

УДК 546+536.4

*А.Н. Макрушина, С.В. Макаров, В.А. Плотников***Релаксационные процессы
в тонких металлических пленках меди и олова***A.N. Makrushina, S.V. Makarov, V.A. Plotnikov***Relaxation Processes in Thin Metal Films of Copper and Tin**

Проведен анализ релаксационных процессов в пленках меди и олова, а также в бинарных композициях Sn/Cu и Cu/Sn путем измерения зависимости электросопротивления от времени. Установлено, что в ходе выдержки пленок при комнатной температуре электросопротивление тонкопленочных образцов меди растет, а в пленках олова уменьшается, в бинарных композициях Sn/Cu сначала уменьшается, а потом растет, в то время как в бинарной композиции Cu/Sn наблюдается рост с момента выдержки.

Ключевые слова: тонкопленочные системы, монопленки, бинарные пленки, процессы релаксации, структурные превращения, электросопротивление, процессы окисления.

Введение. Структурное состояние нанокристаллических материалов, к которым можно отнести и тонкие металлические пленки, полученные в неравновесных условиях, является сегодня одной из крупных проблем физики твердого тела. В этой связи экспериментальное и теоретическое исследование структурообразования таких материалов имеет первостепенное значение для понимания общих закономерностей формирования наноструктур. В подобных структурах, значительно удаленных от равновесия, наблюдается спектр процессов, протекание которых приближает систему в более равновесное состояние. Релаксация неравновесного состояния к равновесному вызывает возникновение упорядоченных структур, имеющих общее название «диссипативных структур» [1]. Характерная особенность сильно неравновесного состояния в том, что незначительное изменение параметров системы может вызвать кардинальные изменения физических свойств. Тонкопленочные системы могут служить удобным объектом для моделирования неравновесных состояний и экспериментального исследования релаксационных процессов.

Процессы релаксации, протекание которых возможно в тонкопленочных системах, можно систематизировать следующим образом [2]:

- 1 – перераспределение свободного объема и массы;
- 2 – протекание процессов рекристаллизации;
- 3 – в случае твердорастворных тонких пленок возможен распад пересыщенного твердого раствора с выделением зародышей новой фазы;

The research analyzes relaxation processes in copper and tin films, and also in binary compositions Sn/Cu and Cu/Sn by measuring the dependence of electro-resistance on time. It is established that during exposing films at room temperature electro-resistance of copper thin-film samples grows, and in tin films decreases, in binary compositions Sn/Cu the electro-resistance decreases at the beginning, and then grows, while in binary composition Cu/Sn growth is observed from the moment of retention interval.

Key words: thin-film systems, mono-film, binary film, processes of relaxation, structural transformations, electro-resistance, processes of oxidation.

4 – в многокомпонентных тонкопленочных системах возможны твердофазные реакции.

В нашем случае для тонких пленок меди, олова и их композиций можно исключить протекание вторых и третьих процессов. Остальные, очевидно, могут иметь место в ходе структурной релаксации в тонкопленочных системах.

1. Методика экспериментов. Тонкопленочные образцы готовились путем конденсации из паровой фазы слоев меди и олова на подложки из стекла толщиной 2 мм. Испарение вещества осуществляли методом термического испарения, путем подведения к веществу энергии резистивным (прямым) нагревом на вакуумной установке ВУП-5 в условиях высокого вакуума (остаточное давление в камере установки составляло 10^{-5} торр). После нанесения на подложку тонких слоев исходных веществ проводили измерение их электросопротивления (при атмосферном давлении) четырехконтактным методом с помощью моста постоянного тока типа МО-62. Таким способом были получены монопленки меди и олова, а также двойные пленки медь–олово, олово–медь.

2. Результаты экспериментов. Результатом конденсации тонкой металлической пленки на стеклянную подложку является неравновесная система подложка–пленка. Такая неравновесность есть следствие механических напряжений, возникающих на границе раздела пленки и подложки [2]. Кроме того, напряжения возникают на границах раздела нанокристаллов, сформировавших поликристаллическую структуру.

скую наноструктуру тонкой пленки. Следовательно, в такой системе должны протекать процессы установления термодинамического равновесия, т.е. процессы релаксации. Изучение релаксационных процессов в тонких металлических пленках можно проводить путем измерения электрического сопротивления. Если отклонение от равновесия невелико, то релаксация электрического сопротивления R может быть описана с помощью закона [3].

$$R = R_0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где R_0 – начальное значение параметра R ; τ – время установления частичного равновесия в системе подложка–пленка по параметру R (время релаксации).

На рисунке 1 приведены зависимости электрического сопротивления тонких пленок меди от времени.

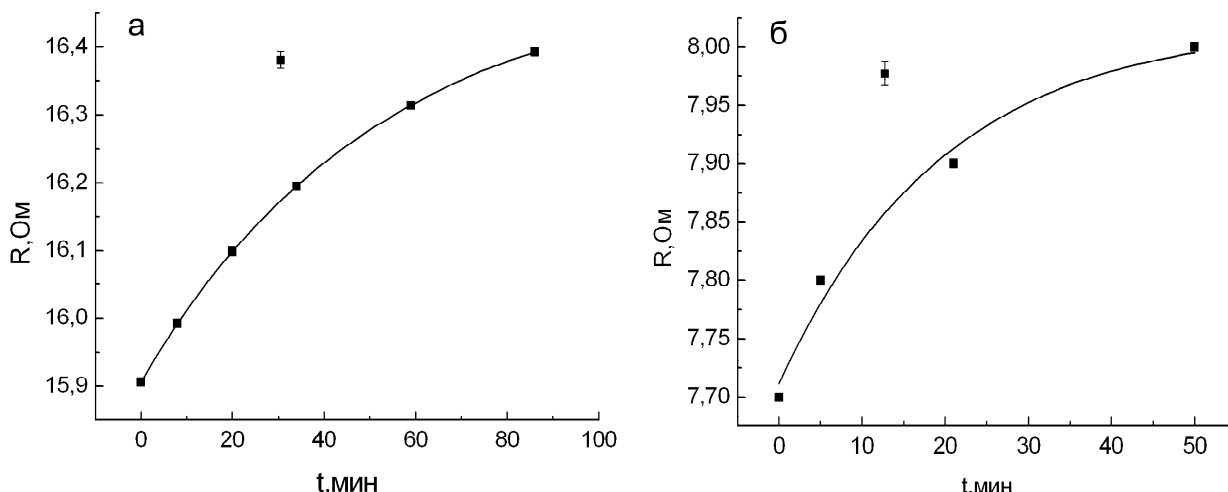


Рис. 1. Зависимость сопротивления тонкой пленки меди (Cu) от времени: а – образец 1; б – образец 2

Толщина пленок, результаты измерения сопротивления которых представлены на рисунке 1 (а–б), несколько отличаются друг от друга. Пленка меди образца 1 тоньше, чем пленка образца 2. Как следует из данных рисунка, сопротивление пленок меди с течением времени увеличивается и стремится к насыщению. Время релаксации τ процессов структурной релаксации в тонкой пленке определили,

аппроксимируя экспериментальные результаты экспоненциальной зависимостью вида

$$R = R_n - R_0 \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где R_n – сопротивление насыщения; R_0 – константа, характеризующая скорость релаксационных процессов; τ – время релаксации.

Константы аппроксимации приведены в таблице.

Электросопротивление насыщения R_n , время релаксации τ в тонких металлических пленках Cu, Sn, Cu/Sn, Sn/Cu

№ п/п	Пленка	Характер изменения величины сопротивления	Время релаксации τ , мин	Сопротивление насыщения R_n , Ом
1	Cu (образец 1)	Рост	51,7	16,5
2	Cu (образец 2)	Рост	19,8	8,0
3	Sn (образец 1)	Уменьшение	46,5	22,3
4	Sn (образец 2)	Уменьшение	16,6	6,6
5	Sn/Cu	Линейное уменьшение	–	–
		Рост	107,6	3,1
6	Cu/Sn	Рост	64,4	4,9

На рисунке 2 представлены данные измерения сопротивления тонких металлических пленок олова от времени. Характер изменения сопротивления пленок от времени несколько иной. Со временем сопротивление пленок уменьшается и стремится

к некоторому постоянному значению. Такой характер изменения можно описать с помощью функциональной зависимости вида

$$R = R_n + R_0 \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

где R_{∞} – сопротивление насыщения; R_0 – константа, характеризующая скорость релаксационных процессов; τ – время релаксации.

Результаты анализа экспериментальных данных (сопротивление насыщение R_{∞} , τ – время релакса-

ции), представленных на рисунке 2 (а–б), также приведены в таблице.

Рисунок 3 отражает результаты исследования релаксационных процессов в бинарных пленках систем Cu/Sn, Sn/Cu.

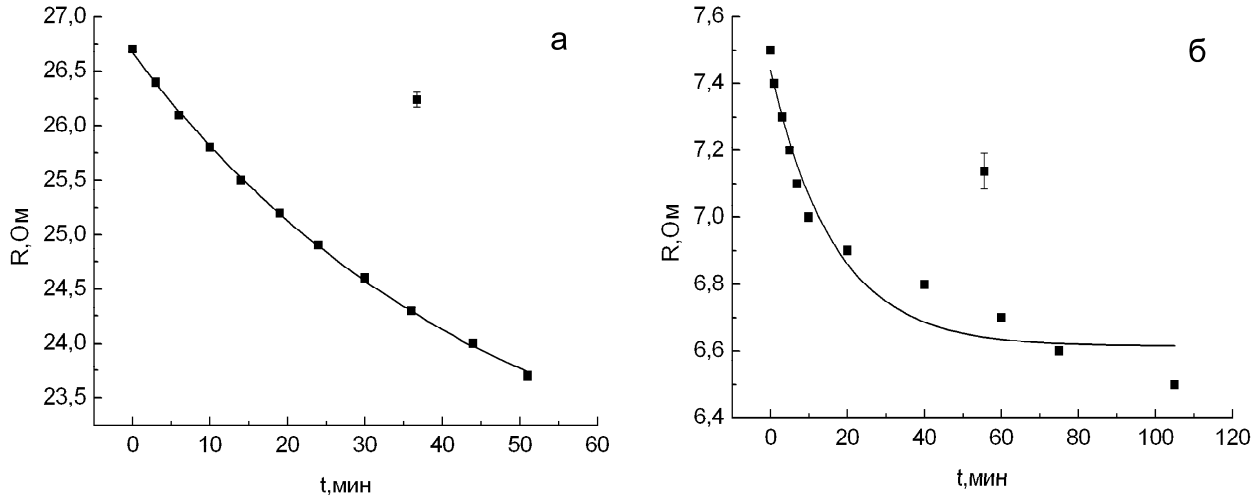


Рис. 2. Зависимость сопротивления тонкой пленки олова (Sn) от времени: а – образец 1; б – образец 2

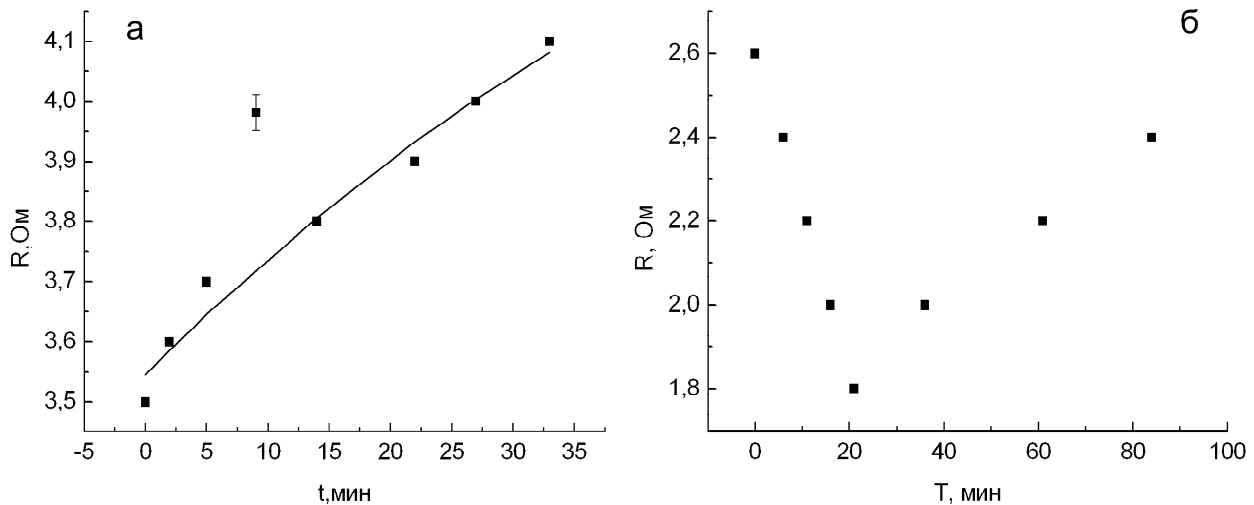


Рис. 3. Зависимость сопротивления бинарных тонких пленок Cu/Sn (а) и Sn/Cu (б) от времени

Как видно из рисунка 3, характер изменения сопротивления со временем в пленках Cu/Sn и Sn/Cu отличается. Если в системе Cu/Sn рост сопротивления начинается с первых минут, то в системе Sn/Cu – только с 20-й минуты. В интервале времени от 0 до 20 минут в системе Sn/Cu наблюдается линейное снижение сопротивления пленки. Для системы Cu/Sn полученные значения сопротивления бинарной пленки от времени достаточно хорошо аппроксимируются функциональной зависимостью вида (2). В бинарной же пленке Sn/Cu можно выделить два процесса.

Первый (левее точки минимума) подчиняется линейной зависимости вида

$$R = R_1 - R_2 t, \quad (4)$$

где R_1 – сопротивление пленки после конденсации; R_2 – скорость изменения сопротивления пленки (здесь $R_1 = 2,6$ Ом, $R_2 = 0,04$ Ом/мин).

Второй (левее точки минимума) процесс хорошо описывается экспоненциальной зависимостью вида (2). Очевидно, близкое к линейному уменьшение электрического сопротивления связано со структурной релаксацией в пленке Sn (верхний слой),

а рост электросопротивления – со структурной релаксацией в пленке Cu.

3. Обсуждение экспериментальных результатов. Рост сопротивления медной пленки с течением времени при температуре 300К, представленный на рисунке 1, обусловлен окислением меди преимущественно по границам раздела конденсата. Этот эффект становится очевидным при сопоставлении уменьшения электросопротивления в пленках олова (рис. 2), в которых процессы окисления не выражены, несмотря на высокое значение отношения температур $T/T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления вещества). Так как эффект снижения электросопротивления в пленке олова связан со структурной релаксацией, представляющей, по-видимому, процесс перераспределения свободного объема и связанного с этим процесса смещения границ раздела, то замедление окисления медной пленки под слоем пленки олова, очевидно, обусловлено экранировкой миграции кислорода через слой олова.

Таким образом, можно выделить два процесса в тонких пленках: 1 – собственно структурная релаксация (упорядочение структуры), сопровождающаяся уменьшением электрического сопротивления;

2 – взаимодействие с кислородом (окисление только для меди), сопровождающееся увеличением электрического сопротивления.

Заключение. В монопленках Cu, Sn протекают как структурная, так и окисная релаксация. Но в пленке олова превалирует структурная релаксация, в то время как в пленке меди превалирует окислительный процесс. Так как диффузионные процессы существенно зависят от отношения $T_0/T_{пл}$, то скорость структурной релаксации, контролируемая диффузионными процессами, очевидно, выше в пленке Sn ($T_{пл} = 232$ °С), чем в пленке меди ($T_{пл} = 1083$ °С). Скорость же окислительных процессов выше в пленке меди.

В этой связи в бинарных пленках двойная зависимость электросопротивления от времени выдержки при комнатной температуре (300К) обусловлена превалированием того или иного процесса. В пленке Cu/Sn превалируют окислительные процессы в слое Cu – в ней с самого начала сопротивление растет. Напротив, в пленке Sn/Cu превалируют процессы структурной релаксации в слое Sn – в ней сначала сопротивление падает, а после того как кислород достигает медной пленки, сопротивление начинает расти.

Библиографический список

1. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах. – М., 1987.
2. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // УФН. – 1998. – Т. 168, № 10.
3. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М., 1971.