від свіжосконденсованої (а) та відпаленої до 700 К (б) плівки Ni(10) / Cu(12) / Ni(8) / П, $c_{Ni} = 67$ ат. %. Тут і далі вимірювання проводились при $T = 300$ К

При переході від одношарових до багатошарових плівкових систем на характер залежності $R(T)$ під час

Таблиця 1 – Розшифрування електронограмів від плівки Ni(10) / Cu(12) / Ni(8)П ($c_{Ni} = 67$ ат. %)

№ п/п	$T_a = 300$ К				$T_a = 700$ К			
	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм
1	С	2,055	111	0,356	Д.С	2,066	111	0,357
2	Д.С	1,785	200	0,357	ср	1,790	200	0,358
3	С	1,262	220	0,357	ср	1,264	220	0,357
4	ср	1,077	311	0,357	сл	1,079	311	0,358
5	сл	1,028	222	0,356	сл	1,033	222	0,357
6	сл	0,893	400	0,357	сл	0,895	400	0,358
а _{ср} (т.р.(Cu, Ni)) = 0,357 нм				а _{ср} (т.р.(Cu, Ni)) = 0,358 нм				
Д.С – дуже сильна; С – сильна; ср – середня; сл – слабка								

першого циклу відпалювання впливають не тільки процеси заліковування дефектів і рекристалізації, а й масоперенесення і фазоутворення. Це проявляється в тому, що на температурних залежностях опору плівок як в процесі термостабілізації, так і у термостабілізованих зразках, можуть з'являтися особливості, що відображають ті чи інші зміни у фазовому складі плівок.

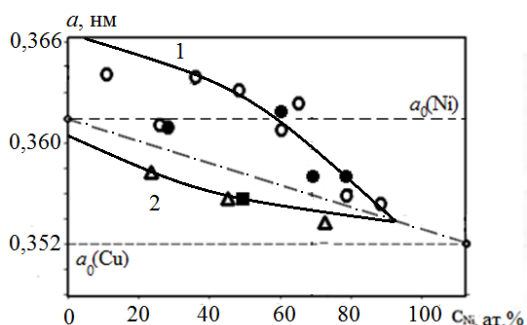


Рис. 3 – Концентраційна залежність параметра ГЦК-решітки плівкових т.р.(Cu, Ni). Дані різних авторів: Δ - [3]; \blacksquare - [10]; \circ - [11]; \bullet - наші дані. Штрих-пунктирна лінія – правило Вегарда

На рис. 4 наведені типові температурні залежності опору для тришарових плівок на основі Ni і Cu. Для всіх залежностей характерним є лінійний характер при охолодженні на II – III-ому термостабілізаційних циклах. У таблиці 2 наведена концентраційна залежність величини ТКО для плівок для ГЦК-т.р. (Cu, Ni), сформованого методами одночасної конденсації з наступною термообробкою і одночасної конденсації металів з двох джерел. Результати табл. 2 вказують на задовільну узгодженість наших даних і результатів роботи [11], якщо їх нормувати на однакову товщину.

Вищевказані залежності $R(T)$, які мають лінійний характер в інтервалі температур 300-700 К, були отримані для серії тришарових плівок загальною товщиною 30-85 нм та товщиною окремих шарів від 5 до 20 нм. У залежності від концентрації атомів магнітного металу значення ТКО в температурному інтервалі 300-700 К змінюється від $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при зміні концентрації атомів Ni від 15 до 80 %, що відповідає вимогам до промислових терморезисторів з низьким номінальним опором.

Мінімальне значення β (максимальна термічна стабільність плівки) спостерігається при концентрації $c_{Ni} = 40-60$ ат. %.

Відносно мала величина β говорить про те, що у т.р., як і в однокомпонентних плівках, проявляються різні процеси розсіювання електронів. У наших попередніх роботах [12-14] були вивчені т.зв. температурні і деформаційні ефекти в електрофізичних властивостях одно- і багатшарових плівок. Мова іде про вплив температури або деформації на середню довжину вільного пробігу електронів та коефіцієнти розсіювання на зовнішніх поверхнях і коефіцієнти проходження меж зерен та інтерфейсів електронами.

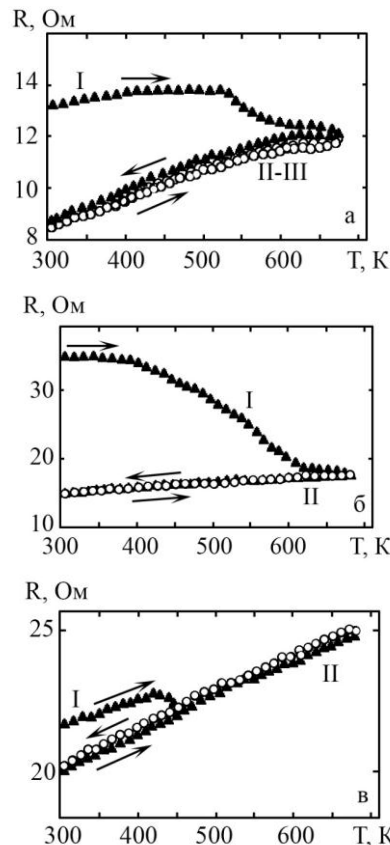


Рис. 4 – Температурні залежності опору для ГЦК-т.р. (Cu, Ni) загальною товщиною 35-45 нм з різною концентрацією Ni, ат. %: а – 67; б – 60; в – 52. I – III – номери термостабілізаційних циклів

У даному випадку, крім указаних температурних ефектів розсіювання, очевидно, дуже суттєву роль відіграє додатковий механізм розсіювання на особливостях кристалічної будови т.р. і на атомах Ni, які розчиняються у Cu матриці.

Таблиця 2 – Концентраційна залежність ТКО для ГЦК-т.р. (Cu, Ni)

сNi, ат.%	Наші дані (метод пошарової конденсації металів)		Дані [11] (метод одночасної кон- денсації металів)	
	загальна товщина, нм	$\beta 10^3, K^{-1}$	загальна товщина, нм	$\beta 10^3, K^{-1}$
15	70	0,74	90	1,3-1,4
38	45	0,65	37	0,6-0,9
52	45	0,55	40	0,2-0,8
60	45	0,75	-	-
70	35	1,08	-	-
73	50	1,12	-	-
80	85	1,14	71	0,9

4. ВИСНОВКИ

1. Електронографічні дослідження двокомпонентних плівкових систем на основі Cu і Ni товщиною від 30 до 85 нм вказують на залежність їх фазового складу від

умов отримання. Термовідпалювання зразків в інтервалі температур 300-700 К призводить до формування в системах ГЦК твердого розчину (Cu, Ni) з параметром решітки 0,353-0,362 нм, що знаходиться в інтервалі узагальнених значень параметра за даними різних авторів.

2. Відносно мала величина термічного коефіцієнту опору ($\sim 10^{-4} K^{-1}$) пов'язана із суттєвою роллю додаткового механізму розсіювання на особливостях кристалічної будови т.р. і на атомах Ni, які розчиняються у Cu матриці.

3. Установлено, що електричний опір ($R = 10-30 \text{ Ом}$), температурний коефіцієнт опору ($\beta = 0,55-1,15) \cdot 10^{-3} K^{-1}$) та інтервал робочих температур 300-700 К плівкового т.р. (Cu, Ni) як замітника благородних металів при виготовленні чутливих елементів терморезисторів та струмопровідних доріжок, відповідають параметрам промислових низькоомних терморезисторів.

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

Thermoresistive Properties of the Thin Film Solid Solutions Based on Cu and Ni

S.M. Kalinichenko, O.P. Tkach, T.M. Hrychanovska, L.V. Odnodvoretz

Sumy State University, 2, R.-Korsakov St., 40007 Sumy, Ukraine

The phase composition and properties of thermoresistive thin film solid solutions (s.s.) based on Cu and Ni obtained by condensation of layered metal followed by annealing in the temperature range of 300-800 K were investigated. It was concluded that the relatively small value of the thermal coefficient of resistance ($\sim 10^{-4} K^{-1}$) related to the essential role of an additional mechanism of scattering on particular crystalline structure and on Ni atoms are dissolved in the Cu matrix. It was established that in the investigated ranges of thicknesses, concentrations of Ni atoms and temperatures the bcc s.s. (Cu, Ni) has physical properties (electrical resistance, temperature coefficient of resistance, range on the temperature) which meet the requirements for industrial low-thermistors.

Keywords: Solid solution, Concentration of magnetic component atoms, Temperature coefficient of resistance.

Терморезистивные свойства пленочных твердых растворов на основе Cu и Ni

С.Н. Калиниченко, Е.П. Ткач, Т.М. Гричановская, Л.В. Оdnodvoretz

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

Исследованы фазовый состав и терморезистивные свойства пленочных твердых растворов (т.р.) на основе Cu и Ni, полученных методом послойной конденсации с последующей термообработкой в интервале температур 300-800 К. Сделан вывод о том, что относительно малая величина температурного коэффициента сопротивления ($\sim 10^{-4} K^{-1}$) связана с существенной ролью дополнительного механизма рассеивания на особенностях кристаллической структуры т.р. и атомах Ni, которые растворяются в матрице Cu. Установлено, что в исследуемых интервалах толщин, концентраций атомов Ni и температур ГЦК-т.р. (Cu, Ni) имеет физические параметры (электрическое сопротивление, температурный коэффициент сопротивления, интервал рабочих температур), что соответствует требованиям к промышленным низкоомным терморезисторам.

Ключевые слова: Твердый раствор, Концентрация атомов магнитной компоненты, Температурный коэффициент сопротивления.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. K.V. Tyschenko, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **33**, 1351 (2011).
2. I.Yu. Protsenko, I.V. Cheshko, L.V. Odnodvoretz, D.M. Kondrakhova, O.V. Pylypenko, Yu.M. Shabelnyk, O.V. Vlasenko, *Usp. Fiz. Metall.* **14**, 229 (2013).
3. В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, В.С. Жигалов, *Письма в ЖЭТФ* **88** № 8, 592 (2008) (V.G. Myagkov, L.Ye. Bykova, G.N. Bondarenko, V.S. Zhigalov, *JETP Lett.* **102** (2015)).
4. S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 309 (2010).
5. M. Marszalek, A. Polit, V. Tokman, Ye. Zabala, I. Protsenko, *Surf. Sci.* **601**, 4454 (2007).
6. M. Hecker, D. Tietjen, C.M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 7203 (2002).
7. C.B. Ene, G. Schmitz, R. Kirchheim, *Surf. Interf. Anal.* **39**, 227 (2007).
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1* (Под ред. Н.П. Лякишева) (Москва: Машиностроение: 1996) (*Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem. T.1* (Pod red. N.P. Lyakisheva) (Moskva: Mashinostroyeniye: 1996)).
9. S.G. Hur, D.I. Kim, B.D. Kang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** No 6, 2698 (2004).
10. А.В. Григорьевский, А.Н. Костыгов, П.Е. Чижов, В.В. Шевченко, *Ультрадисперсные частицы и их ансамбли* (Киев: Наукова думка: 1982) (A.V. Grigorevskiy, A.N. Kostygov, P.Ye. Chizhov, V.V. Shevchenko, *Ul'tradispersnyye chastitsy i ikh ansambli* (Kiev: Naukova dumka: 1982)).
11. В.Б. Лобода, С.М. Пирогова, С.І. Проценко, *Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка* 3(24)-4(25), 74 (2001) (V.B. Loboda, S.M. Pyrohova, S.I. Protsenko, *Visnyk Sums'koho derzhavnoho universytetu. Seriya: Fyzyka, matematyka, mekhanika* 3(24)-4(25), 74 (2001)).
12. L. Odnodvoretz, S. Protsenko, O. Synashenko, D. Velykodnyi, I. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.* **44** No 1, 74 (2009).
13. І.М. Разукха, Z.M. Makukha, Yu.M. Shabelnyk, I.Yu. Protsenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 3, 03020 (2012).
14. І.Р. Буряк, D.V. Velykodnyi, L.V. Odnodvoretz, I.E. Protsenko, E.P. Tkach, *Techn. Phys.* **56** No 2, 232 (2011).