

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ КОБАЛЬТА

© Г.И.Фролов, В.С.Жигалов, А.И.Польский, В.Г.Поздняков

Институт физики им. Л.В. Киренского Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 3 августа 1995 г.)

(В окончательной редакции 4 ноября 1995 г.)

Проведено исследование электрических свойств ультрадисперсных пленок кобальта, полученных методом импульсно-плазменного напыления. Величина удельного сопротивления этих пленок на порядок выше обычного пленочного, а температурный коэффициент сопротивления близок к нулю. Последовательный отжиг, сопровождающийся переходами через метастабильные состояния к обычной ГПУ-структуре, приводит к изменению электрических параметров до значений, характерных для поликристаллических пленок Со. Полученные результаты объясняются в рамках модели, предполагающей туннелирование электронов проводимости через граничные потенциалы, с учетом возможного понижения плотности носителей заряда при уменьшении размеров кристаллитов.

Одной из особенностей тонких металлических пленок является сильная толщинная зависимость электропроводности. В [1] предложено разделять пленки по этому параметру на три класса: 1) в толстых пленках ($d > 1000 \text{ \AA}$) проводимость аналогична проводимости массивного материала; 2) в тонких пленках ($d = 100 \text{ \AA}$) проводимость меньше, чем у массивного материала, и температурный коэффициент сопротивления (ТКС) близок к нулю; 3) в пленках с островковой структурой (эффективная толщина от единиц до десятков ангстрем) проводимость на несколько порядков меньше проводимости объемного материала, а ТКС < 0 .

Отличия в свойствах пленок первого и второго классов объясняются уменьшением длины свободного пробега электронов, возникающим при уменьшении толщины образцов. Пленки третьего класса состоят из островков, отделенных друг от друга на расстояния от нескольких ангстрем до 100 \AA . В этих пленках уменьшение проводимости связывают с необходимостью преодоления электронами потенциальных барьеров при переходе от одной частицы к соседней. Отрицательный ТКС в них является результатом предпологаемых активационных процессов, возникающих за счет термоионной эмиссии, туннелирования и т. д.

В этой классификации трудно найти место для ультрадисперсных пленок (с размерами кристаллитов меньше 100 \AA), так как, с одной стороны, они подобны островковым пленкам, а с другой — кристаллиты в

них могут иметь механический контакт друг с другом. Поэтому заранее невозможно предсказать особенности их электрических свойств.

В данной работе представлены исследования электрических свойств нанокристаллических пленок кобальта, изучено влияние термоотжига на удельное электросопротивление и температурный коэффициент сопротивления.

1. Образцы

Пленки были получены методом импульсно-плазменного напыления в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ Торг на стеклянные подложки при комнатной температуре. Особенностью данной технологии является высокая импульсная скорость напыления $\approx 10^4$ Å/s при длительности импульса 10^{-4} с. Частота следования импульсов составляла 1–10 Нз. При этих режимах напыления реализуются сверхвысокие скорости конденсации. Получаемые пленочные образцы характеризуются размером структурных единиц меньше 100 Å и обладают рядом необычных свойств [2–5], обусловленных тем, что в таких структурах энергия границ зерен сравнима с объемной.

Предварительно перед осаждением исследуемых пленок на подложки были напылены медные контактные площадки (с толщиной 2000 Å). Сопротивление измерялось непосредственно в процессе осаждения пленок. Толщина пленок определялась количеством импульсов испарения, а конечное значение d измерялось с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа [6]. Химический состав контролировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В пленках обнаружено содержание углерода и кислорода в пределах 3 at. %. Образцы после удаления из вакуумной камеры не проявляют особых эффектов старения. После пребывания на воздухе в течение 7 суток их сопротивление увеличилось < 5 %. Термоотжиг пленок проводился в вакууме 10^{-5} Торг в течение часа для каждой температуры, ТКС измерялся в температурном диапазоне 300–77 К, были проведены два контрольных измерения в диапазоне 300–4.2 К.

Структура и электронно-дифракционные картины снимались с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена толщинная зависимость электросопротивления пленки Со, снятая *in situ*. Для анализа этой зависимости построен график $\rho \cdot d = f(d)$ (ρ — удельное электросопротивление), который, согласно [7], позволяет сравнивать экспериментальные данные с существующими моделями. Стартуя с нулевой толщины, кривая $\rho \cdot d$ сначала идет вниз с ростом толщины, достигает минимума при d_{\min} , а затем увеличивается. Начиная с толщины d_2 , эта зависимость носит линейный характер, что, согласно (1) (см. раздел 3), позволяет грубо оценить длину свободного пробега электронов ($l_0 \approx d_2 = 130$ Å). Следует заметить, что толщина d_1 , при которой происходит переход от островков к сплошной пленке, примерно равна 30 Å и значительно меньше d_{\min} . Эти результаты ($d_1 < d_{\min}$ и величина длины свободного пробега) совпадают с данными, приведенными в работе [8], в которой

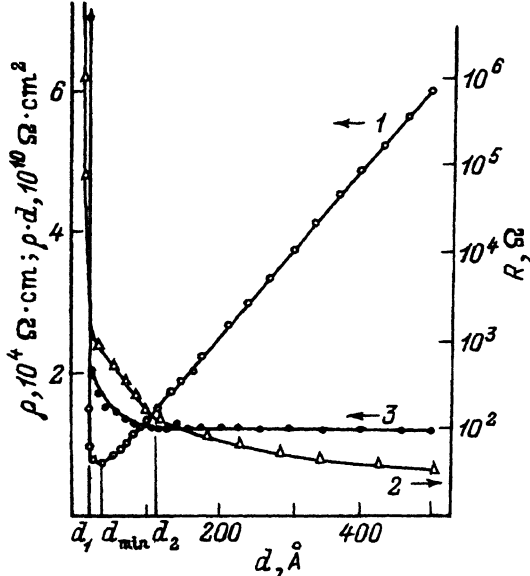


Рис. 1. Зависимость от толщины величины $\rho \cdot d$ (1), сопротивления (2) и удельного сопротивления (3) в пленке Со.

авторы исследовали электрические свойства в металлических пленках с размерами кристаллитов 40–250 Å и показали, что длина свободного пробега лежит в диапазоне 115–350 Å.

Кривая 3 на рис. 1 показывает толщинную зависимость удельного сопротивления. Как видно из этой кривой, особенностью исследованных пленок является высокое удельное электросопротивление. Для d_1 $\rho = 180 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, для $d > d_2$ $\rho = 120 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ и практически не зависит от толщины.

Ранее нами было показано, что пленки, получаемые по данной технологии, находятся в метастабильном состоянии [2–5]. Поэтому представляет определенный интерес изучение влияния термоотжига на электрические свойства образцов. На рис. 2, а представлено измене-

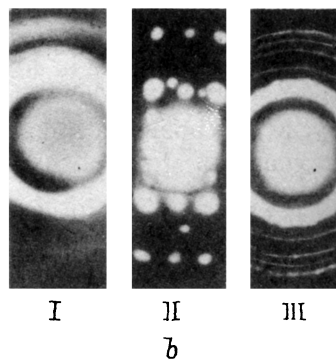
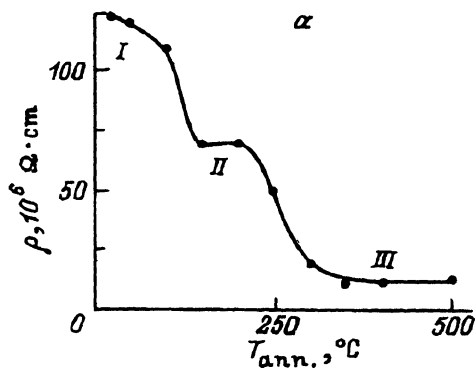


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления (а) и структуры (б) при отжиге пленок кобальта.

$d, \text{Å}$	$\rho_{300 \text{ К}} / \rho_{77 \text{ К}}$
70	1.01
120	1.015
300	1.03

ние удельного электросопротивления пленки $d = 230 \text{ Å}$ при последовательном отжиге в вакуумной камере с температурным шагом 50° . Как видно из рис. 2, a , в исходном состоянии ρ более чем в 20 раз превышает удельное электросопротивление объемного Co, при $T_{ann} = 150^\circ\text{C}$ оно уменьшается почти в 2 раза. При дальнейшем увеличении T_{ann} в интервале температур $200\text{--}350^\circ\text{C}$ ρ уменьшается до величины $\approx 12 \mu\Omega \cdot \text{см}$.

На рис. 2, b приведены электронно-дифракционные картины, которые соответствуют трем характерным точкам на кривой $\rho = f(T_{ann})$. В исходном состоянии пленка рентгеноаморфна. Электронограмма представляет собой диффузное гало. Однако исследования микроструктуры пленки, проведенные на электронном микроскопе с высоким разрешением, показали, что пленка содержит структурные образования с размерами $20\text{--}30 \text{ Å}$. После отжига при $T_{ann} = 150^\circ\text{C}$ происходит процесс перекристаллизации, приводящий к формированию длиннопериодической структуры. Аналогичное явление обнаружено в пленках Fe [4]. При $T_{ann} = 300^\circ\text{C}$ исчезают рефлексы от сверхструктуры и образец содержит только поликристаллиты с обычной ГПУ-фазой.

На пленках Co было также проведено исследование ТКС в интервале температур $300\text{--}77 \text{ К}$. Полученные результаты представлены в таблице. Эти данные показывают, что в широком диапазоне толщин ТКС слабо зависит от толщины и близок к нулевому значению. Контрольные измерения вплоть до гелиевых температур дали те же значения ТКС.

3. Обсуждение результатов

Базовая теория электропроводности металлических пленок, содержащих статистически распределенные центры рассеяния, была дана Фуксом [7]. В литературе часто используется простая аппроксимация уравнения Фукса

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} (1 - p), \quad d > l_0, \quad (1)$$

где σ — проводимость пленки толщиной d , σ_0 и l_0 — проводимость и длина свободного пробега электронов бесконечно толстой пленки, структура которой не зависит от толщины, p — расчетный параметр, учитывающий рассеяние электронов на поверхностях пленки.

В 1970 г. была показана возможность использования теории Фукса для поликристаллических металлических пленок, при этом учитывалось рассеяние электронов на границах зерен [9]. Учет этого рассеяния приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов, которая в этом случае может быть грубо оценена как

$$l_g \approx \frac{\sigma_g}{\sigma_0} l_0, \quad \text{т. е. } l_g < l_0, \quad (2)$$

где σ_g — проводимость поликристаллической пленки. Следовательно, толщинная зависимость проводимости будет определяться этим механизмом рассеяния, так как

$$\frac{\sigma}{\sigma_g} = f\left(\frac{l_g}{d}, p\right), \quad (3)$$

т.е. пленки с сильным рассеянием на границах зерен не будут проявлять размерной зависимости в области толщин, превышающих размеры кристаллитов.

Если использовать уравнение (2) для расчета длины свободного пробега в наших образцах, то для $\rho = 100 \mu\Omega \cdot \text{см}$ получаем $l_g \approx 10 \text{ \AA}$, т.е. l_g меньше размеров зерна. В этом случае практически для всех толщин $d > d_1$ должен отсутствовать размерный эффект, что противоречит нашим экспериментальным данным.

Устранить это противоречие можно с помощью модели, предложенной в [10] и получившей дальнейшее развитие в [11]. В этих работах показано, что размеры зерна не могут напрямую коррелировать с длиной волны свободного пробега, поскольку в этой модели учитывается как отражение электронов от границ зерен, так и возможность туннелирования через границу, не сопровождающегося изменением импульса.

Если для проводимости поликристалла ранее использовалось выражение

$$\sigma_0 = \left(\frac{ne^2}{mV_f}\right) l_g = kl_g, \quad (4)$$

где n — плотность носителей заряда, m , e — масса и заряд электрона, V_f — скорость электронов на поверхности Ферми, то с учетом последней модели оно преобразуется [12] к виду

$$\sigma_0 = kl_g G(l_g, D, N), \quad (5)$$

где функция $G(l_g, D, N)$ дает коррекцию, вызванную новым пониманием механизма рассеяния на границах. Здесь D — размер зерна, N — часть электронов, туннелирующих через границу.

Эта модель не требует, чтобы длина волны свободного пробега в высокорезистивных металлических пленках имела «нефизичную» величину (сравнимую с постоянной решетки). Электроны проводимости могут туннелировать через несколько граничных потенциалов, поэтому $l_g > D$.

В то же время эта модель может объяснить температурную зависимость сопротивления. Поскольку функция $G(l_g, D, N)$ температурно-зависимая [12]

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial T} = k \left[\frac{\partial l_g}{\partial T} G(l_g, D, N) \right] + l_g \frac{\partial G(l_g, D, N)}{\partial T}, \quad (6)$$

где

$$\frac{\partial l_g}{\partial T} < 0, \quad \frac{\partial G(l_g, D, N)}{\partial T} > 0.$$

Следовательно, ТКС может быть положительным, нулевым или отрицательным в зависимости от соотношения параметров l_g/D и N .

Таким образом, полученные в наших образцах значения длины свободного пробега $l > D$ и нулевой ТКС вполне объяснимы в рамках данной модели.

Однако возникает следующий вопрос. Если эта модель по сравнению с моделью, предложенной для поликристаллических пленок [9], предполагает большую длину свободного пробега электронов для пленок с малым размером зерна, то, очевидно, в таких образцах не может быть реализовано большое электросопротивление. В то же время в наших пленках величина ρ на уровне максимально возможной для чистых металлов.

Для объяснения этого эффекта можно использовать экспериментально установленный факт зависимости плотности носителей от размера кристаллитов. Авторы работы [13] показали, что, когда размеры кристаллитов становятся меньше длины свободного пробега электронов, часть этих носителей локализуется. При этом локализация оказывает более сильное влияние на электропроводность, чем увеличение рассеяния на границах, дефектах и примесях. Размеры структурных блоков в наших образцах лежат как раз в той области, где, согласно [13], наблюдается значительное изменение плотности носителей заряда. Поэтому можно предположить, что локализация носителей заряда ответственна за большое удельное электросопротивление в наших пленках.

При отжиге происходят значительные структурные изменения, в результате которых в пленках формируются стабильные фазы, характерные для объемного материала, увеличиваются размеры кристаллитов и электропроводность приобретает значения, обычные для пленочных материалов.

Список литературы

- [1] Fujita T., Oshima K., Wada N. J. Phys. Jap. **27**, 6, 1459 (1969).
- [2] Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Ярулин И.Р. ФТТ **36**, 4, 970 (1994).
- [3] Мягков В.С., Квеглис Л.И., Жигалов В.С., Фролов Г.И. Поверхность, **1**, 105 (1994).
- [4] Фролов Г.И., Баюков О.А., Жигалов В.С., Квеглис Л.И., Мягков В.Г. Письма в ЖЭТФ **61**, 1, 61 (1995).
- [5] Frolov G.I., Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Kveglis L.I., Proc. Int Coll. «Magnetic Films and Surfaces», Dusseldorf (1994). P. 350.
- [6] Бондаренко Г.В., Долгарев А.П. Аморфные пленочные сплавы переходных и редкоземельных металлов. Красноярск (1988). С. 213.
- [7] Fuchs K. Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 100 (1938).
- [8] Vancea J., Hoffmann H., Kastner K. Thin Sol. Films **121**, 3, 201 (1984).
- [9] Mayadas A.F., Shatzkes M. Phys. Rev. **B1**, 4, 1382 (1970).
- [10] Namba Y. Jap. J. Appl. Phys. **9**, 11, 1326 (1970).
- [11] Reiss G., Vancea J., Hoffmann H. Phys. Rev. Lett. **56**, 19, 2100 (1986).
- [12] Vancea J., Pukowitz S., Reiss G., Hoffmann H. Phys. Rev. **B35**, 17, 9067 (1987).
- [13] Vancea J., Hoffmann H. Thin Sol. Films **92**, 3, 219 (1982).