

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ НАН УКРАЇНИ

На правах рукопису

Бевк Андрія Ярославович

Структура та електрофізичні властивості реактивно випалених
тонких плівок хрому і його сплавів

01.04.13 - фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ-1986

669, 014

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00761513 (N)

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ НАН УКРАЇНИ

На правах рукопису

Вевк Андрія Ярославович

Структура та електрофізичні властивості реактивно напилених
тонких плівок хрому і його сплавів

01.04.13 - фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Київ-1966

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Інституті металофізики НАН України.

Наукові керівники - доктор фіз.-мат. наук, професор

Погорілий Анатолія Миколайович

консультант - кандидат техн. наук

Бутиляк Олексія Костянтинович

Офіційні опоненти: - доктор фіз.-мат. наук

Прохоров В.Г.

- доктор техн. наук

Макогол Ю.М.

Провідна організація: - Київський Національний університет

ім. І.Г. Шевченка

Захист відбудеться "24" грудня 1995 р. о 14 год. на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д01.75.01 при
Інституті металофізики НАН України за адресою: 252000,
Київ-142, бульв. акад. Вернадського 36, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці
Інституту металофізики НАН України.

Автореферат розіслано "24" листопада 1995 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

доктор фіз.-мат. наук

В.К. Пишак В.К. Пишак

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Важливим питанням сучасного фізичного матеріалознавства є дослідження провідності гетерогенних систем. Цим системам властивий складний механізм переносу струму, обумовлений різним характером провідності частинок, які входять до їх складу. Відмінності у формі та розмірах частинок фаз призводять до появи цілої низки ефектів, пов'язаних зі зміною характеру контакту частинок між собою, що також впливає на провідність цих систем. Широким класом гетерогенних систем, що знайшли застосування в техніці, є тонкі керметні плівки (КП), які складаються з провідних та діелектричних частинок і використовуються для виготовлення високочастотних резистивних елементів (резисторів) з близькими до нуля значеннями температурного коефіцієнта опору (ТОР).

Науковою основою розробки матеріалів для КП служать результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків, що встановлюють взаємозв'язок між електрофізичними властивостями КП та їх структурою, хімічним та фазовим складом. Це завдання складне і на даний час не вирішене. Виконання його можливе лише при комплексному підході до розв'язання проблеми з застосуванням сучасних методів фізичного дослідження процесу формування структури осаджених плівок, характеру та механізмів їх провідності.

Реактивне розпилення виготовлених литвом металевих мішеней у плазмі газового розряду (у суміші інертних з хімічно активними газами) є перспективною технологією створення КП. Змінюючи лише один параметр технологічного процесу - парціальний тиск активного газу в робочій суміші - вдається з однієї металевої мішені одержувати КП з поверхневим опором від одиниць Ом/см² до сотень МОм/см² з різним характером провідності, зоді як при використанні порошкових металокермічних мішеней необхідно створювати окрему мішень для кожного типу плівок. Крім того, даний спосіб отримання КП не вимагає спеціального технологічного обладнання.

В Україні та за кордоном до останнього часу не було проведено комплексних досліджень структури та електрофізичних властивостей КП, отриманих реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней. Тому вивчення взаємозв'язку структури, фазового складу та електрофізичних

властивостей тонких високоомних КП, осаджених таким способом, є актуальною задачею як для розуміння фундаментальних питань провідності гетерогенних керамічних систем, так і для визначення характеристик реальних КП, які мають практичне застосування в електроніці, приладобудуванні та обчислювальній техніці.

Метою даної роботи є дослідження особливостей формування структури та її впливу на електрофізичні властивості тонких високоомних КП, отриманих реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней, а також розробка теоретичної моделі, що описує фізичні процеси, які протікають в свіжонапилених тонких КП та при їх подальшій термообробці.

Відповідно до мети роботи було поставлено такі наукові завдання:

1. Дослідити вплив умов технологічного процесу напилення (тиск і склад газового середовища) на структуру та електрофізичні властивості (електроспір (R) та TCR) тонких високоомних КП, отриманих реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней з хрому та його сплавів. Вивчити закономірності зміни цих властивостей під впливом термообробки.

2. Методами рентгеноструктурного аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії, Оже-електронної спектроскопії та електроопору встановити особливості взаємозв'язку між структурою, фазовим і хімічним складом отриманих плівок та їх електрофізичними властивостями.

3. За допомогою розробленої теоретичної моделі проаналізувати взаємозв'язок між електрофізичними властивостями і конкретною структурою КП.

4. Створити фізичні основи технології отримання тонких високоомних КП з близькими до нуля значеннями TCR методом реактивного розпилення виготовлених литвом металевих мішеней з хрому та його сплавів.

На захист виносяться такі наукові положення:

1. Трансформація структури і фазового складу керамічних плівок, осаджених реактивним розпиленням хрому, від ОЦК структури хрому, через гетерогенні суміші фаз з металевим провідністю на основі хрому та його діелектричних оксидів,

до оксиду Cr_2O_3 , викликана ростом парціального тиску кисню в плазмоутворюючому середовищі при напilenні і рекристалізаційно - окислювальними процесами, які протікають при подальшій термообробці, обумовлює збільшення їх електроопору та зменшення TCR.

2. Гетерогенна структура керметних плівок обумовлює максимум на залежності $\text{TCR}(R)$, поява якого пояснюється в рамках моделі, розробленої на основі теорії ефективного середовища з врахуванням різниці температурних коефіцієнтів розширення фаз, що входять до складу гетерогенної системи.

Наукова новизна дисертаційної роботи. Вперше систематично досліджено вплив умов технологічного процесу на електрофізичні властивості тонких високоомних КП, отриманих реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней з хрому та його сплавів.

Вперше на основі теорії ефективного середовища розроблено фізично обґрунтовану модель, яка дозволяє описати особливості зміни R та TCR керметних плівок, викликані термообробкою, і пов'язати їх зі зміною властивостей, форми, розмірів та кількісного співвідношення частинок, що входять до складу плівок. Вперше проведено теоретичний аналіз залежності $\text{TCR}(R)$ гетерогенних керметних систем і визначено структурні та фазові параметри, які відповідають за реалізацію нульового TCR в керметних плівках.

Вперше створена цілісна фізична картина формування структури та електрофізичних властивостей КП, одержаних реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней, і розроблено нові уявлення про їх електропровідність.

Практична цінність роботи. Проведені дослідження дозволили виявити основні закономірності процесів формування структури та електрофізичних властивостей тонких високоомних КП, отриманих реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней з хрому та його сплавів. Отримані результати можуть служити фізичною основою розробки нової альтернативної технології створення тонких високоомних КП для сучасної електронної техніки.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідались на Всесоюзному семінарі "Резистивні матеріали в мікроелектроніці" (Ростов-Ярославський, 1990 р.), Всесоюзному семінарі

"Хром-91" (Київ, 1991 р.), VI Міжнародному симпозиумі "Тонкі плівки в електроніці" (Лаурне, 1995 р.).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 5 робіт, список яких приведено в кінці автореферату.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота викладена на 141 сторінці і складається з вступу, трьох розділів, висновків і списку літератури (89 найменувань); містить 31 рисунок і 2 таблиці.

Особистий внесок автора. В дисертаційній роботі приведені результати експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків, виконаних безпосередньо автором.

Об'єктами дослідження були тонкі керметні плівки, осаджені реактивним розпиленням хрому та його сплавів з алюмінієм, марганцем і нікелем в газових середовищах азоту, кисню, вуглекислого газу та їх сумішах з аргоном.

Основні методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз, просвічуюча електронна мікроскопія, Оже-електронна спектроскопія, стандартні методики вимірювання електроопору, комп'ютерна обробка результатів, комп'ютерне моделювання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, викладено мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, сформульовано положення, що виносяться на захист.

В першому розділі представлено огляд літературних даних стосовно загальних аспектів створення високосмких резистивних елементів з близькими до нуля значеннями TCR. Розглянуто основні методи збільшення опору і зменшення TCR металевих систем. Показано, що найефективнішим способом розв'язання поставленої задачі є створення гетерогенних неупорядкованих тонкоплівкових керметних систем. Описано основні особливості росту, формування структури та електрофізичних властивостей тонких металевих і керметних плівок. Обговорено особливості механізмів провідності острівцевих і керметних плівок, серед яких виділено два основні механізми: 1) - перенос електронів по герколяційних ланцюгах провідності; 2) - тунелювання електронів між ізольованими діелектричною матрицею металевими кластерами. Показано, що для опису провідності КП зручно використовувати моделі, які базуються на теорії протікання

або ефективного середовища. Проаналізовано критичні параметри, які використовуються при описанні залежності електроопору від об'ємної частки фаз, що входять до складу гетерогенної системи та взаємозв'язок цих параметрів з конкретною структурою системи. Розглянуто переваги та обмеження застосування загаданих моделей. Вказано, що до останнього часу не було розроблено моделі, яка задовільно описувала б поведінку TCR гетерогенних систем.

У другому розділі описані експериментальні методики, які використовувались при проведенні роботи, експериментальна установка, способи одержання зразків. Співставлено існуючі промислові матеріали та методики напильня, які використовуються для одержання високоомних резистивних КП. Обґрунтовано вибір матеріалів.

Високоомні резистивні КП одержували реактивним розпиленням виготовлених литвом металевих мішеней з Cr та сплавів Cr-Al, Cr-Ni і Cr-Mn. Мішені виготовляли індукційною тигельною плавкою. Напильня плівок здійснювали на установці УРМ 3.279.057, обладнаній джерелом дугового напильня ИДН-200-1. При напильні плівок використовували гази N₂, O₂, CO₂ та їх суміші з Ar. Описано загальний алгоритм виготовлення газових сумішей, послідовність технологічних операцій при напильні плівок.

Для вимірювання R і визначення TCR плівки осаджували на заготовки резисторів С2-23, 0,25 Вт. Після напильня резистори відпалювались на повітрі при температурах 473-873К протягом 1-7 год. Дослідження температурної залежності R та визначення TCR проводилося в діапазоні температур 293-393К за допомогою спеціально сконструйованого TCR-метра з визначенням середнього значення по вибірці 10 з групи 12 резисторів. В зв'язку з незміною формою та розмірами підкладнок і виходячи з перспективи практичного використання одержаних результатів, на приведених графіках показана вимірюва величина опору резисторів R(Ом), а не питомий опір ρ(Ом·см) плівок. Визначення поверхневого та оцінка питомого опору плівок проводилося з врахуванням геометричних розмірів підкладки і вимірюваної товщини плівок - свідків. Математична обробка одержаних результатів здійснювалась на комп'ютері IBM AT.

Плівки - свідки напильнялись на підкладку з полікору

ВК-100-1. Та товщина вимірювалась за допомогою інтерференційного мікроскопу МММ-4. Встановлено, що незалежно від складу робочої газової суміші, середня швидкість напілення складала 100нм/хв. Ці ж зразки в подальшому використовувались для рентгеноструктурних та Оме - спектральних досліджень. Рентгенографування проводилося по методиці Ріда в спеціально модифікованій камері типу РКД-57 на установках ИРИС-ЗМ та УРС-55 з використанням Cr-K_α випромінювання (графітовий монохроматор). Фазовий склад плівок визначався згідно відомих методик інтерпретації порошкових рентгенограм з використанням таблиць ASTM. Хімічний склад плівок досліджувався на Оме-спектрометрі JEOL JAMP-10s. Електронно - мікроскопічні дослідження структури виконувались на приладі JEOL-100СХ. Зразки (тонкі плівки товщиною до 100нм) осаджували на підкладнику з монокристалічного NaCl тих же технологічних умов, що і для вимірювання електроопору.

У третьому розділі представлено результати дослідження структури і властивостей плівок, отриманих реактивним розпиленням хрому та його сплавів. Описані результати вимірювання R і TCR плівок, напілених у різних газових середовищах: Ar , O_2 , N_2 , сумішах $\text{Ar}+\text{O}_2$, повітрі. Показано, що поведінка залежностей TCR(R) для даних плівок в цілому узгоджується з кореляцією Муїджі, встановленою для систем неупорядкованих металевих сплавів, тобто, з ростом опору плівки її TCR зменшується, набуваючи, врешті, від'ємних значень. Величина критичного опору, при якому TCR змінює знак, для даних плівок може бути більшою на кілька порядків за встановлену для гомогенних неупорядкованих металевих систем. Було показано, що в тієї послідовності, в якій зростає критичний опір плівок, металева ОЦК фаза хрому заміщується нітридом або оксидом. Плівки з найбільшими значеннями критичного опору одержували тоді, коли вони складалися з фази з металевою провідністю та діелектрика. Оскільки діелектриком, який утворюється в процесі напілення, є оксид металу, в подальшому досліджували структуру та електрофізичних властивості плівок, осаджених в плазмоутворюючих середовищах, що містять кисень. Показано, що зміна парціального тиску кисню в робочій суміші $\text{Ar}+\text{O}_2$ суттєво впливає на електрофізичні параметри плівок. Варіюючи тиск робочої суміші в межах одного порядку,

вдається одержувати плівки як з металевими, так і з діелектричними властивостями. Рентгенографічно встановлено, що фазовий склад плівок, одержаних при розпиленні хромової мішені, зі збільшенням тиску суміші змінюється від ОЦК фази Cr, через гетерогенні суміші хрому та його оксидів, до структури Cr₂O₃. Така зміна фазового складу плівок обумовлена тим, що при розпиленні металевої мішені в плазموутворюючому середовищі, яке містить кисень, одночасно відбувається як перенос розпиленого матеріалу з мішені на підкладинку, так і його окислення. В залежності від парціального тиску кисню інтенсивніше протікатиме той чи інший процес і на підкладинці формуватиметься плівка з металевими (при низьких тисках) чи діелектричними (при високих) властивостями.

Залежність R(p) для даних плівок вдається описати у рамках перколяційної моделі провідності. Вважаючи, що за сталих умов горіння розряду об'ємна частка f діелектричної фази, утвореної в процесі напильня, пропорційна концентрації (парціальному тиску) кисню у плазموутворюючому середовищі, перколяційне рівняння $\sigma_m = \sigma_h \cdot (1 - f/f_c)^t$, де σ_m - провідність системи (середовища), f і f_c - об'ємна і критична об'ємна частка високоомної (діелектричної) фази, t - показник ступеня, σ_h - провідність низькоомної фази, можна привести до вигляду:

$$R = R_0 \cdot (p_c - p)^{-t}, \quad (1)$$

де R - опір плівки, p і p_c - поточне і критичне значення тиску, R_0 і t - сталі величини, що характеризують дану систему.

Встановлено, що всі експериментально одержані залежності R(p) вдається описати за допомогою рівняння (1). Крім того, величина критичного тиску p_c залежить від хімічного складу мішені, що пов'язано з різною енергією утворення оксидів нікелем та алюмінієм. Оскільки алюміній легше окислюється, то процес утворення діелектричної оксидної фази починається при менших тисках, а отже, швидше починає збільшуватися опір плівки. Нікель навпаки, за даних умов напильня не окислюється і випадває разом з величезними криками у вигляді металевих криків, утворюючи низькоомну сітку провідності плівки. Тому величина критичного опору для плівок сплаву Cr-Ni змінюється в бік більших тисків (рис. 1а).

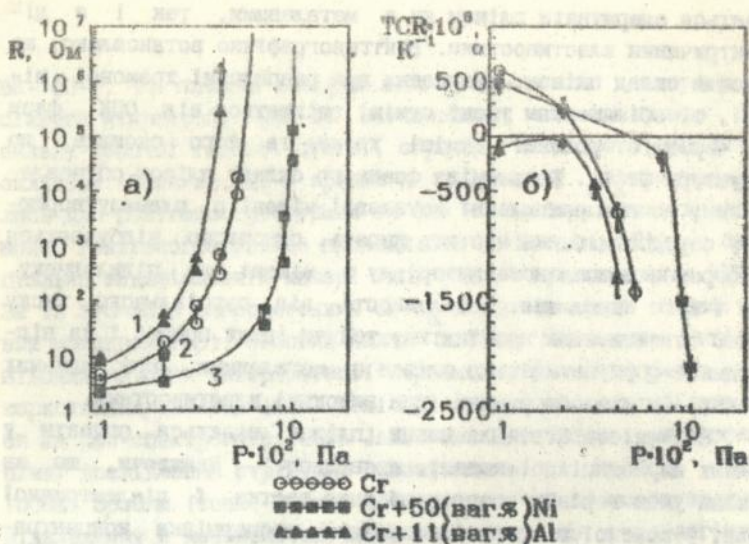


Рис.1. Залежність електроопору (а) та температурного коефіцієнту опору (б) реактивно напылених плівок від тиску робочої суміші $\text{Ar}(50\%)+\text{O}_2(50\%)$. Теоретичні криві 1, 2, та 3 розраховані згідно формули (1).

$$\text{Крива 1: } R = 5,33 \cdot 10^{-8} \cdot (6,56 \cdot 10^{-2} - p)^{-6,27}$$

$$\text{Крива 2: } R = 3,82 \cdot 10^{-7} \cdot (4,48 \cdot 10^{-2} - p)^{-5,02}$$

$$\text{Крива 3: } R = 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot (1,03 \cdot 10^{-1} - p)^{-3,16}$$

При низьких тисках робочої суміші осаджені плівки мають невеликий додатний або близький до нуля TCR (рис.1б). З ростом парціального тиску кисню величина TCR набуває від'ємних значень. Така поведінка $\text{TCR}(p)$ також пояснюється структурними змінами, що відбуваються у плівках. Зі збільшенням кількості діелектричної фази, яка утворюється в процесі напылення, порушуються контакти між частинками металеві фази плівки. Провідність таких КП в області, де TCR змінює знак, визначається конкуренцією процесів переносу електронів по перколяційних ланцюгах провідності ($\text{TCR} > 0$) та тунелюванням електронів між окремими металевими кластерами, ізольованими

діелектричними прошарками ($TCR < 0$). При певному співвідношенні вкладів згаданих механізмів реалізується умова $TCR = 0$. Однак, в рамках перколяційної моделі не вдається описати залежність $TCR(p)$. Відомо, що перколяційна модель розглядає такі гетерогенні системи, в яких один з компонентів є або ідеальним провідником або ідеальним діелектриком. Тому формули для TCR , одержані диференціюванням перколяційних рівнянь по температурі, мають невизначенність поблизу порогу протікання. Це є обмеженням перколяційної моделі, котре не дозволяє використовувати її для пояснення поведінки провідності реальних систем. Отже, при аналізі залежностей $TCR(p)$ необхідно використовувати інші, більш комплексні підходи.

Далі в третьому розділі представлені результати дослідження структури та електрофізичних властивостей плівок, одержаних реактивним розпиленням Cr і сплавів Cr-Ni у CO_2 . Встановлено, що дані плівки характеризуються більш дисперсною структурою, ніж плівки, осаджені у суміші $Ar(50\%) + O_2(50\%)$. Це пояснюється складним характером фізико-хімічних процесів, які протікають в плазмі CO_2 при напиленні. Мала рухомість адсорбованих зародків оксидів і карбідів хрому також перешкоджає коаліценсії і упорядкуванню структури плівки. Як наслідок, TCR свіжонапилених плівок завжди має від'ємний знак. Крім того, величина R і TCR зі збільшенням тиску CO_2 зростає повільніше, ніж для суміші $Ar(50\%) + O_2(50\%)$. Наявність нікелю у мішені також сприяє зменшенню крутизни залежності $R(p)$ і для плівок сплаву $Cr(50\text{ат.}\%) + Ni(50\text{ат.}\%)$ величина опору практично не залежить від тиску CO_2 . Описати одержані залежності $R(p)$ за допомогою перколяційного рівняння (1) не вдається, оскільки опір плівок, осаджених навіть при максимальних тисках плазмоутворюючого середовища, при яких ще не порушується стабільність розряду в експериментальному устаткуванні, залишається скінченим, що не дозволяє визначити величину R_C .

Для пояснення отриманих залежностей R і TCR плівок, осаджених реактивним розпиленням хрому, від концентрації (парціального тиску) CO_2 в газовій суміші з аргоном було використано узагальнене рівняння ефективного середовища:

$$f \cdot \frac{R_m^{1/t} - R_n^{1/t}}{R_m^{1/t} + A \cdot R_n^{1/t}} + (1-f) \cdot \frac{R_m^{1/t} - R_1^{1/t}}{R_m^{1/t} + A \cdot R_1^{1/t}} = 0, \quad (2)$$

де R_m , R_h , R_l - опір ефективного середовища, високоомної та низькоомної фаз, f - об'ємна частка високоомної фази, t - показник ступеня, $A = f_c / (1 - f_c)$, де f_c - критична об'ємна частка високоомної фази.

Диференціюванням рівняння (2) по температурі нами було одержано аналітичний вираз для TCR гетерогенної системи:

$$TCR_m = \frac{M \cdot TCR_l - N \cdot TCR_h}{M + N} + \frac{t}{f_c} \cdot \frac{\left(\frac{R_m}{R_h}\right)^{1/t} - \left(\frac{R_m}{R_l}\right)^{1/t}}{M + N} \cdot \frac{df}{dT}, \quad (3)$$

де TCR_m , TCR_l , TCR_h - температурні коефіцієнти опору ефективного середовища, низькоомної та високоомної фаз, відповідно. Величини TCR_h і TCR_l визначаються виключно характером провідності цих фаз; M і N - функціональні вирази, які залежать від R_l , R_h , f_c , t , і f ;

$$\frac{df}{dT} = f \cdot (1-f) \cdot (TCV_h - TCV_l),$$

де TCV_h і TCV_l - температурні коефіцієнти об'ємного розширення високоомної та низькоомної фаз.

Встановлено, що за допомогою рівнянь (2) та (3) вдається якісно і кількісно описати залежність R та TCR одержаних плівок від концентрації (парціального тиску) CO_2 в робочій суміші з аргоном (рис.2).

Досліджено вплив термообробки на структуру та електрофізичні властивості плівок, одержаних реактивним розпленням Cr і сплаву $Cr-Ni(10\text{at.}\%)$ у газових сумішах $Ar+CO_2$. Електронно - мікроскопічно показано, що осаджені плівки мають дрібнокристалічну структуру, яка складається з частинок розміром до 5нм . Дані плівки характеризуються відносно невеликим опором і завжди мають від'ємний TCR , що є характерним для подібних дрібнокристалічних систем. Причому, величина TCR монотонно зменшується з ростом опору одержаних плівок.

В результаті термообробки відбувається перебудова структури плівок і укрупнення частинок, що входять до їх складу. Співставлення даних рентгеноструктурного аналізу, просвічучої електронної мікроскопії, Схе-електронної спектроскопії та вимірювань електроопору дозволяє констатувати, що дані плівки складаються з частинок фаз з металевим

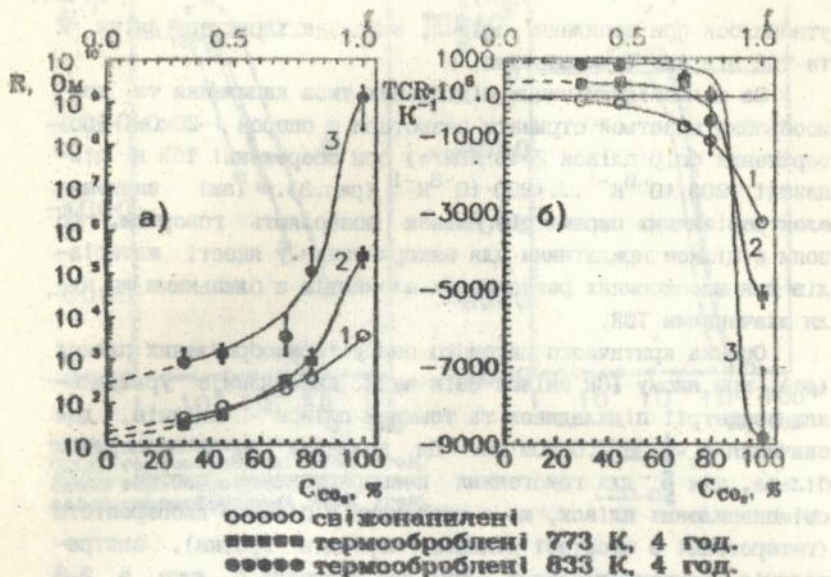


Рис.2. Залежність електроопору (а) та температурного коефіцієнта опору (б) реактивно напильних плівок хрому від концентрації CO_2 у газовій суміші $\text{Ar}+\text{CO}_2$. Теоретичні криві 1, 2 і 3 розраховані за допомогою рівнянь (2) і (3) при $\Delta TGV = TCV_h - TCV_1 = 0$. Інші параметри приведені в табл.1.
Таблиця 1.

Параметри моделі	R_1 , Ом	R_h , Ом	$TCR_1 \cdot 10^6$, K^{-1}	$TCR_h \cdot 10^6$, K^{-1}	f_c	t
Крива 1	21,73	$3,16 \cdot 10^3$	0	-3270	0,934	2,025
Крива 2	13,48	$2,28 \cdot 10^5$	400	-5200	0,9	2,14
Крива 3	287	$1,2 \cdot 10^9$	900	-8830	0,898	2,505

провідністю (карбід Cr_xC_y , близький по складу до Cr_{23}C_6 , який кристалізується у ОПК ґратці Cr) та діелектричних частинок (оксид Cr_2O_3). Встановлено, що при термообробці одночасно протікають процеси рекристалізації, коалієнсції та доокислення. Сумісна дія цих процесів, а також початкове кількісне співвідношення металевої та діелектричної фаз, яке

утворилося при напиленні плівок, визначає характер зміни R та TCR під час термообробки.

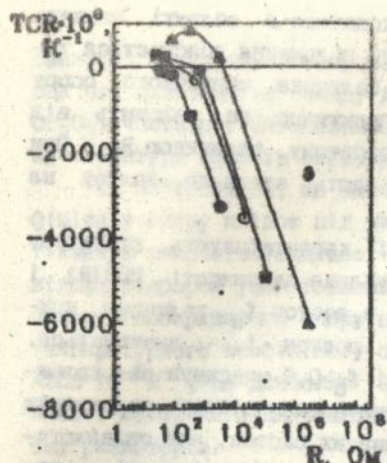
За відповідним чином підібраних умов напилення та термообробки вдається отримати резистори з опором $1-20\text{КОм}$ (поверхневий опір плівок $2-40\text{КОм/см}^2$) при збереженні TCR в діапазоні $-200 \cdot 10^{-6}\text{К}^{-1} \dots +200 \cdot 10^{-6}\text{К}^{-1}$ (рис.3). Такі значення електрофізичних параметрів плівок дозволяють говорити, що вони є цілком придатними для використання у якості матеріалів для високоомних резистивних елементів з близькими до нуля значеннями TCR .

Оцінка критичного питомого опору термооброблених плівок (ρ_C), при якому TCR змінює свій знак, проведена з урахуванням геометрії підкладки та товщини плівок - свідків, дає значення $\rho_C = 0,06 \dots 0,60\text{ см}$. Ця величина на 2-3 порядки більша, ніж ρ_C для гомогенних неупорядкованих систем. Для свіжонапиленних плівок, що є системами з більшою дисперсністю (гетерогенні в масштабі кількох періодів ґратки), екстраполяція експериментальних даних дає значення ρ_C лише в 2-3 рази більші, ніж для гомогенних систем.

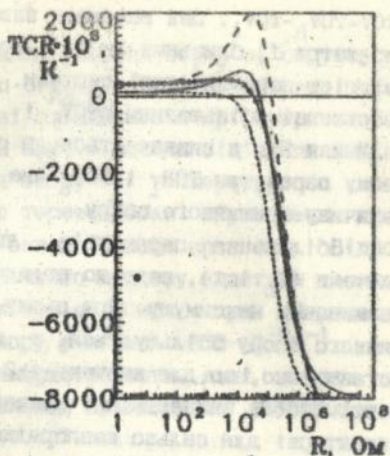
Встановлено, що на залежності $TCR(R)$ для термооброблених плівок, на відміну від свіжонапиленних, спостерігається або максимум, або ділянка, на якій TCR слабо залежить від R . Ця особливість залежності $TCR(R)$ для термооброблених плівок може бути використана для створення високоомних резистивних матеріалів з близькими до нуля значеннями TCR . Відповідним чином підібравши умови технологічного процесу та склад мішени, можна досягти того, що ділянка, на якій TCR не змінюється з ростом опору, буде знаходитися в області близькій до нуля, або ж перехід TCR через нуль не буде надто різким.

Звідси можна констатувати, що збільшення ρ_C плівок під час термообробки і поява максимуму на залежності $TCR(R)$ пов'язані з утворенням гетерогенної карметної структури.

За допомогою рівнянь (2) і (3) проаналізовано залежність $TCR(R)$ для гетерогенних систем (рис.4) та співставлені одержано експериментальні результати з теоретичними розрахунками. В результаті комп'ютерного моделювання встановлено, що максимум на залежності $TCR(R)$ з'являється лише у випадку, коли існує різниця температурних коефіцієнтів лінійного розширення фаз, що входять до складу системи



●●●● свіжокапильні
 ○○○○ термооброблені 673К 1год.
 ■■■■ термооброблені 773К 1год.
 ▲▲▲▲ термооброблені 833К 1год.



----- 1
 ————— 2
 - - - - - 3
 - · - · - 4

Рис.3

Рис.4

Рис.3. Залежність $TCR(R)$ для плівок, осаджених реактивним розчиненням хрому у газових сумішах $Ar+CO_2$.

Рис.4. Теоретична залежність $TCR(R)$ для гетерогенної системи, розрахована за допомогою рівнянь (2) і (3). Параметри моделі приведені у табл.2.

Таблиця 2.

Параметри моделі	Номер кривої			
	1	2	3	4
$R_1, \text{ Ом}$	1	1	0,3	0,3
$R_h, \text{ Ом}$	10^9	10^9	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$
$TCR_1 \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	100	100	300	300
$TCR_h \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	-8000	-8000	-9000	-9000
f_c	0,85	0,85	0,85	0,9
t	1,6	1,6	1,6	2,0
$\Delta TCV \cdot 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$	0	1,2	1,2	1,2

$\Delta TCV = TCV_n - TCV_1$. Цей максимум знаходиться в області значень параметра f , близьких до f_c і його положення пояснюється топологією перколяційної системи. Величина критичного опору зростає зі збільшенням ΔTCV і практично не залежить від величини R_1 , а визначається, в основному, величиною R_n . При цьому параметри TCR_1 і TCR_n не мають значного впливу на величину критичного опору.

Збільшення параметрів, які характеризують структуру системи (f_c і t), веде до згладжування залежності $TCR(R)$ і розмивання максимуму. При цьому, з ростом f_c величина критичного опору збільшується, а з ростом t - зменшується. Встановлено, що для значень $t > 2$ і $f_c > 0,9$ максимум на залежності $TCR(R)$ зникає. Такі значення перколяційних параметрів характерні для сильно неупорядкованих систем, які складаються з дрібних частинок, що утворюють сітку провідності з великою кількістю "мертвих гілок". Подібні системи менш чутливі до порушень сітки провідності і тому вплив члена, пов'язаного з ΔTCV , буде незначним.

Отже, врахування різниці температурних коефіцієнтів розширення фаз кермету в моделі ефективного середовища дозволяє точніше описати характер експериментальної залежності $TCR(R)$ для високоомних керметних плівок.

ВИСНОВКИ.

1. Показано, що фазовий склад плівок, осаджених розпиленням хрому у суміші $Ag+O_2$, з ростом парціального тиску кисню в плазموутворюючому середовищі змінюється від ОЦК структури хрому (для низьких тисків), через гетерогенні суміші хрому та його оксидів до структури Cr_2O_3 , в наслідок чого електроопір одержаних плівок збільшується, а температурний коефіцієнт опору зменшується.

2. Встановлено, що уявлення теорії перколяції, розроблені для описання провідності гетерогенних систем, можуть бути використані для аналізу поведінки залежності електроопору керметних плівок від тиску робочої газової суміші $Ag+O_2$. Поведінку температурного коефіцієнту опору в рамках перколяційної моделі можна описати лише феноменологічно.

3. Плівки, одержані реактивним розпиленням хрому в суміші $Ag+CO_2$ уявляють собою гетерогенні неупорядковані сис-

теми, що складаються з провідника (кермід Cr_xC_y зі структурою ОЦК Cr, близький по складу до Cr_{23}C_6) і діелектричних (оксид Cr_2O_3) частинок. Свіжонапилені плівки мають дрібнокристалічну структуру (розмір зерна до 3нм) і завжди від'ємний TCR.

4. Встановлено, що зміна опору та температурного коефіцієнту опору плівок під час термообробки обумовлена протіканням рекристалізаційно - окислювальних процесів. Відповідним підбором умов технологічного процесу вдається досягти значень поверхневого опору плівок до $40\text{ Ом}/\square$ при збереженні температурного коефіцієнту опору у межах $-200 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$... $+200 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, що дозволяє використовувати дані плівки у якості матеріалів для виготовлення високоомних тонкоплівкових резисторів.

5. Показано, що для керметних плівок величина критичного питомого опору, при якому температурний коефіцієнт опору змінює знак, на 2-3 порядки більша за встановлену для систем гомогенних неупорядкованих сплавів.

6. Встановлено, що на залежності $\text{TCR}(R)$ для гетерогенних систем присутній максимум, який не спостерігається для гомогенних систем. Він розташований поблизу перколяційного порогу протікання і його поява пояснюється в рамках моделі, розробленої на основі теорії ефективного середовища, яка враховує різницю температурних коефіцієнтів розширення фаз, що входять до складу гетерогенної системи. За допомогою цієї моделі вдається описати експериментальні залежності $\text{TCR}(R)$ для плівок, що досліджувалися в даній роботі.

Основний зміст роботи викладено у публікаціях:

1. А.К. Бутиленко, В.А. Зражевський, А.Я. Вовк / Кореляція Муиджі для реактивно напылених тонких плінок хрому // Письма в ЖТФ. - 1990. - т.16. - №3. - с.61-64.
2. А.Я. Вовк, В.А. Зражевський, О.К. Бутиленко / Про можливість застосування перколяційної моделі до електропровідності тонких реактивно напылених плівок хрому та його сплавів // УЖ. - 1993. - т.38. - №9. - с.1402-1404.
3. А.Я. Вовк, В.А. Зражевський / Провідність тонких плівок хрому, напылених у сумішах вуглекислого газу з аргонном // УЖ. - 1994. * т.39. - №6. - с.726-729.
4. А.Я. Вовк, В.А. Зражевський / Залежність типу кореляції

Мудіні для резистивних керметних плівок // УФН. - 1995. - т.40. - №7. - с.728-729.

Б. А.Я. Вовк, А.В. Филатов / Структура и электрофизические свойства реактивно напыленных тонких пленок хрома // Металлофизика и новейшие технологии. - 1995. - т.17, №7. - с.17-22.

Vovk A.Ya. Structure and electrophysical properties of reactively sputtered thin films of chromium and its alloys. The thesis as manuscript for competition on a candidate's degree (Ph.D.) on physics and mathematics with speciality 01.04.13 - metal physics. Institute for Metal Physics NAS Ukraine, Kiev, 1995.

The results of experimental investigations of structure, electroresistance and temperature coefficient of resistance (TCR) of thin cermet films deposited by reactive sputtering of chromium and its alloys which published in 5 scientific papers are defended. It was found that increasing of oxygen partial pressure in plasmaforming media leads to transformation of films phase and structural state from BCC structure of Cr, through heterogeneous mixtures of Cr-based phase with metallic conductance and non-metallic chromium oxides to structure of Cr_2O_3 . The value of electroresistance and TCR's sign are defined by heterogeneous structure and composition of the films which was formed during deposition and post-deposition heat treatment.

Вовк А.Я. Структура и электрофизические свойства реактивно напыленных тонких пленок хрома и его сплавов.

Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов. Институт металлофизики НАН Украины, Киев, 1995.

Защитаются результаты экспериментальных исследований структуры, электросопротивления и температурного коэффициента сопротивления (ТКО) тонких керметных пленок, полученных реактивным распылением хрома и его сплавов, опубликованные в 5 работах. Установлено, что повышение парциального давления

кислорода в плазмобразующей среде приводит к изменениям структуры и фазового состава пленок от ОЦК структуры Cr , через гетерогенные смеси фаз с металлической проводимостью на основе Cr и его диэлектрических оксидов, до структуры Cr_2O_3 . Величина электросопротивления и знак ТКО определяются гетерогенной структурой и составом пленок, сформировавшихся в процессе напыления и последующей термообработки.

Ключові слова: тонкі керметні плівки, електроопір, температура коефіцієнт опору, реактивне розкислення, хром.

ФФ/к

AB 33.600