

05;06

Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана

© Р.А. Андриевский, З.М. Дашевский, Г.В. Калинин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: ara@icp.ac.ru

Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, 84105, Israel

E-mail: zdashev@bgumail.bgu.ac.il

Поступило в Редакцию 12 мая 2004 г.

Представлены экспериментальные данные о проводимости и коэффициенте Холла наноструктурных пленок TiN, полученных методом магнетронного неактивного синтеза. Обсуждается механизм проводимости и влияние размера кристаллитов.

Явления переноса в наноструктурных пленках нитрида титана (TiN) были предметом изучения в нескольких работах (см., например [1–5]). Однако сведения о влиянии размера кристаллитов на гальваномагнитные свойства исчерпываются, насколько известно, лишь работой [1], выполненной на многослойных эпитаксиальных пленках (сверхрешетках) TiN/VN в интервале толщин δ TiN от 0.5 до 6 nm ($\delta_{\text{TiN}} = \delta_{\text{VN}}$). Представляло интерес исследовать влияние размера кристаллитов L для однослойных наноструктурных пленок TiN.

Как и ранее [4], для получения пленок толщиной около $1 \mu\text{m}$ использовалось неактивное магнетронное напыление в высокочастотном режиме ($N = 0.7 \text{ kW}$) с применением спеченных порошковых мишеней (диаметр 80 mm, толщина $\sim 8 \text{ mm}$). Давление аргона при распылении составляло 0.4 Pa; температура подложек, в качестве которых использовались кремний (образцы для измерения электрических и

гальваномагнитных свойств, а также для рентгеноструктурного анализа) и нержавеющей сталь (образцы для просвечивающей электронной микроскопии), составляла при напылении 150°С.

Для регулирования размером кристаллитов в пленках использовалось дополнительное внешнее магнитное поле ($H = 400$ Ое), которое, как показано ранее [6], приводит как к уменьшению среднего размера кристаллитов, так и к значительному снижению среднеквадратичного отклонения от среднего, т.е. к сужению распределения зерен по размерам. Последние строились на основании анализа темнопольных электронно-микроскопических изображений (JEOL-200CX) с использованием специальных компьютерных программ Image-Pro Express 4.0 и Statistica. Для каждого из распределений использовались массивы кристаллитов, содержащих до 1000–1500 зерен. Измерения начинали с минимального размера 1 nm, чтобы избежать возможных ошибок при анализе фотографических изображений. Топография поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIa. Приводимые на рис. 1 изображения наглядно свидетельствуют о различиях в наноструктуре и шероховатости поверхности исследованных пленок TiN, средние величины L в которых по данным электронно-микроскопических исследований составляли 29.0 ± 15.0 nm (напыление без дополнительного магнитного поля — пленка I) и 8.8 ± 2.2 nm (напыление при наличии дополнительного магнитного поля — пленка II).

По данным рентгеноструктурного анализа и микродифракции, пленки были однофазными и имели характерную для TiN гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl ($a = 0.4292$ nm). Оже-анализ и энергодисперсионный анализ обнаружили вполне равномерное распределение компонентов по толщине пленок. Фиксировалось также наличие углерода и кислорода. С учетом однофазности пленок и предполагая размещение кислородных и углеродных атомов в азотной подрешетке, общая примерная формула соединения на основании результатов Оже-анализа может быть записана в виде $Ti(N_{0.6}O_{0.2}C_{0.2})_{1.58}$ [5], т.е. пленки были сверхстехиометрическими. Электросопротивление пленок на кремниевых подложках измерялось четырехзондовым методом при температурах 85–300 К; эффект Холла исследовался в поле 1 Т при комнатной температуре.

В табл. 1 представлены основные результаты измерений, значения концентрации n и подвижности носителей μ , оцененные из известных

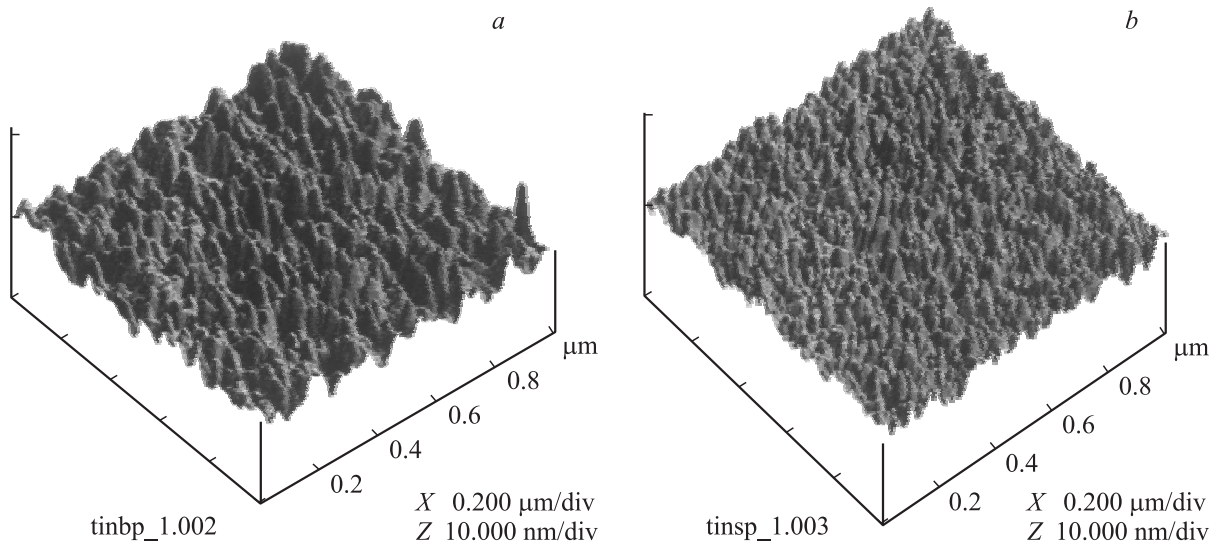


Рис. 1. Трехмерное изображение ($1 \times 1 \mu\text{m}$) пленки TiN толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$, напыленной без дополнительного внешнего магнитного поля (a) и с дополнительным полем (b).

Таблица 1. Электрические и гальваномагнитные характеристики пленок TiN

Образец	Размер кристаллитов L , nm	Проводимость σ , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		Коэффициент Холла R_H , cm^3/C	Концентрация носителей n , cm^{-3}	Подвижность носителей u , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
		$T = 300 \text{ K}$	$-Q$, eV			
Пленка I	29 ± 15	250	$0.21 (T > 150 \text{ K})$ $0.087 (T < 150 \text{ K})$	$-2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{22}$	0.065
Пленка II	8.8 ± 2.2	26.5	0.18			0.007

Таблица 2. Кинетические характеристики нитрида титана ($T = 300 \text{ K}$)

Образец	$\sigma \cdot 10^{-4}$, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	R_H , cm^3/C	n , cm^{-3}	u , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Монокристаллическая пленка TiN [7]	5.56	—	—	—
Сверхрешетка TiN/VN [1]	3.33 1.43	$\sim 1.4 \cdot 10^{-4}$	$(4.5 \pm 1) \cdot 10^{22}$	$5 (\delta_{\text{TiN}} > 3 \text{ nm})$ $\sim 1.5 (\delta_{\text{TiN}} = 0.5 \text{ nm})$
Спеченные образцы TiN [8]	0.5–3	$(-0.6 - +2) \cdot 10^{-4}$	$10^{22} - 10^{23}$	1–10

соотношений в однозонном приближении ($R_H = -1/en$ и $\sigma = en\mu$, R_H — коэффициент Холла, e — заряд электрона), а также величины энергии активации Q температурной зависимости σ (рис. 2).

Для сравнения в табл. 2 указаны те же характеристики для других образцов нитрида титана.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2 и на рис. 2, показывает.

1. Общий уровень проводимости исследованных пленок гораздо ниже результатов [1,7,8], что обусловлено сверхстехиометричностью наших объектов. Существенное снижение проводимости для таких составов (примерно на 3–5 порядков) характерно для нитридов переходных металлов IV группы и связывается с повышением доли ионной

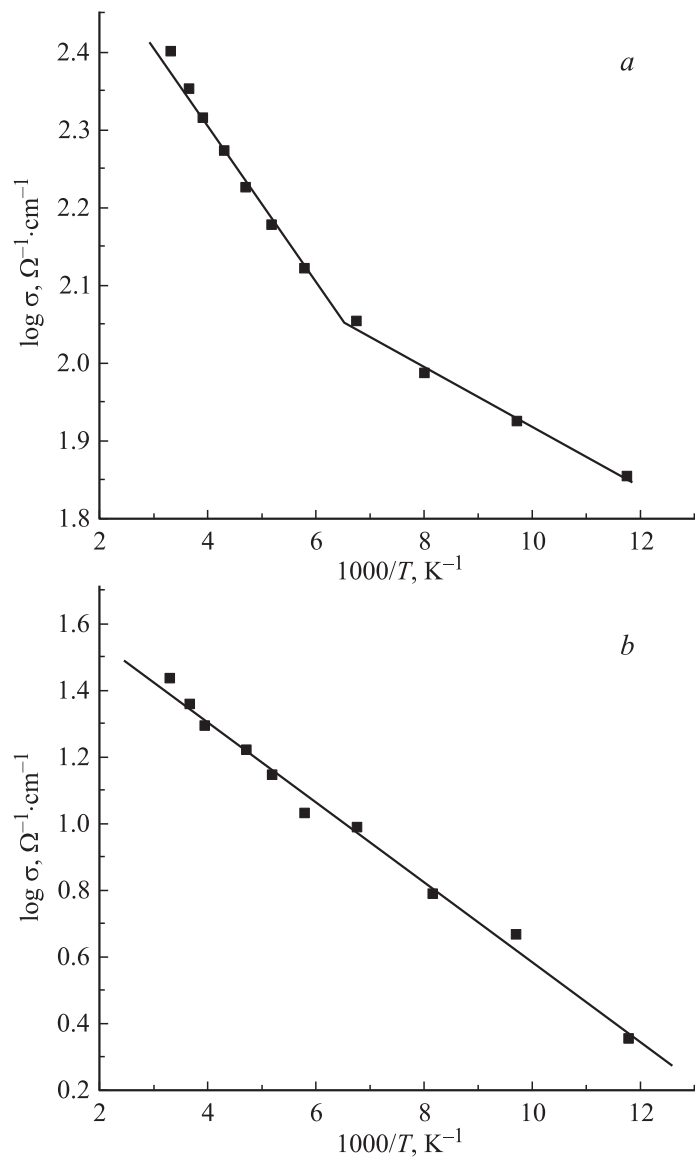


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленок I (a) и II (b).

составляющей связи (в том числе и переходом от нитрида к монооксиду в системах $\text{Me}^{\text{IV}}\text{N}-\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}$), что сопровождается иногда и инверсией знака R_H [8,9].

2. Судя по знаку R_H , преобладающими носителями являются электроны. Само по себе значение R_H является идентичным для пленок I и II. При постоянной концентрации носителей проводимость в этих пленках при уменьшении L определяется лишь подвижностью, которая снижается вследствие рассеяния носителей на межкристаллитных границах. Качественно это совпадает с результатами [1] (табл. 2), полученными на нитридных пленках с существенно металлической проводимостью.

3. В отличие от металлоподобных достехиометрических и стехиометрических нитридов [8] проводимость исследованных пленок экспоненциально растет с повышением температуры. Как известно (см., например, [10]), энергия активации может быть связана с наличием потенциальных барьеров. В области $T > 150$ К значения Q для пленок I и II близки (соответственно 0.21 и 0.18 eV). Но для более крупнозернистой пленки I при $T \sim 150$ К на зависимости $\sigma = f(1/T)$ наблюдается излом и энергия активации уменьшается примерно в 2 раза, что предположительно может быть связано с проявлением туннельного эффекта.

Как известно [11], доля приграничных областей в наноматериалах θ может быть оценена из соотношения $\theta = 3s/L$, где s — ширина приграничной области, принимаемая обычно равной ~ 1 nm. Для исследованных нами пленок $\theta_I \sim 10\%$ и $\theta_{II} \sim 34\%$, но с учетом распределения кристаллитов по размерам это различие еще более существенное. Таким образом, несмотря на значительное различие в доле приграничных областей в исследованных пленках, концентрация носителей (преимущественно электронов) оказалась постоянной. Температурная зависимость проводимости имеет экспоненциальный характер, который для пленки I сопровождается изломом; природа последнего должна быть дополнительно установлена.

Авторы признательны Н.И. Фруминой, Д.Л. Дьяконову, М.А. Козодаеву, К. Крилли, Г. Рознеру и А.В. Черняку за помощь в выполнении работы. Ее финансирование с российской стороны осуществлялось по программам РАН („Фундаментальные проблемы физики и химии наносистем и наноматериалов“), „Интеграция“ („Эволюция наноструктурных ансамблей“) и НАТО (проект SfP 973529).

Список литературы

- [1] *Hirashita N., Greene J.E., Helmersen U.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. N 9. P. 4963–4968.
- [2] *Tsai W., Delfino M., Fair J.A.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. N 9. P. 4462–4467.
- [3] *Андриевский Р.А.* // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 1. С. 57–77.
- [4] *Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П.* и др. // *ФТТ.* 1997. Т. 39. № 10. С. 1859–1864.
- [5] *Andrievski R.A., Kalinnikov G.V.* // *Surf. Coat. Technol.* 2001. V. 142–144. N 1. P. 573–578.
- [6] *Калинников Г.В., Андриевский Г.В.* // *Перспективные материалы.* 2003. № 4. С. 26–28.
- [7] *Johansson B.O., Sundgren J.-E., Greene J.E.* et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1985. V. A3. P. 303–310.
- [8] *Жураковский Е.А., Немченко В.Ф.* Кинетические характеристики и электронная структура фаз внедрения. Киев: Наук. думка, 1990. 304 с.
- [9] *Johansson B.O., Hentzell H.T., Harper J.M.* et al. / *J. Mater. Res.* 1986. V. 1. P. 442–447.
- [10] *Гольцман Б.М., Дашевский З.М.* Пленочные термоэлементы: физика и применение. М.: Наука, 1985.
- [11] *Андриевский Р.А., Глезер А.М.* // *ФММ.* Т. 88. № 1. С. 50–73.