

晶粒尺寸对薄膜电阻率温度系数的影响

王晓平 赵特秀 季 航 梁 齐 董 翊

中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

(1993 年 4 月 15 日收到)

报道了 Pd 薄膜电阻率温度系数 (TCR) 随不同薄膜厚度和不同退火温度的变化。实验结果表明: 薄膜 TCR 值远小于体材料的值, 且对晶粒尺寸有一定的依赖关系; 薄膜晶粒尺寸越大, 其 TCR 值也越大。采用晶粒间界散射的二流体模型对此结果进行了讨论。

PACC: 7360

一、引 言

金属薄膜的电阻率研究已有一个多世纪的历史, 许多人在此领域中进行了广泛的研究。Fuchs 等人^[1]在玻耳兹曼输运方程的基础上建立的 FS 理论可以说明大量薄膜的导电机制, 但其提出的电子有效平均自由程概念的适用性主要是针对较厚和晶粒尺寸较大的薄膜, Namba^[2]引入表面粗糙度概念进一步发展了 FS 理论。对于多晶薄膜, 电子平均自由程仅十几到几十个埃。此时晶粒之间非常强烈的晶界散射是必须考虑的。利用 Mayadas^[3]和 Hoffman^[4]提出的晶界散射理论可有效地解释多晶薄膜的导电特性。

随着薄膜生长技术的进一步完善和发展, 使制备薄膜的重复性提高, 而由于金属膜在集成电子器件中的广泛应用以及原位测量技术的引入使人们对金属薄膜的电阻率研究的兴趣进一步加强。Chopra 等人^[5]研究了多晶和外延 Au 薄膜电阻率随薄膜厚度的变化。Leonard^[6]用经典方法推导了金属膜 TCR 与薄膜厚度的关系。de Vries^[7]研究了 Au 膜的电阻率随晶粒尺寸的变化, 并将实验与理论进行了拟合。Barwinski^[8]研究了渗流阈值附近金属膜的 TCR, 发现其从不连续到连续膜, 对应的 TCR 值从负值变到正值。

金属 Pd 是过渡金属, 由于其有高度的化学稳定性, 常在大规模集成电路中充当 Schottky 结和互连线材料, 所以对其电阻率的研究无疑是很有意义的。在众多的研究中, 晶粒尺寸主要是通过改变膜厚来获得, 而更好的办法则是采用同一厚度的薄膜经不同温度退火得到不同的晶粒尺寸。此外, 有关晶粒尺寸对电阻率温度系数影响的报道至今也很少。本工作采用直流溅射方法制备了不同厚度的 Pd 薄膜, 并经不同温度退火处理得到不同晶粒尺寸的薄膜样品。然后测量样品的电阻率温度曲线, 再得出 TCR 值。实验结果表明: 对较厚的薄膜有较大的 TCR 值; 而对同一厚度的样品随退火温度的升高, 其 TCR 值也增大, 但均小于体材料的相应值。我们将此现象归结为薄膜中晶粒尺寸的影响所致, 并采用晶界散射的二流体模型进行了讨论。

二、实 验

金属 Pd 膜是采用直流溅射的方法制备的,通过控制溅射时间可获得不同厚度的金属膜。溅射时衬底处于室温,本底真空度优于 $3 \times 10^{-5} \text{Pa}$,溅射气压为 5.0Pa ,直流电压为 3kV 。溅射速率为 6nm/min 。衬底采用优制载玻片,在溅射时利用掩模形成 Pd 膜条,再做上四电极用于电学测量。薄膜退火温度分别为 $130, 200, 300^\circ\text{C}$,退火时真空度为 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$,时间为 40min 。这样就得到了不同厚度和不同温度退火两个系列样品。

电阻率测量是采用常规的四引线方法。样品放置于真空度为 1Pa 数量级的样品室中。利用液氮冷却,测量温度从 $90-450 \text{K}$ 变化。薄膜的晶粒尺寸由 X 射线衍射峰的半高宽获得,测量时靶电压为 40kV ,电流为 100mA 。

三、结果与讨论

TCR 由下式定义:

$$\alpha = d\rho(T)/\rho(T)dT, \quad (1)$$

其中 $\rho(T)$ 为 T 温度时的电阻, T 为绝对温度。对连续薄膜 α 值大于零,即随温度的升高,薄膜电阻率也增加,表明电子在较高温度时受到声子的散射增强。

1. 不同厚度 Pd 薄膜的 TCR

我们制备了厚度为 (A) 14 , (B) 21 和 (C) 28nm 的三个样品,然后分别测量它们的电阻率随温度的变化。结果如图 1 所示。从图 1 中可见样品的电阻率与温度基本呈线性关系,且随温度的升高,电阻率增大,说明 TCR 是正值,薄膜已是连续的^[9]。对不同厚度的薄膜,电阻率有较大的差异,在 273K 时,三个样品电阻率分别为 $1580, 430$ 和 $300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,对 B, C 样品,基本符合 FS 理论中电阻率与薄膜厚度成反比的关系,而最薄的 A 样品电阻率很大,与 B, C 样品相比不符合 FS 关系。

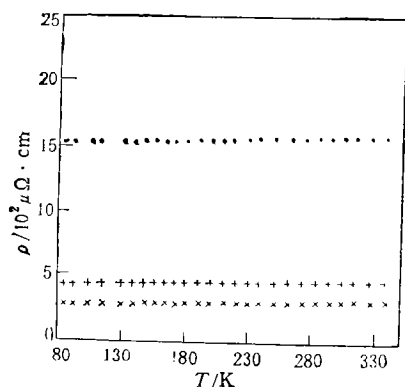


图 1 不同厚度 Pd 薄膜电阻率随温度的变化关系
● 为 14nm ; + 为 21nm ; × 为 28nm

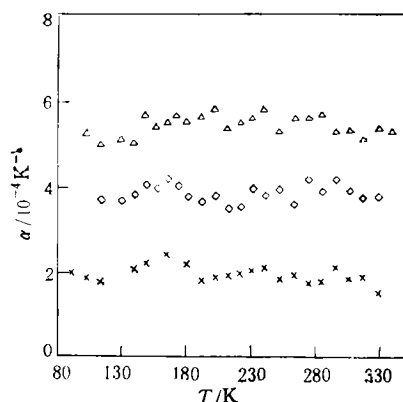


图 2 不同厚度 Pd 薄膜的 TCR 随温度的变化关系
Δ 为 28nm ; ◇ 为 21nm ; × 为 14nm

A, B, C 样品的 TCR 随温度的变化如图 2。虽然每个样品的 TCR 值有些波动,但在整个测量范围内,TCR 基本为一相同数值,分别为 2×10^{-4} , 4×10^{-4} 和 5.5×10^{-4} , 即 $\alpha_A < \alpha_B < \alpha_C$, 一般地,对于相同的制备条件,晶粒尺寸 D 正比于薄膜厚度^[7],而透射电子显微镜 (TEM) 的结果也证实了 $D_A < D_B < D_C$ 。在以前有关薄膜 TCR 的研究中^[5,6],均是研究 TCR 对薄膜厚度的依赖性。Chopra 等人^[5]利用 FS 理论来解释 TCR 随薄膜厚度的减薄而减小的现象, Leonard^[6] 则引入了一个参数 $k = d/\lambda_0$ 。其中 d 为薄膜厚度, λ_0 为体材料的电子平均自由程来描述 TCR 的依赖关系。我们认为在薄膜较厚的情况下,FS 理论是可以适用的,但在薄膜很薄时,由于薄膜大都处于非晶或多晶状态,此时电子平均自由程仅十几到几十个埃,所以 FS 理论的适用性就值得考虑。薄膜电导的晶界散射理论就是针对这种情况产生的,引入平均晶粒尺寸 D 作为参量,可以更加真实地描述薄膜的导电特性。由上分析,引入 $kl = D/\lambda_0$ 来描述 TCR 对晶粒尺寸 D 的依赖。当 D 正比于 d 时,则 kl 也正比于 k ,与文献 [6] 结果一致。对于 Pd 体材料,其 TCR 值约为 4×10^{-3} ^[9],要比上述薄膜的 TCR 大一个多数量级。这与报道的薄膜电阻率 TCR 远小于体材料的数值是一致的^[5,6,8]。Mooij^[10] 在总结大量实验的基础上,提出了 TCR 与电阻率大小有关的经验规律,当 $\rho < 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 时,TCR 为正值,当 $\rho > 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 时,TCR 为负值。我们的薄膜 ρ 均大于 $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,但 TCR 仍然为正值。可以认为这主要是由于 Pd 为过渡金属,其 d 带是满,由 d 电子构成的价带较窄,电子的局域性较强,因而它有较高的材料电阻率,从而导致薄膜电阻率相应提高。从我们的实验中,即使电阻率高达 $1500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,尽管薄膜的 TCR 很小,但仍然为正值。

2. 不同温度退火的薄膜

溅射淀积的厚度为 40nm 的 Pd 薄膜,分别在 130, 200, 300℃ 温度下退火,然后测量未退火和退火样品的电阻率温度关系,结果如图 3 所示。从中可以看出,对于退火后的样品,即使变温测量到 400K,也基本保持电阻率与温度的线性关系,而未退火的样品,在 340K 左右,电阻率随温度的升高而降低。可以认为这主要是由于薄膜开始晶化,膜中晶粒开始长大所致。对于其它厚度未退火的样品,也能观察到这种转变。对非晶或多晶薄膜样品,在测量其电阻率随温度变化中,电阻率的变化取决于对立的两个过程,其一是随温度的升高,薄膜中的电子声子相互作用增强,使电阻率增加。其二是晶化过程的开始和进一步发展,使膜中晶粒长大,减少了膜中的晶粒间界,使其对电子的散射减弱,表现为膜电阻率的降低。在实验中,未退火的样品在 340K 晶化过程急剧发展,使膜的电阻率发生转折。由此可见对非晶或多晶薄膜电阻率的热稳定性研究是必要的。从图 3 可见,随退火温度增高,膜的电阻率降低,室温下分别为 430, 190, 90 和 $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。按 FS 理论这主要是由于退火之后散射系数增大的缘故。但这种解释主要是基于表面和界面的反射系数,而对薄膜本身的变化未加考虑。事实上对于很薄的薄膜,与表面散射相比晶界散射是对电阻率的主要贡献^[7],所以采用薄膜电导的晶界散射理论来说明实验现象更符合实际情况。

在薄膜退火之后,薄膜晶粒变大,使薄膜中的晶粒间界减少,减弱了对电子的散射,导致电阻率降低。为了获得退火后薄膜的晶粒尺寸,对薄膜进行了 X 射线衍射分析,根据谢

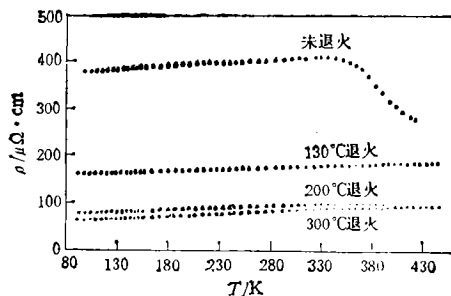


图3 厚度为40nm的Pd薄膜在不同温度退火40min后电阻率随温度的变化

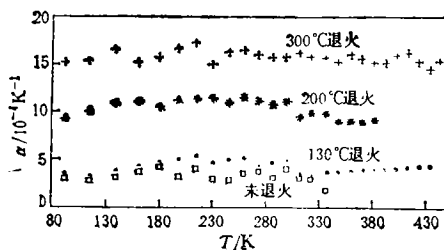


图4 厚度为40nm的Pd薄膜在不同温度退火40min后其TCR随温度的变化

表1 不同温度退火后的晶粒尺寸及TCR值

退火温度/°C	未退火	130	200	300
晶粒尺寸/nm	6.5	7.0	10.0	13.0
TCR 值	3.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}

乐公式

$$D = k\lambda/b\cos\theta,$$

由Pd(111)衍射峰半高宽得到薄膜中的晶粒大小,结果见表1所示。由此可见,随退火温度的升高,薄膜晶粒尺寸的确增加,与前面的讨论是一致的。图4是不同温度退火后薄膜的TCR随温度的变化。从总体趋势中可以看出,退火温度越高,薄膜的TCR值也越大。

此外,在整个测量范围内,每个样品TCR值基本没有太大变化,对应未退火到较高温度退火后的平均数值分别为 3.0×10^{-4} , 4×10^{-4} , 1.0×10^{-3} , 1.5×10^{-3} 。比较未退火样品与300K退火样品的TCR值,发现后者比前者0.5数量级。而退火温度对薄膜厚度的影响不可能有如此之大,因此

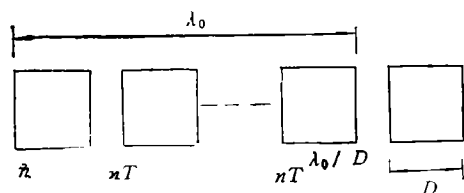


图5 Hoffman二流体模型示意图

Leonard^[6]引入的 k 参量在此已失去意义,因为此时 k 值是基本相同的。而采用参量 $k_l = D/\lambda_0$ 来描述TCR的变化则对上述结果可做出解释。

实际上按Hoffman的二流体模型^[4],可以很好地解释实验结果。

二流体模型的主要内容如图5所示。运动中的电子在每个晶粒界面上都将遭到散射,在 λ_0 路程中将受到 (λ_0/D) 次散射,这将导致参与导电的有效电子密度降低,反映为电阻率的变化,其表达式为

$$\rho_f = \rho_b T_c^{(-\lambda_0/D)}, \quad (2)$$

其中 ρ_f 和 ρ_b 分别为薄膜和体材料的电阻率, T_c 为晶粒间界对电子的穿透系数。

大量的实验表明 T_c 随 D 的变化是缓慢的,因此将它作为常量处理。根据(1),(2)式并考虑到 ρ_b 正比于 $1/\lambda_0$,则有 $\alpha_b = d\rho_b/(\rho_b dT) = -d\lambda_0/(\lambda_0 dT)$,由此可得到

$$\alpha_f = \alpha_b \left(1 - \frac{\lambda_0}{D} \ln \left(\frac{1}{T_c} \right) \right). \quad (3)$$

从上式中可以看出,由于 T_0 是小于1的,所以 α_i 总是小于 α_b ,且随 D 的增大而增大,当 D 值远大于 λ_0 时, α_i 将趋近 α_b 。因此引入参量 $kl = D/\lambda_0$ 能很好地说明TCR的实验结果,即晶粒尺寸越小,TCR值也越小。

前面已经提到薄膜电阻率的大小主要取决于电声散射和电子晶界散射两个过程,TCR的值同样依赖这两个过程。在(3)式等号右边第一项表示电声相互作用而引起的TCR变化,它是正值,第二项表示电子晶界相互作用引起的TCR变化,它是负值。当薄膜中晶粒较小时,晶界散射制约了导电特性。由(3)式还可得到:很小的晶粒尺寸将导致 α_i 变为负值,类似于不连续膜的情况。

可以认为当 $\alpha_i = 0$ 时,薄膜的电子输运是处于渗流阈值附近的临界情况,此时穿透系数 T_0 并不能由量子力学的势垒概念获得,而要用渗流理论加以解释。但 $kl = D/\lambda_0$ 这个宏观参量对描述薄膜的导电行为仍然是可行的。

四、结 论

我们用溅射方法制备了不同厚度的Pd薄膜。对不同厚度和不同温度退火的薄膜进行了TCR测量。结果表明:对较厚的薄膜有较大的TCR值,而经较高温度退火的薄膜TCR值也增大。我们认为这主要是由于薄膜中晶粒尺寸效应所致。薄膜的TCR依赖于薄膜的晶粒尺寸,晶粒尺寸越大其TCR值也越大,但远小于体材料的值。利用二流体模型较好地解释了这个结果,并认为晶粒尺寸与电子平均自由程之比是描述薄膜导电特性比较合适的参数。

- [1] K. Fuchs, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **34**(1938), 100; E. H. Sondheimer, *Advan. Phys.*, **1**(1952), 1.
- [2] Y. Namba, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 1710.
- [3] A. F. Mayadas, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 4241.
- [4] H. Hoffmann, *Advances in Solid State Physics*, Ed. by P. Grosse Aachen Vol.22(Braunschweig, Vieweg, 1982), p.255.
- [5] K. L. Chopra and L. C. Bobb, *Acta Metallurgica*, **12**(1964), 807.
- [6] W. F. Leonard, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 3634.
- [7] J. W. C. de Vries, *J. Phys. F*, **17**(1987), 1945.
- [8] Barwinski, *Surf. Sci.*, **231**(1990), 165.
- [9] (日)饭田修一等编,物理学常用数表(北京,科学出版社,1987).
- [10] 黄昆、韩汝琦,固体物理学(北京,高等教育出版社,1988),318页.

EFFECT OF GRAIN SIZE ON TEMPERATURE COEFFICIENT OF RESISTIVITY OF Pd THIN FILMS

WANG XIAO-PING ZHAO TE-XIU JI HANG LIANG QI DONG YI

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

(Received 15 April 1993)

ABSTRACT

The temperature coefficient of resistivity (TCR) of Pd thin film with different thicknesses and annealed at different temperatures has been investigated. The experimental results indicated that the TCR value of thin films is much smaller than that of bulk material and it also depends on grain size of the thin films. It was found that the TCR is higher for larger grain size. The result is explained readily by using the two-fluid model.

PACC: 7360