

PACS numbers: 61.43.Dg, 61.44.Br, 64.60.My, 73.61.At, 81.07.Bc, 81.15.Cd, 81.15.Rs

Структура та електричні властивості тонких плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$

С. І. Рябцев, О. В. Сухова

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
просп. Гагаріна, 72,
49010 Дніпро, Україна

Тонкі плівки номінального складу $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ товщиною у 85–100 нм, охолоджені зі швидкістю у 10^{12} – 10^{14} К/с, було вперше одержано методом модернізованого триелектродного йонно-плазмового розпорошення складених мішеней. Плівкові покриття осаджували на підкладки, виготовлені з натрію хлориду або ситалу. Структуру покриттів аналізували за допомогою рентгеноструктурної аналізи. Електричний опір вимірювали чотирозондовим методом. В структурі свіжонапорошених плівок спостерігається рентгеноаморфна фаза та сліди квазикристалічної декагональної *D*-фази. Області когерентного розсіяння (ОКР) плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ дорівнюють 2,8 нм і 3,2 нм відповідно. Зміна електричного опору тонких плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ у разі нагріву до температур, відповідно, у 600 К і 640 К має оборотний характер, що вказує на термічну стійкість їхньої структури. Подальший нагрів до 920 К супроводжується необоротною зміною електричного опору, що спричинено зникненням аморфної фази та появою металевої фази на основі алюмінію в структурі плівок. Після витримки за температури у 923 К протягом 10 хвилин розміри ОКР *D*-фази збільшуються у понад два рази та сягають 6,0–6,5 нм. В структурі плівок спостерігаються наночастинки квазикристалів в алюмінієвій матриці. Температурний коефіцієнт опору (ТКО), як під час нагріву, так і охолодження, має негативні значення, що підтверджує присутність у структурі плівок квазикристалічної фази. Під час охолодження від температури у 920 К до кімнатної температури ТКО тонкої плівки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ збільшується від $\cong -4 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ до $-1,2 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, а плівки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ — від $-5 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ до $-2,4 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. Це уможливило рекомендувати тонку плівку $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ для виготовлення прецизійних низькоомних тонкопліткових резисторів.

For the first time, thin films with the $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ or $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ nominal compositions and of 85–100 nm thickness cooled at 10^{12} – 10^{14} K/s are produced by method of modernized three-electrode ion-plasma sputtering of composed targets. Thin films are deposited on sodium chloride or glass-

ceramic substrates. The coatings are analysed with x-ray diffraction (XRD). Electrical resistivity is measured by four-probe method. An amorphous phase and traces of quasi-crystalline decagonal *D*-phase are observed in the structure of the deposited films. Coherent scattering regions (CSR) of as-sputtered $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ and $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ thin films are found to be 2.8 nm and 3.2 nm, respectively, in size. Over a temperature range from 293 K to 600 K or 640 K for these $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ or $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ films, the reversible change in an electrical resistivity of the deposits is observed that indicates absence of phase transformations. As the temperature is raised up to 920 K, irreversible decrease in electrical-resistivity evidences that the structure of films starts changing. An amorphous phase disappears, and aluminium-based metallic phase appears in the films' structure. After annealing for 10 minutes at 923 K, the films exhibit coarser structure. Post-annealing treatment reveals that CSR of quasi-crystalline icosahedral phase become of $\sim 6\text{--}6.5$ nm in size, so a twofold increase in their dimension is observed as compared to that of the as-sputtered films. The films consist of isolated quasi-crystalline nanoparticles embedded in the aluminium matrix at the given compositions and deposition conditions. Under both heating and cooling, temperature coefficients of resistance (TCR) are of negative values that relates to quasi-crystalline structure of films. With temperature decreasing from 920 K to room temperature, TCR of the $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ film increases from $\cong -4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ to $-1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, and that of the $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ film—from $-5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ to $-2.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Therefore, the $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ film shows promise as the material for fabrication of thin-film precise low-ohmic resistors.

Тонкие плёнки номинального состава $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ и $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ толщиной 85–100 нм, охлаждённые со скоростью $10^{12}\text{--}10^{14}$ К/с, были впервые получены методом модернизированного трёхэлектродного ионно-плазменного распыления составных мишеней. Плёночные покрытия осаждали на подложки, изготовленные из натрия хлорида или ситалла. Структуру покрытий анализировали с помощью рентгеноструктурного анализа. Электрическое сопротивление измеряли четырёхзондовым методом. В структуре свеженанпылённых плёнок наблюдается рентгеноаморфная фаза и следы квазикристаллической декагональной *D*-фазы. Области когерентного рассеяния (ОКР) плёнок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ и $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ имеют размеры 2,8 нм и 3,2 нм соответственно. Изменение электрического сопротивления тонких плёнок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ и $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ при нагреве до температур, соответственно, 600 К и 640 К имеет обратимый характер, что указывает на термическую устойчивость их структуры. Дальнейший нагрев до 920 К сопровождается необратимым изменением электрического сопротивления, вызванным исчезновением аморфной фазы и появлением металлической фазы на основе алюминия в структуре плёнок. После выдержки при температуре 923 К в течение 10 минут размеры ОКР *D*-фазы увеличиваются более чем в два раза, достигая 6,0–6,5 нм. В структуре плёнок наблюдаются наночастицы квазикристаллов в алюминиевой матрице. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС), как при нагреве, так и при охлаждении, имеет отрицательные значения, что подтверждает присутствие в структуре плёнок квазикристаллической фазы. При охлаждении от температуры 920 К до комнатной температуры ТКС тонкой плёнки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ увеличивается от $\cong -4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а плён-

ки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ — от $-5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $-2,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Это позволяет рекомендовать тонкую плёнку $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ для изготовления прецизионных низкоомных тонкоплёночных резисторов.

Ключові слова: йонно-плазмове напорошення, тонкі плівки, квазикристалічна декагональна фаза, електроопір, температурний коефіцієнт опору.

Key words: ion-plasma sputtering, thin films, quasi-crystalline decagonal phase, electrical resistivity, temperature coefficient of resistance.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, тонкие плёнки, квазикристаллическая декагональная фаза, электрическое сопротивление, температурный коэффициент сопротивления.

(Отримано 11 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

В останні роки увагу дослідників привертають стопи Al-Cu-Co і Al-Ni-Co , в структурі яких за звичайних швидкостей охолодження кристалізується квазикристалічна декагональна фаза (D -фаза) [1]. Вздовж осі симетрії 10-го порядку її кристали мають періодичний порядок у розташуванні атомів, а в перпендикулярній до цього напрямку площині — квазіперіодичний порядок. Така структура характерна для двовимірних квазикристалів. Це обумовлює унікальну морфологію D -фази, яка в поперечному перерізі має вигляд п'ятох дендритних гілок, що виходять із центра дендрита. Завдяки аперіодичному далекому порядку D -фаза характеризується високою твердістю та зносостійкістю, наднизькими коефіцієнтами тертя та поверхневого натягу, надпластичністю за високих температур і здатністю до пружного відновлення [2, 3]. Однак практичне застосування квазикристалічних стопів у вигляді масивних виробів обмежене через їхню високу крихкість, негативний вплив якої можна зменшити, використавши ці стопи у складі литих композиційних матеріалів [4, 5] або плівкових покриттів [6].

Тонкі плівки Al-Cu-Co товщиною менше 200 нм, одержані методом термічного осадження з пари, характеризуються аморфною структурою, яка з часом трансформується в кристалічну [7]. Квазикристалічну структуру мають плівки товщиною від 1000 до 2000 нм. Відмінності структури плівок різної товщини автори пов'язують з різною швидкістю осадження компонентів через різницю парціального тиску пари. Нанесення квазикристалічних покриттів Al-Ni-Co також можливе з огляду на збереження вмісту D -фази в структурі швидкоохолоджених тонких стрічок, одержаних загартуванням з розтопу [8].

Беручи до уваги важливість врахування впливу швидкості охоло-

дження на структуру тонких плівок, що містять декагональну квазикристалічну фазу, перспективним є одержання покриттів із застосуванням методу модернізованого триелектродного йонно-плазмового розпорошення складених мішеней [9]. Цей метод забезпечує збільшення кінетичної енергії йонів до 100–200 еВ, що в 5–7 разів перевищує енергію, одержану в разі застосування традиційних методів йонно-плазмового розпорошення [10]. При цьому швидкість релаксації енергії атомів сягає 10^{12} – 10^{14} К/с, а отже, структура плівок формується в наднерівноважних умовах загартування з пари.

З огляду на сказане в роботі досліджували структуру й електричні властивості тонких плівок Al–Cu–Co і Al–Ni–Co, одержаних модернізованим методом триелектродного йонно-плазмового розпорошення складених мішеней, з метою вибору складу матеріалу для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівкові покриття номінального складу $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ одержували методом модернізованого триелектродного йонно-плазмового розпорошення у вакуумі складених мішеней [11]. Мішенями слугували окремі паралелепіпеди розмірами у $20 \times 20 \times 5$ мм, виготовлені з чистих елементів (не менше 99,99%), розділені між собою бар'єрними комірками з функцією електростатичних лінз. Товщина плівок, напорошених на підкладинки з натрію хлориду або ситалу, дорівнювала 85–100 нм. Склад плівок вибирали з урахуванням відомостей про концентраційний діапазон існування квазикристалічної декагональної *D*-фази [1]. Вміст елементів у плівках оцінювали з точністю до 0,5 ат.% за методикою, яка враховує залежність між відносною площею мішені, зайнятою елементом, і його вмістом в осадженій плівці. Після розчинення підкладинки з натрію хлориду, структурний і фазовий склад тонких плівок досліджували методом рентгеноструктурної аналізи у відфільтрованому CoK_{α} -випроміненні на апараті УРС-2.0.

Зміну електричного опору плівок, напорошених на ситалову підкладинку, під час неперервного нагріву у вакуумі ($\cong 1,3$ мПа) зі швидкістю у 18 К/хв досліджували чотирозондовим методом. Послугуючись одержаною залежністю, досліджували структуру плівок після ізотермічної витримки за температури у 923 К протягом 10 хвилин.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОБГОВОРЕННЯ

Напорошена плівка $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ містить у структурі рентгеноаморфну фазу та сліди квазикристалічної фази *D*-AlCuCo. Про це свідчать результати рентгенофазової аналізи (рис. 1, *a*) й оцінка розмі-

рів областей когерентного розсіяння (ОКР) за формулою Селякова–Шеррера. У свіжонапорошеному стані розміри ОКР D -фази становлять $\cong 2,8$ нм.

На графіку залежності електроопору (R_s) плівки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ від температури нагріву ділянка в інтервалі температур від 290 до 600 К характеризується оборотною зміною цієї характеристики (рис. 2). Це свідчить про те, що у вказаному інтервалі структура зразка залишається стабільною [12]. Температурний коефіцієнт опору (ТКО) має негативне значення $\cong -4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ділянка в інтервалі температур від 600 до 920 К характеризується необоротною зміною електроопору, що вказує на початок фазових перетворень, які спричиняють зміну структури плівки. Енергія активації структурних змін, розрахована за Киссенжеровим методом, становить $\cong 34$ кДж/моль. В ході охолодження до кімнатної температури плівки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$, нагрітої до 920 К, ТКО змінюється до прецизійного значення у

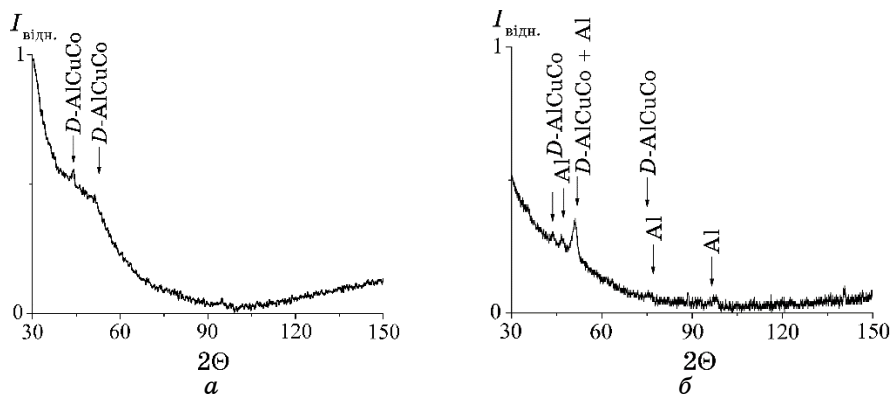


Рис. 1. Рентгенограми плівки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ у свіжонапорошеному стані (а) та після витримки за 923 К протягом 10 хвилин (б).¹

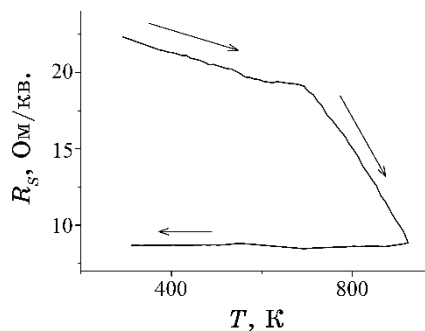


Рис. 2. Залежність електричного опору від температури нагріву плівки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ за швидкості нагріву у 18 К/хв.²

$-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що задовольняє вимогам до низькоомних тонкоплівкових резисторів.

Для з'ясування характеру структурних змін, що відбуваються під час нагріву плівки $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$, її витримували за температури у 923 K протягом 10 хвилин, а потім охолоджували до кімнатної температури. Після відпалу на рентгенограмах термообробленої плівки спостерігається звуження інтерференційних ліній, викликане зняттям напружень і зникненням аморфної фази (рис. 1, б). У структурі плівки, окрім D -фази, з'являється металева фаза на основі алюмінію, що пояснює порівняно невелике значення опору. Металева фаза має позитивне значення ТКО; тому при нагріві й охолодженні зміни опору квазикристалічної та металевої фаз взаємно компенсуються. Одночасно спостерігається помітний зсув у положенні ліній на рентгенограмах, який свідчить про дифузійний перерозподіл компонентів між D -фазою та матрицею. Розмір ОКР D -

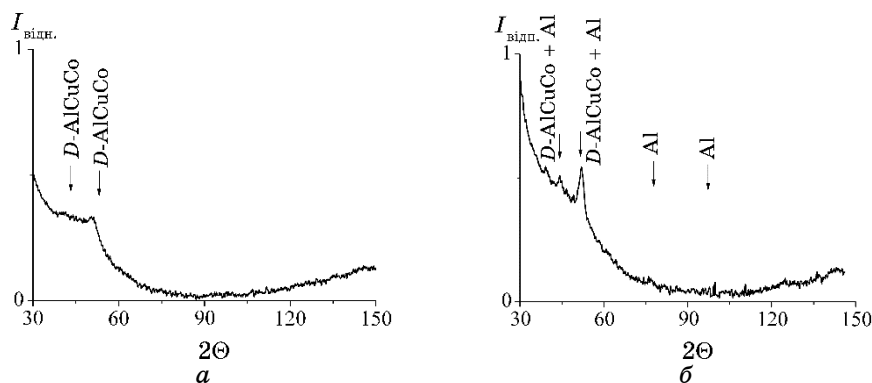


Рис. 3. Рентгенограми плівки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ у свіжонапорошеному стані (а) та після витримки за 923 K протягом 10 хвилин (б).³

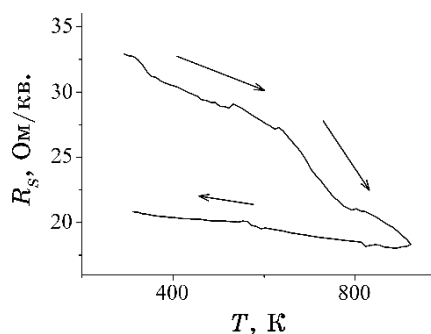


Рис. 4. Залежність електричного опору від температури нагріву плівки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ за швидкості нагріву у 18 K/хв. ⁴

фази після термооброблення збільшується від 2,8 до 6,0 нм.

У структурі напорошеної плівки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ також присутні рентгеноаморфна фаза та сліди квазикристалічної фази $D\text{-AlNiCo}$ (рис. 3, а). Порівняно зі свіжонапорошеною плівкою $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ розміри ОКР у разі заміни міді ніклем збільшуються до 3,2 нм.

В інтервалі температур від 290 до 640 К електроопір плівки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ зменшується оборотнім чином, що вказує на відсутність фазових перетворень у її структурі (рис. 4). ТКО має негативне значення $-5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, характерне для квазикристалічної фази. В інтервалі температур від 640 до 920 К відбувається необоротне зменшення електроопору, яке свідчить про зміни в структурі плівки. Енергія активації фазових перетворень дорівнює $\cong 110$ кДж/моль. В процесі охолодження плівки, нагрітої до 920 К, до кімнатної температури значення ТКО змінюється до $-2,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. А тому плівку $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ не можна вважати перспективним матеріалом для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів.

Ширина інтерференційних ліній на рентгенограмах плівки $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$, витриманої за 923 К протягом 10 хвилин, зменшується (рис. 3, б). Ця зміну обумовлено зникненням аморфної фази та появою металевої фази на основі алюмінію в структурі плівки, що корелює з результатами визначення ТКО. Лінії на рентгенограмах зсуваються в бік більших кутів, що пов'язане з переходом плівки в більш рівноважний стан і дифузійним перерозподілом компонентів. Області когерентного розсіяння D -фази збільшуються у понад два рази до 6,5 нм порівняно зі свіжонапорошеним станом. А тому структура термообробленої плівки складається з наночастинок квазикристалів у матриці на основі алюмінію.

4. ВИСНОВКИ

У роботі вперше одержано тонкі плівки номінального складу $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ методом модернізованого йонно-плазмового розпорошення, що забезпечує підвищення енергії осаджених атомів до 100 еВ. Після напорошення плівки містять рентгеноаморфну фазу та сліди квазикристалічної декагональної D -фази. Розміри областей когерентного розсіяння для плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ становлять 2,8 нм та 3,2 нм відповідно.

Дослідження зміни електричного опору тонких плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ з температурою свідчать про їхню температурну стійкість до температур 600 К та 640 К відповідно. У разі подальшого нагрівання в структурі плівок спостерігаються наночастилки квазикристалічної D -фази в матриці на основі алюмінію. Присутність у плівках квазикристалічної фази підтверджують негативні значення температурного коефіцієнта опору (ТКО) як під час нагріву, так і охолодження. Після витримки за температури у

923 К протягом 10 хвилин розміри областей когерентного розсіяння D -фази збільшуються у понад два рази порівняно зі свіжонапорошеним станом.

Під час охолодження тонких плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ від 920 К до кімнатної температури значення ТКО збільшуються порівняно зі свіжонапорошеним станом. Враховуючи результати міряння ТКО, для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів можна рекомендувати плівку $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **30**, No. 7: 463 (1989); <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.30.463>.
2. U. Lemmerz, B. Grushko, C. Freiburg, and M. Jansen, *Philos. Mag. Lett.*, **66**, No. 3: 141 (1992); <https://doi.org/10.1080/09500839408241583>.
3. N. K. Mukhopadhyay, A. Belger, P. Paufler, and P. Gille, *Philos. Mag.*, **86**, Nos. 6–8: 999 (2006); <https://doi.org/10.1080/14786430500276985>.
4. E. V. Sukhovaya, *J. Superhard Mater.*, **35**, No. 5: 277 (2013); <https://doi.org/10.3103/S106345761305002X>.
5. O. V. Sukhova, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **31**, No. 7: 1001 (2009) (in Ukrainian).
6. I. M. Spirydonova, O. V. Sukhova, and G. V. Zinkovskij, *Metall. Min. Ind.*, No. 4: 2 (2012) (in Russian).
7. N. K. Mukhopadhyay and G. C. Weatherly, *Mater. Sci. Eng.*, **A304–306**: 855 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01617-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01617-8).
8. T. P. Yadav, N. K. Mukhopadhyay, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, *Mater. Sci. Eng.*, **A449–451**: 1052 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.098>.
9. F. F. Dotsenko, V. F. Bashev, S. I. Ryabtsev, and A. S. Korchak, *Phys. Met. Metallogr.*, **110**, No. 3: 223 (2010) (in Russian); <https://doi.org/10.1134/S0031918X1009005X>.
10. U. G. Chabak and V. G. Efremenko, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **34**, No. 9: 1205 (2012) (in Russian).
11. S. I. Ryabtsev, *Phys. Met. Metallogr.*, **108**, No. 3, 226 (2009); <https://doi.org/10.1134/S0031918X09090026>.
12. V. G. Efremenko, K. Shimizu, T. V. Pastukhova, Yu. G. Chabak, K. Kusumoto, and A. V. Efremenko, *J. Frict. Wear*, **38**, No. 1, 58 (2017); <https://doi.org/10.3103/S1068366617010056>.

Oles Honchar Dnipro National University,
72, Gagarin Ave.,
UA-49010 Dnipro, Ukraine

¹ Fig. 1. X-ray patterns of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ thin film as-sputtered (a) and post-annealed at 923 K for 10 minutes (b).

² Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ thin film at heating rate of 18 K/min.

³ Fig. 3. X-ray patterns of $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ thin film as-sputtered (a) and post-annealed at 923 K for 10 minutes (b).

⁴ Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{Al}_{69}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{15}$ thin film at heating rate of 18 K/min.