

УДК 537.312.6

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ ЧАСТИ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПЛЕНКАХ Pd

Ю.А.Волков, Р.П.Волкова

Харьковский государственный политехнический университет,
310000, Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 30 декабря 1994 г.)

В окончательной редакции 15 мая 1995 г.)

При исследовании зависимости $d\rho/dT$ от размера зерен в мелкодисперсных моноблочных по толщине пленках палладия толщиной 25 нм и размером зерна менее 10 нм выявлена температурная зависимость коэффициента рассеяния электронов границами зерен (r). Этот эффект авторы связывают с образованием по межзеренным границам исследуемых пленок системы микропор. В пленках палладия с зерном больше 15 нм, полученных в условиях значительно меньшего переохлаждения, подобный эффект отсутствует.

К настоящему времени накоплен определенный экспериментальный материал по исследованию температурного коэффициента сопротивления и зависимости удельного электросопротивления (ρ) от температуры (T) в тонких пленках различных материалов, в том числе и пленках палладия [1-6]. Данные анализируются как на основе модели Фукса-Зондхеймера [7], которая описывает рассеяние электронов проводимости на поверхности пленок, так и на основе модели Маядаса-Шапкеса [8], учитывающей зернограничное рассеяние. Полученные экспериментальные результаты последних лет подтверждают, что в поликристаллических пленках рассеяние электронов происходит в основном на границах зерен. Согласно теоретическим оценкам, если рассеяние на границах зерен является доминирующим механизмом, то для поликристаллических пленок температурнозависимая часть удельного электросопротивления ($d\rho/dT$) при комнатной температуре будет почти идентична значению для массивного металла [9]. Значительная часть экспериментальных работ подтверждает эти выводы. Однако, есть исследования, в которых отмечали отличие величины $d\rho/dT$ для пленок. Так, в работе [10] величина $d\rho/dT$ для пленок Ti уменьшается с уменьшением толщины. С другой стороны, для структурно-сплошных пленок Cr, Mo, Co, Re с ростом толщины пленок $d\rho/dT$ уменьшается [11]. Авторы подчеркивают, что исследования проводились в очень чистых вакуумных условиях, и объяснить этот

факт влиянием примеси при препарировании образцов нельзя. Отметим, что практически во всех работах исследовалась зависимость $d\rho/dT$ от толщины пленок. В данной работе представлены результаты исследования зависимости величины $d\rho/dT$ от размера зерен (L) в монокристаллических по толщине пленках палладия.

Исследовались две серии образцов толщиной 20–26 нм. В первой — температура подложки при осаждении была 250–350 К, во второй — она составляла 650 К. Получение спектра размеров кристаллитов достигалось варьированием температуры подложки и скорости при конденсации пленок. Пленки осаждались на тонкие покровные стекла или полированные подложки из спеченной окиси алюминия со скоростью конденсации $\sim 1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ в вакууме 10^{-4} Па. Перед осаждением пленок подложки очищались в ВЧ разряде в атмосфере аргона. Величина $d\rho/dT$ определялась из зависимостей электросопротивления пленок (R) от температуры в интервале 300–330 К. Для стабилизации структуры пленки первой серии после получения отжигались без нарушения вакуума в течение 30 минут при температуре 370 К. Такой отжиг практически не изменял значения R пленок, что свидетельствует о стабильности структуры мелкодисперсных конденсатов. Толщина пленок контролировалась кварцевым вибратором с систематической ошибкой $\sim 5\%$ и случайной $\sim 0.5\%$. Электросопротивление образцов измерялось по четырехзондовой схеме с точностью $\sim 0.5\%$, изменения R с температурой — с точностью $\sim 0.01\%$. Температура приставки в процессе эксперимента стабилизировалась с точностью 0.1° с помощью специального блока и измерялась дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой, один конец которой находился при 0°C . Это позволяло определять величину $d\rho/dT$ в интервале 300–330 К с систематической ошибкой $\sim 5\%$ и случайной $\sim 1\%$. Структура пленок исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния электронов.

В работе [12] нами было показано, что пленки палладия толщиной 20–25 нм, осажденные при температуре подложки 300 К, являются сплошными монокристаллическими по толщине с размером зерен 6–9 нм, а R таких пленок хорошо описывается соотношением Маядаса–Шапкеса для внутреннего размерного эффекта и может быть представлено в виде:

$$\rho = \rho_0 + \frac{1.3l_0\rho_0}{L} \cdot \frac{r}{1-r}, \quad (1)$$

где ρ_0 , l_0 — удельное электросопротивление и длина свободного пробега электронов соответственно в массивном Pd, r — коэффициент рассеяния электронов границами зерен. По оценкам работы [12] величина r составляет 0.65 при 300 К. Поэтому размер зерен в пленках Pd определялся как из электронно-микроскопических снимков, так и рассчитывался по полученным значениям величины ρ .

Экспериментальные данные по зависимости $d\rho/dT$ от $1/L$ (где L — размер зерна в плоскости пленки) приведены на рис. 1. Видно, что величина $d\rho/dT$ для пленок первой серии линейно возрастает по мере увеличения $1/L$. Температурнонезависимая часть ρ для пленок второй серии в пределах ошибки измерений совпадают с аналогичной величиной для массивного металла.

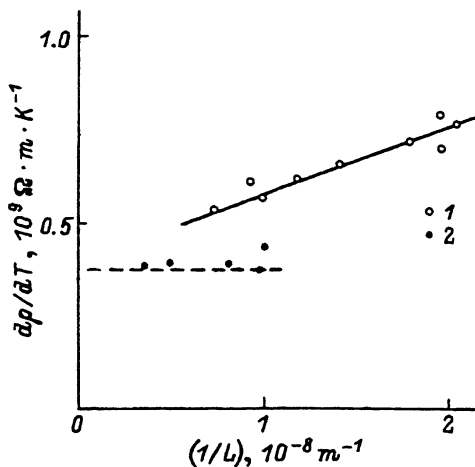


Рис. 1. Зависимость $d\rho/dT$ от $1/L$ в монокристаллических по толщине пленках палладия толщиной 20–25 нм.

1,2 — температура конденсации пленок 250–350 и 650 К соответственно, штриховая линия — величина $d\rho/dT$ для массивного состояния.

Для металлов в интервале температур от азотной до комнатной произведение $\rho_0 l_0$ — величина постоянная [13]. Учитывая это, из соотношения (1) получаем:

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_0}{dT} + \frac{1.3\rho_0 l_0}{L} \cdot \frac{dr/dT}{(1-r)^2}. \quad (2)$$

Анализ соотношения (2) показывает, что регистрируемая экспериментально зависимость $d\rho/dT$ от $1/L$ может иметь место, если есть температурная зависимость r . Если измерять $d\rho/dT$ в узком интервале температур (30 К в нашем случае), то r и dr/dT слабо изменяются и $d\rho/dT \sim 1/L$, что и наблюдается экспериментально (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости ρ от температуры для пленок палладия с размером зерна 5 нм и толщиной 20 нм. Величина $d\rho/dT$ для пленок в 1.8 раза больше, чем аналогичная величина для массивного

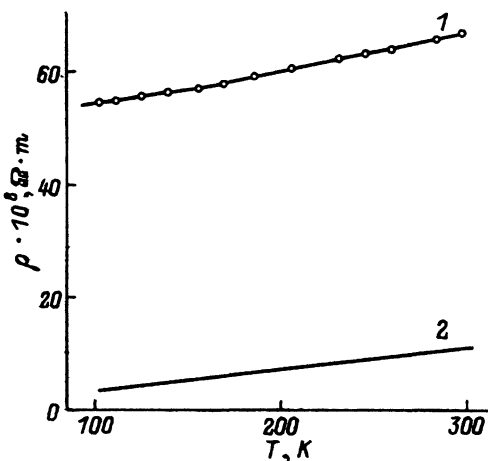


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для пленок Pd с размером зерен 5 нм (1) и для массивного палладия (2).

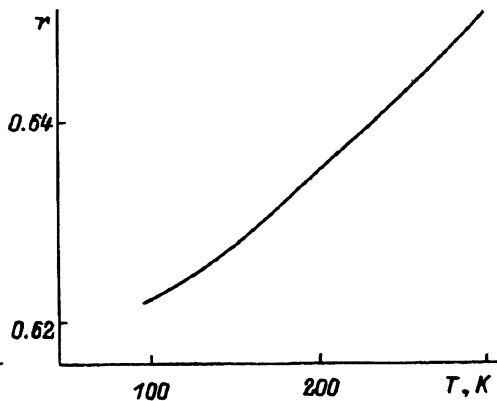


Рис. 3. Рассчитанная зависимость коэффициента рассеяния электронов границами зерен от температуры.

палладия (рис. 2). Исполльзуя соотношение Маядаса-Шапкеса, можно определить зависимость r от T , полагая, что $l_0\rho_0$ — величина постоянная, а $\rho_0 = 10 \cdot 10^{-8} \Omega\text{м}$ и $l_0 = 12 \text{ нм}$ при $T = 300 \text{ К}$ [13]. Отметим, что соотношение Маядаса-Шапкеса для внутреннего размерного эффекта выполняется при условии, что $l_0/L < 10$ [8]. В нашем случае для пленок палладия с $L = 5 \text{ нм}$ $l_0/L \sim 7$ при азотной температуре, поэтому в исследуемом интервале от азотной до комнатной можно пользоваться соотношением (1).

На рис. 3 приведена температурная зависимость r , рассчитанная по экспериментально полученной зависимости $\rho(T)$. При температуре 300 К значение r составляет 0.65, с понижением температуры r уменьшается и достигает при азотной температуре значения 0.62.

Таким образом, величину r можно представить в виде:

$$r = r_0 + r(T), \quad (3)$$

где r_0 — коэффициент рассеяния электронов границами зерен, связанный с упругим рассеянием на нарушениях периодического потенциала решетки; $r(T)$ — температурнозависимая часть коэффициента рассеяния электронов границами зерен.

Появление зависимости r от температуры мы связываем со спецификой структуры границ в исследуемых мелкодисперсных пленках. Рост мелкодисперсных пленок проводился в условиях значительного переохлаждения с достаточно высокой скоростью. В нашем случае скорость конденсации была $1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$, а температура подложки не превышала 350 К, что меньше 1/3 от температуры плавления палладия. Такие условия получения пленок способствуют образованию в них значительного количества неравновесных вакансий [14], и это может приводить к возникновению пористости [15].

Для выявления пористости в пленках эффективна техника съемки электронно-микроскопических снимков, которая позволяет выявить как высокую плотность микропор порядка 10^{17} м^{-3} , так и поры очень малых размеров до 1 нм [16]. На электронномикроскопическом снимке поры выглядят как белые точки. На рис. 4,а приведен электронномикроскопический снимок от мелкодисперсной пленки палладия со средним размером зерен 7 нм и толщиной 20 нм. Отчетливо видна белая кайма вокруг зерен. В некоторых границах зерен четко видны пепочки микропор размером 1–1.5 нм с расстоянием между ними 3–5 нм. Четкий контраст от пор наблюдается и почти во всех тройных стыках. В объеме зерен мелкодисперсных пленок палладия микропоры практически отсутствуют. Необходимо отметить, что светлая кайма вокруг зерен может наблюдаться также в островковых пленках палладия. При этом поверхность пленки имеет ярко выраженный рельеф с характерным размером порядка толщины. В работе [12] нами установлен послойный рост пленок Pd при конденсации на подложки, находящиеся при температуре около 300 К. Толщина каждого слоя составляет порядка 25 нм. В каждом слое пленки мезозеренные по толщине. При достижении толщины 25 нм начинается формирование следующего слоя вплоть до толщины 25 нм и так далее. Это приводит к осцилляции величины ρ при увеличении толщины пленки выше 25 нм, причем величина ρ для пленок, состоящих из одного слоя или нескольких, полностью сформированных слоев, одинакова, что свидетельствует о незначительном вкладе в электросопротивление рассеяния электронов поверхностью первого слоя и о достаточной гладкости поверхности пленки.

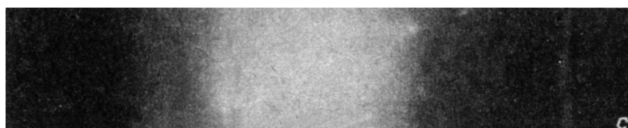
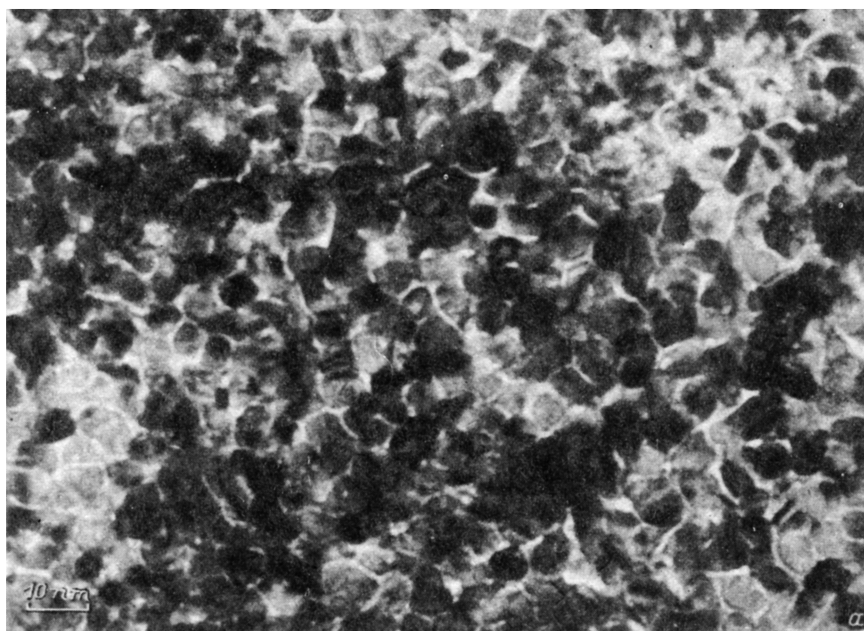


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок (а) и малоугловая дифракция электронов (b) мелкодисперсной пленки палладия, полученной при низких температурах подложки.

Наличие системы микропор в границах зерен должно приводить к интенсивному малоугловому рассеянию. На рис. 4, b приведена малоугловая дифракция электронов от мелкодисперсной пленки палладия. Размытая линия вблизи первичного пучка соответствует межплоскостному расстоянию 7 нм, что совпадает со средним размером зерен в пленке и свидетельствует о монодисперсности зерен в пленке.

Известно, что амплитуда колебаний атомов в приповерхностном слое толщиной порядка 1 нм в направлении, перпендикулярном поверхности, в 2 раза превышает амплитуду колебаний атомов в решетке. Отметим, что в приграничном слое это отличие составляет 30% [17,18]. Поэтому если в границах зерен мелкодисперсной пленки формируется ансамбль микропор размером 1–1.5 нм и расстоянием между ними 3–5 нм, то это приведет к возникновению интенсивных колебаний атомов в приграничном слое ~ 1 нм и появлению температурнозависимой части γ .

В объектах с беспористыми границами такая зависимость r должна отсутствовать. Одним из способов устранения пористости является уменьшение переохлаждения при получении пленок, то есть повышение температуры подложки при конденсации. Пленки второй серии толщиной 25 нм получались при температуре подложки 650 К. Полученные пленки были сплошными монокристаллическими по толщине с размером зерна 15–25 нм. На электронно-микроскопических снимках от этих пленок отсутствует кайма вокруг зерен, не наблюдается также и малоугловое рассеяние электронов. Проведенные резистивные измерения показали, что значение dp/dT близко к массивному, а величина r равна 0.6.

Оценим величину объема зернограничной пористости по значению r для пленок с микропорами на границах и без них. В первом приближении величину r для границ с порами можно представить в виде:

$$r = r_0 \frac{V_b - V_p}{V_b} + \frac{V_p}{V_b} r_p + \Delta r, \quad (4)$$

где r_0 — величина рассеяния электронов беспористыми границами зерен; V_p — объем микропор, находящихся в границах зерен; V_b — объем границ зерен; r_p — коэффициент рассеяния электронов порами, равный 1; Δr — температурнозависимая часть коэффициента рассеяния электронов границами зерен, связанная с рассеянием на колебаниях решетки, возникающими в приграничных с микропорами участках. Δr равно 0.03.

Учитывая, что $r \sim 0.65$ и $r_0 = 0.6$, величина объема микропористости составляет $\sim 10\%$ от объема границ зерен. Оценки показывают, что такой объем микропор имеет система пор с размером 1–1.5 нм и расстоянием между ними около 4 нм. Микропоры возникают в первую очередь в наиболее энергетически невыгодных местах, а именно с наибольшей зернограничной энергией, то есть в тройных стыках, где они могут располагаться в виде цепочек, а затем в границах зерен. Поэтому на электронно-микроскопических снимках вокруг зерен с малым размером ($L \sim 7$ нм) возникает белая кайма, а в границах более крупных зерен отчетливо видны цепочки микропор.

Таким образом, в мелкодисперсных пленках палладия с размером зерна менее 10 нм, которые обычно получают в условиях значительного переохлаждения, по межзеренным границам образуется система микропор, практически отсутствующая по объему зерен, что, по нашему мнению, характерно для большинства мелкодисперсных пленок тугоплавких металлов. Это приводит к возрастанию dp/dT по сравнению с аналогичной величиной для массивного состояния и появлению температурнозависимой части в коэффициенте рассеяния электронов на границах зерен, которое является основным в мелкодисперсных объектах.

Список литературы

- [1] Wedler G., Chander R. *Thin Solid Films* **65**, 1, 53 (1980).
- [2] Wedler G., Alshorachi G. *Thin Solid Films* **74**, 1 (1980).
- [3] Shivaprasad S.M., Udachan L.A., Angadi M.A. *Phys. Lett.* **A78**, 2, 187 (1980).
- [4] Shivaprasad S.M., Angadi M.A. *J. PhysD: Appl. Phys.* **13**, 9, L171 (1980).
- [5] Dumpich G., Kristen H., Wasserman E.F. *Z. Phys. B. Cond. Matter.* **51**, 251 (1983).
- [6] De Vries J.W.C. *Thin Solid Films* **167**, 25 (1988).
- [7] Fuchs K. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**, 100 (1938).

- [8] Mayadas A.F., Shatzkes M. *Phys. Rev.* **B1**, 1382 (1970).
- [9] Pichard C.R., Tosser A.J., Tellier C.P. *Elektrocomp. Sci. and Technol.* **4**, 217 (1981).
- [10] Deschacht D., Boyer A. // *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 1, 25 (1985).
- [11] Лобода В.Б., Проценко И.Е., Смолин М.Д., Яременко А.В. *УФЖ* **33**, 6, 875 (1988).
- [12] Волков Ю.А., Волкова Р.П., Пугачев А.Т. *Металлофизика* **11**, 128 (1989).
- [13] Чопра К.Л. *Электрические явления в тонких пленках* М. (1971). 480 с.
- [14] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. М. (1972). 320 с.
- [15] Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. *Поры в пленках*. М. (1982). 216 с.
- [16] Nakachara S. *Thin Solid Films* **64**, 1, 149 (1979).
- [17] Марадудин А.А. *Дефекты и колебательный спектр кристаллов*. М. (1968). 432 с.
- [18] Hashimoto M., Ishida Y., Yamamoto R., Doyama H. *J. Phys. F: Metal. Phys.* **10**, 6, 1109 (1980).