

В.А. Соломаха, А.О. Степаненко, А.М. Чорноус

## Електрофізичні властивості плівок міді в умовах хімічної взаємодії з газами залишкової атмосфери

Сумський державний університет,  
вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна, E-mail: [info@aph.sumdu.edu.ua](mailto:info@aph.sumdu.edu.ua)

У роботі експериментально досліджено вплив на електрофізичні властивості процесів хімічної взаємодії плівок міді з киснем при відпалюванні зразків у вакуумі до  $T_0 = 1000$  К. Показано, що після термобробки плівка представляє собою гетерогенну систему т.р. (Cu–O) + Cu<sub>2</sub>O. Температура окислення плівок міді залежить від початкової товщини свіжесконденсованої плівки Cu.

**Ключові слова:** тонкі плівки, оксиди міді, хімічна взаємодія, електрофізичні властивості.

*Стаття постуила до редакції 19.03.2004; прийнята до друку 12.05.2004.*

### I. Вступ

Останнім часом велика увага приділяється вивченню фізичних властивостей систем на основі міді та її оксидів (див., наприклад, [1–3]). З одного боку це пов'язано з тим, що купрати є компонентами високотемпературних надпровідників, а з іншого боку – мідь є модельним матеріалом при описанні механізму та кінетики оксидування металів [4], інтерес до якого обумовлений широким використанням оксидів у різних галузях сучасних напрямів електроніки. У зразках системи (Cu–O) можливе утворення зародків метастабільної домішкової надпровідної фази з критичною температурою 200–400 К [1]. Наявність такої фази призводить до того, що в інтерфейсі монокристал CuO – плівка Cu (нанесена термічним випаровуванням у вакуумі) спостерігається [3] зменшення питомого опору до  $1,5 \cdot 10^5$  разів по відношенню до плівок Cu на ситалі.

Згідно даних робіт [2,5] оксиди міді існують в двох стабільних формах – Cu<sub>2</sub>O (кубічна сингонія) та CuO (кубічна та моноклінна сингонії). Поряд з вказаними оксидами на межі поділу CuO–Cu<sub>2</sub>O може існувати і метастабільний оксид Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [4], а на межі поділу Cu–CuO – метастабільні оксиди Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> і Cu<sub>8</sub>O [2]. Відмітимо, що, на думку авторів [2], оксид Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, та поліморфна модифікація монооксиду CuO зі структурою типу NaCl можуть обумовлювати реалізацію високотемпературної надпровідності в купратних надпровідниках.

Метою даної роботи є дослідження процесів хімічної взаємодії плівок Cu з киснем при високотемпературному (до  $T_0 = 1000$  К) відпалюванні

у вакуумі та їх впливу на електрофізичні властивості.

### II. Методика проведення експерименту

Для дослідження електропровідності плівок Cu у якості підкладок використовувалися поліровані пластини із полікору ВК-100, на які попередньо були напilenі контактні площадки у вигляді двошарової плівки Cu/Cr/P (P – підкладка). Шар хрому товщиною 30–50 нм забезпечував адгезію з підкладкою, а верхній шар міді товщиною близько 200 нм – низьку електропровідність контакту. До контактних площадок підводились прижимні зонди з ніхрому.

Плівки Cu були отримані термічним методом зі швидкістю  $\omega = 0,1$  нм/с у вакуумі  $\sim 10^{-3}$  Па при кімнатній температурі підкладки. Відпалювання плівкових зразків проводилось в температурному інтервалі  $T = 300–920$  К протягом двох-трьох циклів за схемою „нагрівання-охолодження”. Вимірювання опору здійснювалось цифровим вольтметром В7-23. Після останнього циклу відпалювання підкладки з плівками охолоджувалися у вакуумі до температури 110 К. Температура визначалася за допомогою хромель-алюмельової термопари.

Фазовий склад та кристалічна структура вивчалася методами електроннографії та просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-100 М). Для цього зпрепаровані плівкові зразки на мідній сітці відпалювалися у вакуумній камері з витримкою при певних фіксованих температурах протягом 5 хвилин з наступним охолодженням до кімнатної температури.

### III. Фазовий склад

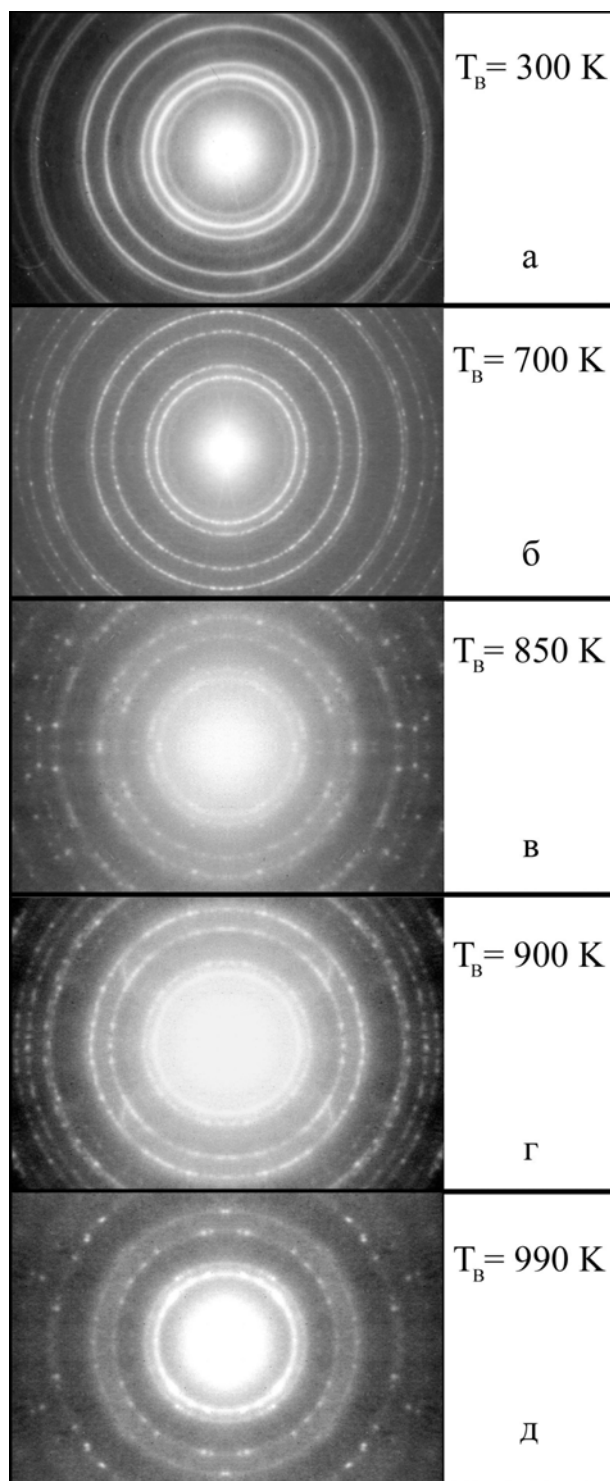
Розглянемо дані електронно-мікроскопічних та дифракційних досліджень плівок, відпалених при температурах  $T_B = 300; 700; 850; 900$  та  $1000$  К (рис. 1, 2; таблиця). Свіжесконденсовані при низьких швидкостях ( $\omega < 0,1$  нм/с) плівки мають фазовий склад ГЦК-Cu + ГЦК-Cu<sub>2</sub>O з параметрами решітки міді  $a = 0,360$  нм і оксиду  $a = 0,428$  нм (для масивних Cu та Cu<sub>2</sub>O  $a_0 = 0,3615$  нм та  $a_0 = 0,425$  нм відповідно [6]). Середній розмір кристалітів міді при  $d = 30$  нм становить  $L = 43$  нм. Відмітимо, що при більших швидкостях конденсації, наприклад,  $\omega = 1,5 - 3$  нм/с [7], свіжесконденсовані плівки є однофазними (ГЦК-Cu). Відпалювання при температурі  $700$  К, призводить до збільшення середнього розміру кристалітів міді у  $2,5$  раз та суттєво не впливає на фазовий склад. Параметр решітки плівки Cu складає  $a = 0,367$  нм, а Cu<sub>2</sub>O –  $a = 0,425$  нм відповідно. Значне підвищення параметра решітки для міді свідчить про те, що ми маємо справу з твердим розчином (т. р.) (Cu-O), який виникає внаслідок об'ємної дифузії кисню. Істотна зміна кристалічної структури та фазового складу відбувається при температурах відпалювання вище  $800$  К. Так, при  $T_B = 800$  і  $850$  К плівка має гетерогенну структуру (рис. 2, г). Особливістю її є те, що в т.р. (Cu-O) утворюються краплі з кристалітів Cu ( $L \approx 250-280$  нм) розміром  $1500-2000$  нм в центрі яких локалізуються частинки Cu<sub>2</sub>O ( $L \approx 800-1000$  нм).

У плівках, термооброблених при  $T_B = 900$  К, спостерігаються вclusions, що складаються з кристалітів міді з середнім розміром  $L = 140$  нм та темних Cu<sub>2</sub>O кристалітів з максимальним розміром біля  $1000$  нм (рис. 2, д).

На електроннограмах від плівок відпалених при  $T_B = 800$  і  $900$  К також фіксуються лінії, які належать (т. р.) Cu-O та Cu<sub>2</sub>O (рис. 1 в, г). Параметри решітки відповідно мають величини  $0,373$  та  $0,430$  нм.

Відпалювання при  $T_B = 1000$  К призводить до того, що на електроннограмах зникають лінії, які належать Cu<sub>2</sub>O ( $a = 0,376$  нм), хоча на мікроснімках (рис. 2, е) видно темні зерна Cu<sub>2</sub>O, які непрозорі для електронів і мають мінімальні та максимальні розміри  $170$  та  $1500$  нм відповідно. Таким чином, плівка представляє собою гетерогенну систему із є тонкої матриці з (т. р.) Cu-O, на якій розміщені стовпчасті кристаліти оксиду Cu<sub>2</sub>O.

Відмітимо, що в роботі [9] приводяться результати електронно-мікроскопічного дослідження плівок олова при нагріванні до  $873-973$  К, на мікроскопічних знімках спостерігаються тонка прозора плівка, на поверхні якої розташовані нанокристали та окремі кластери олова. Зовнішній вигляд структури зразка є подібним до отриманих нами результатів при високотемпературній обробці плівкових зразків.



**Рис. 1.** Електроннограми від плівок Cu з початковою товщиною  $d = 30$  нм, відпалених при різних температурах  $T_B$ .

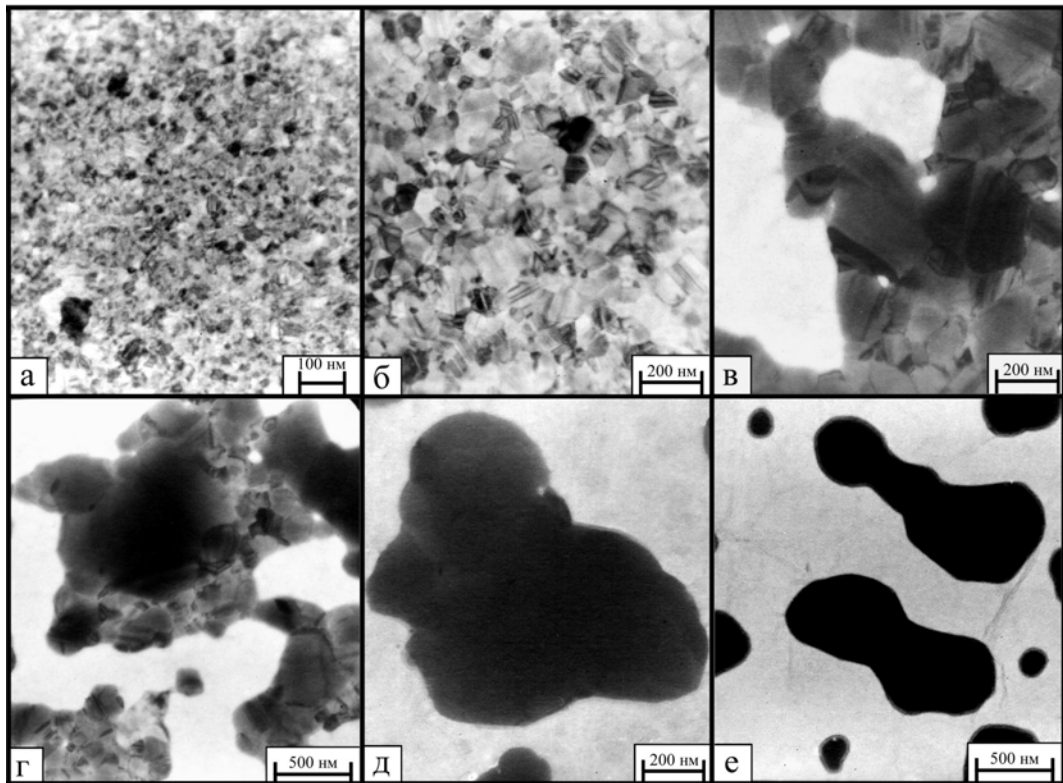


Рис. 2. Кристалічна структура плівок Cu з початковою товщиною  $d = 30$  нм при різних температурах відпалювання: а – 300 К; б – 700 К; в, г – 850 К; д – 900 К; е – 1000 К.

Таблиця 1

Розшифровка електронограм від плівок Cu, відпалених до різних температур

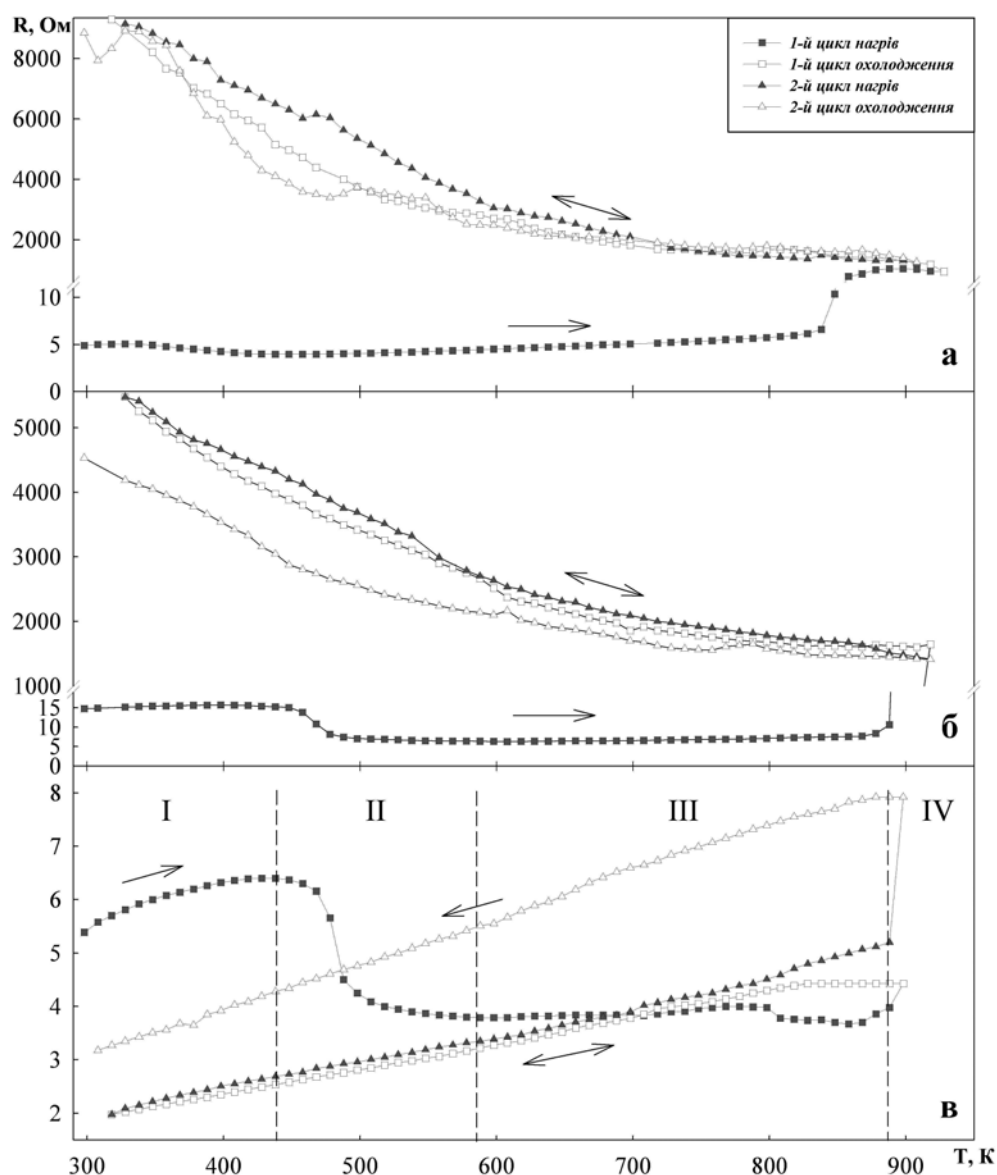
№ п/п	Експериментальні дані								Табличні дані [8]		
	$T_g = 300$ К			$T_g = 700$ К		$T_g = 900$ К		$T_g = 1000$ К		$d_{hkl}$ , нм (Cu)	$d_{hkl}$ , нм (Cu <sub>2</sub> O)
	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	hkl	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм		
1	сер.	2,503	Cu <sub>2</sub> O (111)	сер.	2,503	д. сл.	2,503				2,45
2	Д.С.	2,11	Cu <sub>2</sub> O (200) Cu (111)	Д.С.	2,1353	С.	2,161	С.	2,187	2,08	2,12
3	Д.С.	1,815	Cu (200)	С.	1,815	сер.	1,861	сер.	1,88	1,798	
4	сл.	1,512	Cu <sub>2</sub> O (220)	д. сл.	1,512	д.д. сл.	1,513				1,51
5	С.	1,27	Cu <sub>2</sub> O (311) Cu (220)	С.	1,2964	сер.	1,320	сл.	1,335	1,271	1,283
6	С.	1,084	Cu <sub>2</sub> O (400) Cu (311)	С.	1,1169	сер.	1,116	сл.	1,134	1,083	1,065
7	д. сл.	1,034	Cu (222)	д. сл.	1,0614	д. сл.				1,038	
8	д. сл.	0,8985	Cu (400)	д. сл.	0,8441	д. сл.	0,860	д. д. сл.	0,854	0,826	
9	сер.	0,825	Cu (311)	сл.	0,8067	сл.	0,830	д. сл.	0,813	0,806	
10	сер.	0,749	Cu (420)	сл.	0,7485	сл.	0,760	д. сл.	0,761	0,735	

Д.С. – дуже сильна; С. – сильна; сер. – середня; сл. – слабка; д.сл. – дуже слабка; д.д.сл – дуже дуже слабка

#### IV. Електрофізичні властивості

Розглянемо характер температурної залежності опору плівок Cu (рис. 3). На кривих нагрівання протягом першого циклу можна виділити чотири ділянки. На першій ділянці від 300 до 390 – 420 К

опір росте з температурою. Зменшення опору з ростом  $T$  на 40-60 % у залежності від товщини плівки спостерігається на другій ділянці у інтервалі  $390 < T < 590$ -600 К. Зменшення опору обумовлене заліковуванням дефектів кристалічної будови у свіжесконденсованих плівкових зразках. На третій ділянці залежність  $R(T)$  є характерною для металів. На четвертій ділянці має місце різке збільшення



**Рис. 3.** Температурна залежність опору плівки Cu для двох термостабілізаційних циклів. Товщини, нм: а – 30, б – 45, в – 95.

опору. Так, наприклад, при товщині плівки  $d = 45$  нм опір зростає у 155 разів. Така поведінка опору пов'язана з окислювальними процесами у плівках у цьому температурному інтервалі. Аналіз отриманих результатів показує, що активність окислювальних процесів залежить від товщини плівкового зразка. При товщинах плівки міді до 50 нм при температурі  $T_{\text{м} \rightarrow \text{ок}}$  опір починає різко зростати, у результаті чого плівка втрачає металеві властивості. При охолодженні першого циклу та послідовному термоциклюванні опір падає з ростом температури.

Температура  $T_{\text{м} \rightarrow \text{ок}}$  відповідає початку активних окислювальних процесів у плівкових зразках, що узгоджується з електронномікроскопічними даними.

На залежності  $R(T)$  протягом другого і третього циклів відпалювання можна виділити ділянки з різним тангенсом кута нахилу. Його величина сильно змінюється при температурі близько 600 К. Розрахунки енергії активації електропровідності шляхом перебудови залежності  $R(T)$  у напівлогарифмічних координатах показують, що вона складає: у інтервалі 100-300 К – 0,04 еВ; 300-600 К – 0,06-0,10 еВ. Вище температури 600 К енергія активації є розмірно залежною величиною та змінюється від 0,75 до 0,14 еВ при товщинах 20-45 нм. При температурах нижче 600 К залежність  $R(T)$  відчуває переходи електронів у зону провідності  $\text{Cu}_2\text{O}$  із домішкових рівнів. У зв'язку з цим крива  $R(T)$  є крутішою ніж при  $T > 600$  К, де проявляється

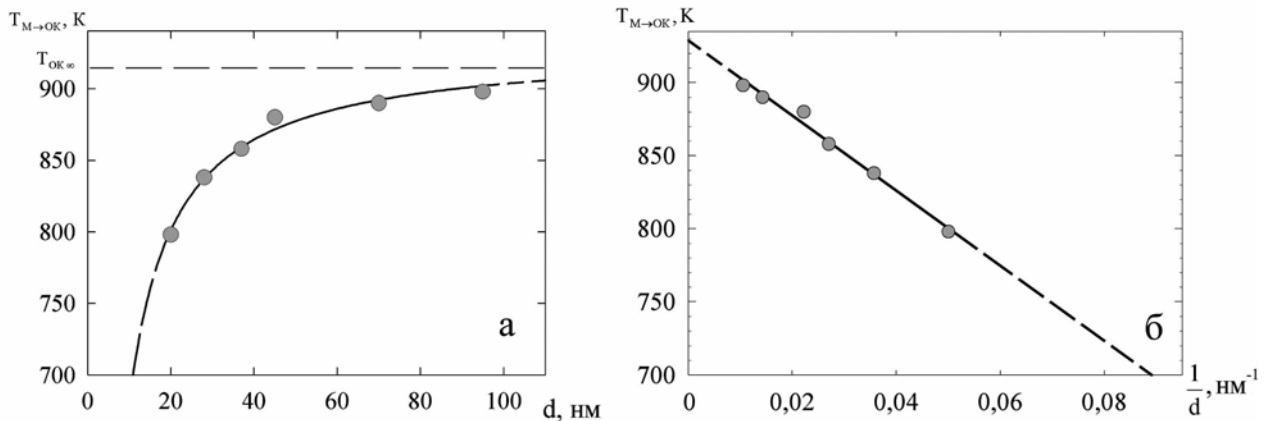


Рис. 4. Залежність  $T_{M \rightarrow OK}$  від  $d$  (а) та  $d^{-1}$  (б).

власна електропровідність  $\text{Cu}_2\text{O}$ , який є широкозонним напівпровідником [10].

Для більш товстих плівок (рис. 3 в) можливо досягти збільшення опору лише у 1,2-1,5 рази, та й то лише при витримці зразків протягом 10-15 хв. у температурному інтервалі, де повинно відбуватись окислення. Протягом охолодження першого циклу та наступних циклах термоцикування залежність  $R(T)$  має вигляд, характерний для металів.

На основі експериментальних результатів про температурну залежність опору нами було встановлено, що температура окислення  $T_{M \rightarrow OK}$  є розмірно залежною величиною (рис. 4 а). Приведену експериментальну залежність можна представити у вигляді:

$$T_{M \rightarrow OK} = T_{OK\infty} - \frac{a}{d},$$

де  $T_{OK\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} T_{M \rightarrow OK}$ ;  $a$  – стала, яка відповідає тангенсу кута нахилу залежності  $T_{M \rightarrow OK}$  від  $d^{-1}$ . Виходячи з залежності  $T_{M \rightarrow OK}$  від  $d^{-1}$ , (рис. 4 б), було отримано  $T_{OK\infty} = 930 \text{ K}$  і  $a = 2,57 \cdot 10^3 \text{ K}\cdot\text{nm}$ .

## V. Висновки

Дослідження процесів хімічної взаємодії у плівках міді з киснем показує, що зразки, отримані зі швидкістю  $\omega = 0,1 \text{ nm/s}$ , у свіжесконденсованому стані мають фазовий склад ГЦК-Cu + ГЦК-Cu<sub>2</sub>O. Трансформація ГЦК-Cu у т. р. (Cu-O) спостерігається при відпалюванні вище 700 К. Істотна зміна

кристалічної структури і фазового складу, яка впливає на електрофізичні властивості, відбувається при термообробці у температурному інтервалі 800 – 990 К. У плівкових зразках утворюються оксидні кристали розміром до 1500 нм, які розміщуються на тонкому підшарі т. р. (Cu-O). На першому циклі відпалювання при температурі  $T_{M \rightarrow OK}$ , опір зразків товщиною  $d < 50 \text{ nm}$  незворотно збільшується, в результаті цього на наступних термоциклах ТКО плівки є від’ємним. Величина  $T_{M \rightarrow OK}$  росте зі збільшенням товщини плівки (від 790 К при  $d = 20 \text{ nm}$ ) прямуючи до асимптотичного значення при  $T_{OK\infty} = 930 \text{ K}$ .

Для розширення уявлень про особливості електрофізичних властивостей плівкових оксидних систем доцільно провести аналогічні дослідження на прикладі гомогенних за своєю будовою зразків.

Автори виражають глибоку подяку професору Проценку І.Ю. за обговорення результатів роботи.

Робота виконана при частковому фінансуванні в рамках держбюджетної теми (номер держреєстрації 0100U003219, 2000-2002) Міністерства освіти та науки України.

**В.А. Соломаха** – аспірант кафедри прикладної фізики;

**А.О. Степаненко** – інженер кафедри прикладної фізики;

**А.М. Черноус** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри прикладної фізики.

- [1] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, В.В. Осипов и др. Аномалии магнитных и электрических свойств в системе медь-кислород // *ФТТ*, **38**(11), сс. 3277-3282 (1996).
- [2] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Виглин и др. Парамагнетизм в системах на основе монооксида меди // *ФТТ*, **40**(2), сс. 295-298 (1998).
- [3] В.В. Осипов, И.В. Кочев, С.В. Наумов. Гигантская электропроводность в интерфейсе CuO-Cu и ее ВТСП-подобные изменения с температурой // *ЖЭТФ*, **120**(5), сс. 1246-1255 (2001).
- [4] А.М. Ховив, И.Н. Назаренко, А.А. Чуриков. Оксидирование тонкопленочной меди в структуре Cu/Ti/Si при 420-470 К // *Конденсированные среды и межфазные границы*, **1**(3), сс.235-240 (1999).

- [5] *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* / Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, Москва. Т. 2. 1024 с. (1997).
- [6] *Физико-химические свойства элементов: Справочник* / Под ред. Г.В. Самсонова. Наук. думка, Киев. 807 с. (1965).
- [7] О.А. Білоус, В.В. Токмань, А.М. Черноус. Вплив товщини конденсатів Ni, Cu та Mo на структурні характеристики // *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. ННЦ ХФТИ, Харьков, сс. 177-181 (2001).
- [8] С.С. Горелик, Л.Н. Росторгуев, Ю.А. Скаков. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. Приложение. Металлургия, Москва. 107 с. (1970).
- [9] А.П. Шпак, В.П. Майборода, Ю.А. Куницкий и др. Наноструктурные фрагменты в покрытии аморфизирующегося сплава  $Ni_{63,5}Cr_{25}Mo_8B_{3,5}$  // *Металлофиз. новейшие технол.*, 25(12), сс. 1525–1532 (2003),
- [10] Р. Гривнак. Особливості зонної структури монокристалів CuO та Cu<sub>2</sub>O // *Збірник тез Всеукраїнської конференції ЕВРИКА-2003*. ЛНУ, Львів, с. 72 (2003).

V. Solomakha, A. Stepanenko, A. Chornous

## **Physical Properties Copper Thin Film in Conditions of Chemical Interaction with Gases of a Residual Atmosphere**

*Sumy State University,  
Street. R.-Korsakova, 2. Sumy, 40007, Ukraine, e-mail: [info@aph.sumdu.edu.ua](mailto:info@aph.sumdu.edu.ua)*

In this work influence on physical properties of processes of chemical interaction of the copper thin films with oxygen are experimentally investigated at annealing samples in vacuum up to temperature  $T_a = 1000$  K. It is shown, that after heat treatment the film represents heterogeneous system solid solution(Cu-O) + Cu<sub>2</sub>O. The temperature of oxidation of the copper thin films depends on initial thickness a film.