

УДК 621.384.653; 539.12.04

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Cr-N И V-N

А.Г. Гугля

*Национальный Научный Центр “Харьковский физико-технический институт”,
институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина*

E-mail: guglya@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 14 июня 2005 г.

Проведено исследование структурно-фазовых характеристик и удельной проводимости CrN и VN пленок, полученных с использованием ионно-стимулированной технологии (IBAD-method). Показано, что бомбардировка осаждаемых конденсаторов хрома и ванадия ионами азота с энергией 30 кэВ приводит к формированию нанокристаллических структур, отличающихся как размерами зерен, так и размерами и морфологией границ. Отжиг данных материалов до 500°C показал, что структура границ оказывает решающее влияние на особенности электропроводимости пленок. Небольшая толщина границ CrN и их кристалличность определяют металлический характер проводимости данного материала. Аморфность границ VN приводит, с одной стороны, к тому, что температурный коэффициент сопротивления данного композита оказывается отрицательным. С другой стороны, данное обстоятельство способствует устойчивости электрофизических характеристик в исследованном диапазоне температур.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нитрид хрома, электросопротивление, нитрид ванадия, ионно-стимулированное осаждение, аморфная структура, температурный коэффициент сопротивления.

Известно, что электрическая проводимость тонкопленочных материалов определяется не только природой материала, из которого они получены, но и в большой степени условиями их осаждения. Осаждение пленки в вакууме из молекулярного пучка происходит в неравновесных условиях и в присутствии молекул остаточного газа, что создает предпосылки для формирования ультрамелкодисперсных структур, в которых расстояния между отдельными зернами значительно превышают межатомные расстояния. Электрическая проводимость таких объектов по существу носит полупроводниковый характер и ее величина зависит от размера частиц, ширины зазоров между ними, а также их собственной проводимости. Поэтому и механизм переноса заряда в данных системах может быть различным, также как и различным по знаку может быть температурный коэффициент сопротивления. Энергия активации проводимости зависит от структуры среды и может меняться в широком диапазоне.

Было предложено несколько механизмов для объяснения изменения энергии активации проводимости в таких структурах. Первым был предложен механизм переноса заряда посредством термоэлектронной эмиссии. В данной модели диспергированная пленка рассматривается как цепочка проводящих участков, разделенных диэлектрическими промежутками [1 с.330, 2 с.30].

Механизм, предложенный в работе [3], основывается на эффекте туннелирования электронов между небольшими островками одинакового размера. Было выдвинуто предположение, что энергия активации проводимости совпадает с той, которая необходима для переноса заряда от одного первоначально нейтрального островка к другому. При этом энергия оказывается обратно пропорциональной размерам островков.

Основной причиной, приводящей к появлению такой зависимости, является наличие газовых примесей в осаждаемом материале [4]. Примеси образуются вследствие захвата конденсируемыми атомами и молекулами металла газовых молекул из остаточной атмосферы. Впоследствии адсорбированные примеси могут мигрировать к границам зерен и образовывать там соединения, обладающие более высоким сопротивлением по сравнению с сопротивлением материала зерна, и создавать цепочку проводящих участков, разделенных изолирующими промежутками. Существование такого механизма изменения электропроводимости дает возможность целенаправленно воздействовать на данную характеристику путем введения газовых примесей в осаждаемое покрытие.

При получении композитных покрытий с использованием плазменных и ионно-стимулированных технологий состав газовой среды оказывает решающее влияние на их структурно-фазовые и электрические характеристики. Имеющиеся сведения о проводимости покрытий на основе Cr-N весьма противоречивы и не позволяют однозначно сопоставить характер переноса заряда в них со способом их получения [5]. Сведения о механизмах электропроводности в V-N покрытиях вообще отсутствуют.

Поэтому, целью настоящего исследования является изучение электрофизических характеристик тонкопленочных композитов Cr-N и V-N, полученных посредством осаждения из паровой фазы в условиях одновременного облучения газовыми ионами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на установке ионно-стимулированного осаждения АРГО-1 [6]. Вакуум в начале экспериментов – $5\text{--}6 \cdot 10^{-4}$ Па. Ванадий и хром испаряли из электронно-лучевых модулей. Формирование пленок осуществлялось в условиях одновременной бомбардировки ионами азота с энергией 30 кэВ с плотностью тока $5 \cdot 10^{13} \text{--} 5 \cdot 10^{14}$ ион/см²сек (Ion Beam Assisted Deposition - IBAD). При этом давление в камере было $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па и определялось, в основном азотом, который напускали в разрядную камеру ионного источника. Температура на подложке была 200°C. Скорость осаждения металлов – 0,5 – 1,0 нм/сек.

В процессе эксперимента непрерывно измеряли скорость осаждения с помощью кварцевых датчиков, а также значения электросопротивления пленки, получаемой при ионной бомбардировке и без таковой [7].

Для исследования микроструктуры пленок непосредственно рядом с датчиками сопротивления размещали монокристаллы соли NaCl, на которые композиты осаждались при тех же условиях, что и на датчики. Структурные исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100СХ. Отжиг пленок проводили на той же установке без снятия датчиков с подложки при давлении $5\text{--}6 \cdot 10^{-4}$ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены кривые изменения электросопротивления Cr-N пленок в зависимости от толщины для двух значений отношения потока ионов азота к скорости осаждения хрома – N/Cr. Видно, что на начальных стадиях, когда пленка еще не является сплошной, происходит значительное, более, чем на порядок, уменьшение удельного сопротивления. В дальнейшем, по мере появления сплошности, удельное сопротивление достигает своего минимального значения и в дальнейшем наблюдается незначительное его увеличение. Характерно, что чем больше величина отношения N/Cr, тем тоньше покрытие, при котором сопротивление минимально. Для N/Cr = 0,3 это 60 нм, а для N/Cr = 0,6 – 15 нм.

Проведенные нами ранее исследования начальных стадий формирования Cr-N покрытий [7] показали, что в отличие от простого осаждения, ионная бомбардировка повышает подвижность атомов на подложке и приводит к интенсивной коалесценции зародышей зерен. В результате к моменту появления проводимости пленки ее структура представляет собой мозаичное полотно, на котором заполнены только границы. Причем, размер ячейки мозаики для одного и того же отношения N/Cr увеличивается с увеличением температуры подложки. В процессе дальнейшего осаждения происходит зарождение зерен внутри ячеек мозаики, уширение ее границ и полное ее заполнение.

В момент завершения островковой стадии роста покрытия его толщина практически совпадает с размером зерна, а на электронограмме дополнительно появляются рефлексы от плоскостей (111) и (311). Таким образом, структура Cr-N покрытия на завершенной стадии представляет собой систему блоков, объем которых заполнен нанокристаллическими зернами, ориентированными достаточно произвольно друг относительно друга. Фазовый состав таких зерен соответствует моонитриду хрома CrN с параметром решетки $a = 0,408\text{--}0,410$ нм.

На рис.2 показано изменение удельного сопротивления V-N пленок для тех же, что и для Cr-N значений отношения N/V. Общий характер кривых изменился незначительно за исключением двух отличий: минимум для кривой N/V = 0,6 достигается на большей толщине, чем у Cr-N – 35 нм, и удельное сопротивление для данной концентрации азота остается меньше, чем для случая N/V = 0,6.

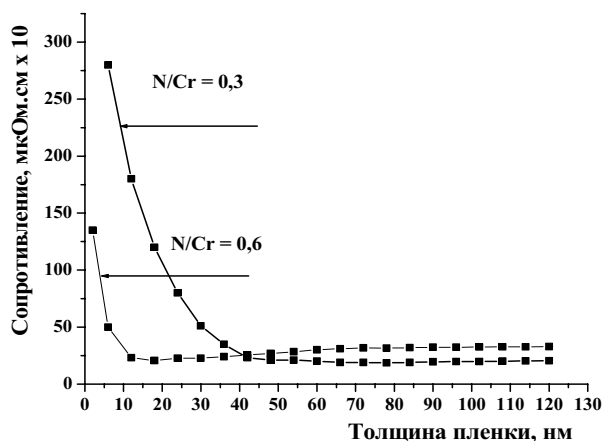


Рис.1. Зависимость изменения удельного сопротивления от толщины покрытия Cr-N для различных величин отношения N/Cr

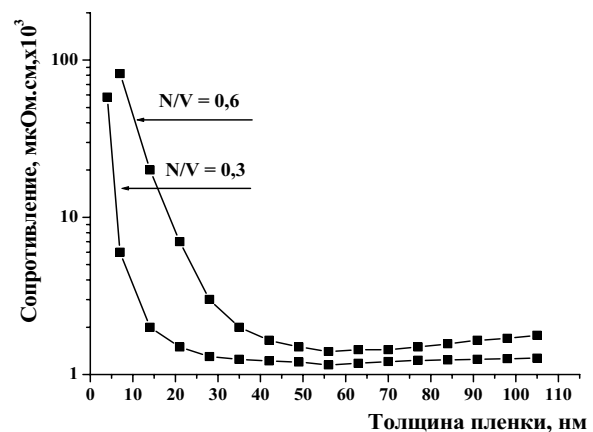


Рис.2. Зависимость изменения удельного сопротивления от толщины покрытия V-N для различных величин отношения N/V

Наибольшие отличия пленок VN от CrN были выявлены при их электронно-микроскопическом исследовании. На рис.3а показана фотография пленки V-N толщиной 100 нм. Фазовый состав пленки отвечает

ГЦК γ -фазе VN с параметром решетки 0,406-0,408 нм. В отличие от нитрида хрома зерна нитрида ванадия разделены широкими границами, толщина которых достигает 30-40% от размеров зерен. Исследование данных границ с использованием гониометрической приставки не дало возможности выявить их кристаллографическую структуру.

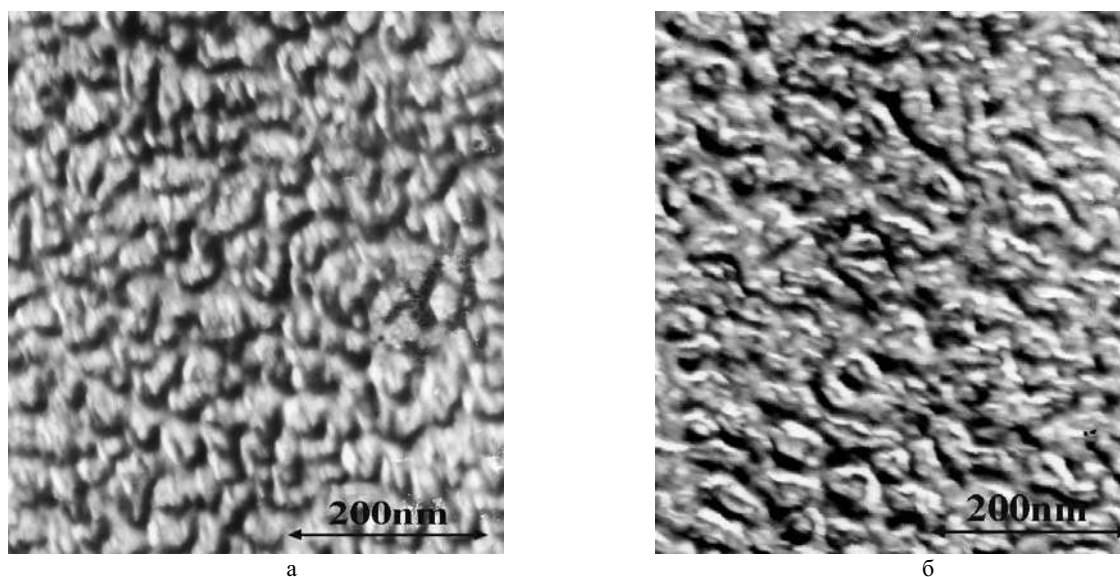


Рис.3. Структура V-N пленок
а – в исходном состоянии, б – после отжига при 500°C в течение 2-х часов.

Для исследования структурно-фазовой стабильности CrN и VN покрытий был проведен их изохронный отжиг в интервале температур 20 – 500°C со скоростью изменения температуры 20 град/мин. с последующей выдержкой при максимальной температуре в течении 2-х часов.

На рис.4 представлена соответствующая кривая для нитрида хрома. Наклон кривой соответствует энергии активации процесса – $1,16 \cdot 10^{-3}$ эВ. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) положителен и равен $1,75 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$. Следует отметить, что выдержка при 500°C в течении 2-х часов приводит к последовательному уменьшению электропроводности и в конце экспозиции значение $\log \sigma = -2,27$. В процессе остывания удельная проводимость увеличивается, но остается на ≈ 60 % меньше, чем у исходного материала.

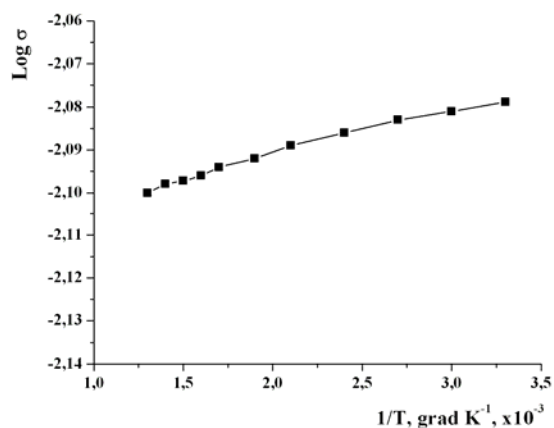


Рис.4. Зависимость логарифма электропроводности CrN пленок от обратной температуры отжига для $N/Cr = 0,6$.

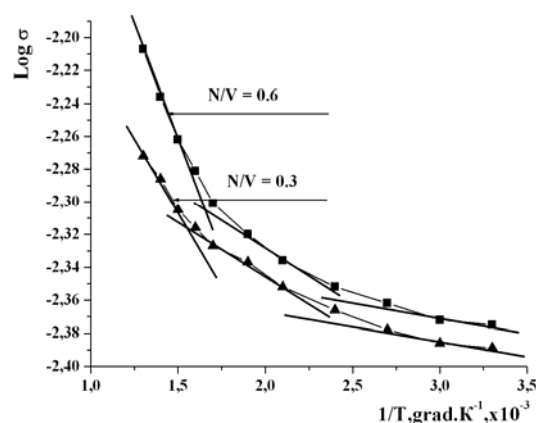


Рис.5. Зависимости логарифма электропроводности VN пленок от обратной температуры отжига для различных значений отношения N/V. Наклон касательных соответствует энергии активации процесса.

Исследование зависимости $\log \sigma = f(1/T)$ для нитрида ванадия при аналогичной термической обработке показало, что на протяжении всего температурного диапазона энергия активации процесса постоянно меняется (рис.5). Причем, если при низких и средних температурах отжига энергии активации для обоих значений отношения N/V примерно одинаковы: $3,35 \cdot 10^{-3}$ эВ и $5,6 \cdot 10^{-3}$ эВ, то при 500°C для $N/V = 0,3$ энергия активации равна $7,3 \cdot 10^{-3}$ эВ, а для $N/V = 0,6$ – $1,14 \cdot 10^{-2}$ эВ. Температурные коэффициенты сопротивления, в отличие от нитрида хрома, отрицательны и равны $-5,1 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ для $N/V = 0,3$ и $-6,86 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ для $N/V = 0,6$.

Еще одной отличительной особенностью отжига нитрида ванадия является то, что выдержка при температуре 500°C в течение 2-х часов не приводит к изменению удельной проводимости, а охлаждение сопровождается возвратом данной характеристики практически к исходному значению. Электронно-микроскопические исследования не выявили изменений структуры и фазового состава покрытий (рис. 3б). Совокупность полученных данных свидетельствует о различии в механизмах электропроводности у CrN и VN.

Многочисленные исследования последних лет о влиянии размера зерна на кинетические явления в твердых телах показали, что переход структуры из поликристаллической области в нанокристаллическую приводит к существенному увеличению электросопротивления [8-11]. Причем данная зависимость сохраняется как для однокомпонентных материалов, так и для композитных. Было предложено несколько моделей для объяснения данной закономерности [12-14]. Все они базируются на особом влиянии границ зерен на рассеяние электронов проводимости. В частности, Х. Глейтер предложил версию о газоподобной структуре границ [15]. Р. Валиев [16] предполагает наличие неравновесных границ с высокими полями напряжений, действие которых простирается на большую часть объема зерна. Наличие газовых примесей при формировании наноструктуры безусловно должно внести свой вклад в изменение энергетической компоненты границ и их зоны влияния.

Необходимо подчеркнуть, что, согласно [17], в случае, когда наноструктура формируется путем конденсации из паровой фазы, возможны два варианта структурных состояний: полная кристаллизация как объема зерна, так и его границ и кристаллическое зерно в сочетании с аморфной границей. Реализация того или иного состояния во многом зависит от композиционного состава материала.

Общим для обоих исследованных нами композитов является существенное по сравнению с «массивными» объектами увеличение исходного удельного сопротивления, что является следствием наноструктурированности, как CrN, так и VN пленок. Однако характер изменения их проводимости при отжиге свидетельствует о различии в природе структурных элементов, ответственных за кинетику протекания данного процесса. Наличие незначительного, но положительного термического коэффициента сопротивления свидетельствует о металлическом характере проводимости пленок нитрида хрома. Основными элементами, ответственными за его высокое сопротивление, являются большеугольные границы блоков и малоугольные границы зерен. Электропроводность материала при таких условиях определяется не только уменьшением длины свободного пробега электронов, но и степенью локализации электронов на границах зерен и степенью их туннелирования сквозь границы. Высокая степень разориентации зерен друг по отношению к другу у CrN приводит к тому, что две последние характеристики существенно меняются от зерна к зерну. Общая электропроводность определяется суммарным вкладом отдельных размерных элементов пленки.

При отжиге CrN покрытия мы не наблюдали заметного изменения среднего диаметра зерен и их распределения по размерам. В таком интервале температур для нитридных покрытий, полученных с использованием плазменных или ионно-стимулированных методов, это достаточно обычное явление [18]. Однако увеличение удельного сопротивления на 60 % после отжига может свидетельствовать об изменении взаимной ориентации малоугольных границ и ухудшении их проводимости. Учитывая незначительную толщину покрытия (120 нм) эффект увеличения сопротивления может быть также связан с поглощением газов из остаточной атмосферы камеры при остывании.

Зерна V-N покрытия являются кристаллическим моонитридом ванадия с широкими границами, структура которых не идентифицируется. Причем, ширина границ намного превышает ширину границ нитрида хрома, хотя степень разориентации зерен друг относительно друга так же велика, как и у CrN. Основываясь на данных электронной микроскопии и измерениях электросопротивления при отжиге, мы предполагаем, что структура покрытия V-N представляет собой кристаллическую фазу VN с незаполненными азотом связями, а граница – аморфную. Предполагается, что концентрация азота на границе близка к стехиометрической.

Тонкие пленки, изначально находящиеся в аморфном состоянии, как правило, демонстрируют высокое значение удельного сопротивления. Однако последующий отжиг приводит к рекристаллизации материала и кардинальному увеличению проводимости. Интервалы температур, при которых происходит кристаллизация, зависят во многом от компонентного состава покрытия. Для однофазных материалов, в частности для кобальта, было показано [19], что 350°C достаточно для рекристаллизации покрытия. Для TiV₂ рекристаллизация начинается при 900°C [11], а до данной температуры коэффициент сопротивления отрицателен.

Исходя из значений удельного сопротивления исходных пленок – 2500 мкОм·см, можно предположить, что граница зерен фактически является полупроводником. Электропроводность в таких композитных материалах, в основном, определяется проводимостью границ. В случае незначительной их толщины электропроводность в таких материалах является результатом туннелирования электронов сквозь границы. При значительной толщине прослоек более предпочтителен механизм прыжковой проводимости, когда перескок зарядов происходит по так называемым флюктуационным уровням [20,21]. Данные флюктуации возникают в результате неравномерностей в распределении зарядов на поверхности зерен и возникающей вследствие этого разности потенциалов между ними. Такая разность потенциалов является движущей силой для перемещения зарядов сквозь границы зерен по механизму прыжковой проводимости.

Как было показано в работе [20 с.42], возможны три механизма прыжковой проводимости аморфных полупроводников, которые появляются в различных температурных интервалах. Каждому из этих механизмов

соответствует своя энергия активации. Отрицательная величина ТКС и неизменность сопротивления VN покрытия при выдержке при 500°C может свидетельствовать о прыжковом механизме проводимости у данного материала, что дополняется также различием наклона кривых на рис.5.

ВЫВОДЫ

Исследование покрытий на основе нитридов хрома и ванадия показали, что данные материалы, полученные с использованием ионно-стимулированной технологии, имеют нанокристаллическую структуру с хорошо развитой системой границ. Для нитрида хрома характерно наличие блоков, которые заполнены зернами размером 3-6 нм. Нитрид ванадия представляет из себя структуру, в которой зерна являются кристаллами с размерами 50-70 нм, границы между которыми заполнены аморфной прослойкой.

Различие в структуре нитридов обуславливает значительное отличие их электрофизических характеристик. Нитрид хрома имеет металлическую проводимость и характеризуется положительным ТКС – $1,75 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. При отжиге до 500°C значительных изменений в размере зерен не наблюдается, однако происходит перестройка границ, что приводит к увеличению удельного сопротивления по сравнению с исходным значением.

Температурный коэффициент сопротивления нитрида ванадия отрицателен, а энергия активации процесса постоянно увеличивается с увеличением температуры отжига. Перестройки зеренной структуры и структуры границ не наблюдается, а остаточное значение удельного сопротивления после отжига мало отличается от исходной величины.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность Василенко Р. за проведенные электронно-микроскопические исследования, а также Литвиненко М. и Гожиенко А. за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок / Под редакцией Майссела Л., Гленга Р. М. - Советское радио, 1977. -Т.2.- 767 с.
2. Корзо В., Курочкин В., Демин В. Пленки из элементо - органических соединений в электронике. - М. : Энергия, 1973. - 256 с.
3. Neugebauer C., Webb M. Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films // J. of Applied Physics. – 1962. - V.33.- N1. - P. 74-82.
4. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. - М.: Атомиздат, 1977. - 264 с.
5. Gall D., Shin C., Haasch R., Petrov I., Greene J. Band gap in epitaxial NaCl-structure CrN(001) layers // J.of Appl. Phys. – 2002. – V.91. - N.9. - P.5882-5886.
6. Гуля А.Г., Марченко Ю.А., Перун Н.В. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионно - стимулированной обработки материалов // Металловедение и термическая обработка материалов. – 1996. - Т. 3. - С. 29-31.
7. Guglya A., Litvinenko M., Marchenko Y., Vasilenko R. First stages of chromium coating formation under irradiation with high-energy nitrogen ions // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. -Вып. 4 (86). - С.148-154.
8. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nanostructured materials. – 1995. - V.6. - P. 3-14.
9. Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallisation, structure and properties // Mater. Sci. Engineering. – 1996. - V.R16. - P. 161-221.
10. Birringer R., Krill C., Klingel N. Orientation-phase-space-averaged properties of grain boundaries //Phil. Mag. – 1997. -V. B 72. - P.71-77.
11. Todorovich B., Jokich T., Rakochevich Z. The effect of rapid thermal annealing on structural and electrical properties of TiB₂ thin films //Thin solid films. – 1997. - V.300. - P.272-277.
12. Suryanarayana C. Nanophase materials //Int. Mater. Rev. – 1995. - V. 40. - P.41-64.
13. Weissmuller J., Loffler J., Kleber M. Atomic structure of nanostructured metals studied by diffraction technique and EXAFS //Nanostructured materials. – 1995. -V. 6. - P. 105-114.
14. Ishida Y., Ichinose H. , Kizuka T., Suenada K. High-resolution electron microscopy of interfaces in nanostructured materials //Nanostructured materials. – 1995. - V. 6. - P. 115-124.
15. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives //Nanostructured materials. – 1992.- V.1. - P. 1-19.
16. Valiev R. Approach to nanocrystalline solids through the studies of submicron grained polycrystals //Nanostructured materials. – 1995. - V.6. - P.73-82.
17. Glezer A. Melt quenched nanocrystals //Nanostructured materials. Science and technology. Kluwer Acad.Publ. -1998. - P.163-182.
18. Andrievski R., Anisimova I., Anisimov V. Recrystallization alloyed and multilayer nitride films //Thin solid films. – 1995. -V. 261. - P.83-86.
19. Фролов Г., Жигалов В., Польский А., Поздняков В. Исследование электропроводности в n-пленках Co //Физика твердого тела. – 1996. - Т. 38. - Вып.4. - С. 1208-1213.
20. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. -М.: Мир, 1968. - 218 с.
21. Qin X., Zhang L., Wu B. Resistivity and its temperature dependence of n-NiAl at T=77-300K //J.Appl.Phys. – 1996. - V.80. - P.4776-4778.

**ELECTROPHYSICAL AND STRUCTURAL AND PHASE CHARACTERISTICS
OF THIN-FILM COMPOSITS Cr-N AND V-N****A.G. Guglya***National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
1, Academicheskaya st., Kharkov 61108, Ukraine.*

The investigation of structure and phase characteristics and conductivity of CrN and VN films prepared by ion beam assisted deposition was studied. It was shown that nitrogen ion bombardment during chromium and vanadium deposition forms nanocrystalline structures. The grain size and boundary morphology are different for both materials. The annealing at 500°C during 2 hours shown that the boundary structure is very important for these materials conductivity. The metallic electrical resistivity of CrN was connected with narrow depth of grain boundary. Vanadium nitride has broad amorphous boundaries. This fact is a course of negative thermal resistivity coefficient. From other side the morphology of these boundaries influences on stability electric characteristics of vanadium nitride.

KEY WORDS: chromium nitride, resistivity, vanadium nitride, ion beam assisted deposition, amorphous structure, thermal resistivity coefficient.