

## Cu/Zr 纳米多层膜的调制结构与电阻率

张国君<sup>1</sup>, 关志良<sup>1</sup>, 李 娇<sup>1</sup>, 王 涛<sup>1</sup>, 张金钰<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 采用磁控溅射技术在单晶硅片上制备了恒定调制周期 ( $\lambda = 25, 40 \text{ nm}$ )、不同调制比 ( $\eta = 0.1 \sim 10.5$ ) 的 Cu/Zr 纳米多层膜。分别通过透射电子显微镜研究分析 Cu/Zr 多层膜的微观结构, 通过四探针测量法系统研究 Cu/Zr 多层膜电阻率的尺寸效应。微观结构分析表明: Cu/Zr 多层膜呈现周期性层状结构, 层界面清晰。调制周期与调制比均显著影响 Cu/Zr 多层膜的电阻率 ( $\rho$ )。相同调制周期下,  $\eta$  大于临界调制比 ( $\eta_c \approx 1$ ) 时,  $\rho$  几乎与  $\eta$  无关; 而  $\eta$  小于此临界调制比 ( $\eta_c \approx 1$ ) 时,  $\rho$  随  $\eta$  减小急剧增大。利用 Fuchs - Sondheimer 和 Mayadas - Shatzkes (FS - MS) 传输模型可以对实验数据进行很好的拟合, 拟合结果表明: 当  $\eta > \eta_c$  时, 晶界散射和界面散射协同作用是 Cu/Zr 多层膜电阻率变化的主控机制; 当  $\eta < \eta_c$  时, 晶界散射成为多层膜电阻率变化的主导因素。

**关键词:** 纳米多层膜; 晶界; 界面; 电阻率

**中图分类号:** TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 3962(2017)05 - 0352 - 06

## Study on Modulation Structure and Resistivity of Nanostructured Cu/Zr Metallic Multilayers

ZHANG Guojun<sup>1</sup>, GUAN Zhiliang<sup>1</sup>, LI Jiao<sup>1</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>, ZHANG Jinyu<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The Cu/Zr nanostructured metallic multilayers with constant modulation periods ( $\lambda = 25, 40 \text{ nm}$ ), covering a wide range of modulation ratio  $\eta$  spanning from 0.1 to 10.5, were deposited on the Si substrate by DC magnetron sputtering. By using the transmission electron microscopy and the four point probe method, the microstructure and size effects on the electrical resistivity ( $\rho$ ) of Cu/Zr nanostructured multilayers were systematically investigated. It is revealed from the microstructural analysis that the modulation structure of Cu/Zr metallic multilayers is clear and the interfaces are distinguishable. Both the modulation periods  $\lambda$  and the modulation ratio  $\eta$  significantly influence the resistivity  $\rho$  of Cu/Zr multilayers. The smaller is the modulation periods  $\lambda$ , the greater is the resistivity  $\rho$ . Above a critical modulation ratio ( $\eta_c \approx 1$ ) the resistivity is independent on the modulation ratio, below which the resistivity sharply increases with decreasing the modulation ratio. The combined Fuchs - Sondheimer and Mayadas - Shatzkes (FS - MS) model can be used to fit the experimental data well. It is found that when  $\eta > \eta_c$ , the resistivity of Cu/Zr multilayers is determined by the cooperative effect of grain boundary scattering and interface scattering; When  $\eta < \eta_c$ , the resistivity of Cu/Zr multilayers is mainly determined by grain boundary scattering.

**Key words:** nanostructured multilayers; grain boundary; interface; resistivity

### 1 前 言

金属多层膜是指由两种或两种以上的金属组元材料,

沿垂直于衬底方向以相同或不同的单层厚度交替沉积而成的, 具有大量异质界面结构的薄膜。由于其组元层的小尺度约束效应与异质界面的影响, 纳米金属多层膜在力学、光学、磁学与电学性能上表现出与块体材料迥异的性能<sup>[1-3]</sup>, 使得纳米多层膜材料在微电子机械系统 (MEMS) 和超大规模集成电路 (VLSI) 中广泛地被用于核心结构材料。然而, 当多层膜特征尺寸减小至纳米量级, 小于或接近于电子平均自由程时, 电子的散射方式会发

收稿日期: 2016 - 08 - 30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51371141)

第一作者: 张国君, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师, Email: zhangguojun@xaut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.05.05

生突变,导致纳米金属多层膜的电子输运行为变得更加复杂<sup>[3-6]</sup>。因此,纳米金属多层膜的电学特性及其尺寸效应研究是一个亟待解决的科学问题。

现有研究表明,随着多层膜调制周期的不断减小,同质晶界和异质膜界数量不断增多,存在临界调制周期,使得电阻率出现异常增加,表现出明显的尺寸效应<sup>[3,4]</sup>。例如,Misra 等人<sup>[4]</sup>研究发现 Cu/Cr 多层膜( $\eta=1$ )的电阻率显著依赖于多层膜的调制周期 $\lambda$ ,并且当 $\lambda$ 从300 nm减小到50 nm,电阻率 $\rho$ 缓慢增大,随 $\lambda$ 的进一步减小, $\rho$ 急剧增加。这与张金钰等人<sup>[3]</sup>对 Cu/X( $X=\text{Cr}, \text{Nb}$ )纳米金属多层膜的研究结果是一致的。电阻率增大的主要原因是随着调制周期的减小,多层膜界面密度增加,界面对电子散射作用增强<sup>[3,4]</sup>。即使在组元材料单质薄膜中,随着金属膜厚度(和/或晶粒尺寸)的减小,由于晶界散射效应增强,薄膜电阻率逐渐增大<sup>[5,6]</sup>。

通常,国内外研究人员分别采用 Fuchs-Sondheimer (F-S) 和 Mayadas-Shatzkes (M-S) 模型来研究薄膜材料中晶界散射与界面散射作用对其电输运行为的影响规律<sup>[1,3]</sup>。在调制周期大于某一临界值时,F-S 和 M-S 理论模型能够对多层膜电阻率与调制周期的定量关系进行较好的拟合<sup>[7,8]</sup>。事实上,F-S 和 M-S 模型是简单假设的一维模型<sup>[9,10]</sup>,随着薄膜材料特征尺寸在微纳尺度范畴内不断减小,其电输运特性逐渐过渡至准二维模式,薄膜厚度和晶粒尺寸的影响相互耦合在一起。因此,晶界和界面散射过程中计算金属薄膜电阻率的理论模型更加复杂<sup>[11]</sup>,后续发展的 FS-MS 模型在微纳尺度上将上述两种作用机制进行了有机统一<sup>[1,3]</sup>。目前,对纳米金属多层膜的电学性能研究主要集中在多层膜( $\eta=1$ )电阻率对调制周期的依赖性,而多层膜电阻率对调制比的依赖性研究鲜有报道。同时,由于不同调制比的多层膜内部微观组织结构更为复杂,其电输运特性及相应机制也有待深入研究。

本文选取晶格类型为 FCC 的 Cu 与 HCP 的 Zr 组成的 FCC/HCP 体系的多层膜,通过磁控溅射方法在单晶 Si 片制备了调制周期恒定( $\lambda=25, 40$  nm)、调制比系列变化( $\eta=0.1 \sim 10.5$ )的 Cu/Zr 纳米金属多层膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)分析表征多层膜的微观组织结构,揭示调制比对多层膜生长的影响规律。通过测试多层膜的电阻率,系统地研究了调制比对其电学性能的影响,探讨了纳米多层膜中晶界与界面散射和电输运行为之间的内在联系。

## 2 实验方法

实验采用闭合场非平衡磁控溅射技术,在单晶 Si 基

体上制备 Cu/Zr 金属多层膜。靶材 Cu, Zr 的纯度均为 99.99%。溅射沉积前,采用 1 keV  $\text{Ar}^+$  离子轰击清洗基体 5 min,磁控溅射的本底真空约为  $1 \times 10^{-5}$  Pa,镀膜偏压为 -75 V。制备固定样品的总厚度为 1000 nm、调制周期 $\lambda = h_{\text{Cu}} + h_{\text{Zr}} = 25, 40$  nm、调制比 $\eta$ 变化的( $\eta = h_{\text{Cu}} / h_{\text{Zr}} = 0.1 \sim 10.5$ )的 Cu/Zr 纳米金属多层膜。在制备过程中,使用 Ar 气作为溅射气体,其流量为 15 sccm。溅射沉积前,先用高能  $\text{Ar}^+$  对炉腔壁、靶材以及工件架进行离子清洗,以清除靶材、工件架表面的气体吸附层及氧化物,防止杂质影响镀层质量。通过 7000S 型 X 射线衍射仪(XRD) (Cu  $K_{\alpha}$  射线,40 mA,40 kV,  $\theta-2\theta$  扫描方式)测定多层膜的晶体取向以及残余应力;通过 JEOL-2100F 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)对多层膜的调制结构进行分析。

使用 RTS-9 型数字式四探针测试仪进行硅基体上 Cu/Zr 纳米多层膜室温方阻的测量,针尖曲率半径为 25 ~ 50  $\mu\text{m}$ ,四根探针固定且等间距排列在一条直线上,间距为 1 mm。测试的薄膜试样平面大小为 2.0 cm  $\times$  2.0 cm,设定工作电流为 4.47 mA,探针位于试样对角线中央,并且探针对样品的压力一般控制在 10 N 左右。为保证实验结果可靠,每个样品测量 5 次,误差不超过 1.5%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 结果与分析

图 1a 和 1b 分别是调制周期 $\lambda=25$  nm 和 40 nm、不同调制比的 Cu/Zr 纳米多层膜的 XRD 谱。Cu 晶粒沿(111)晶面择优生长,而 HCP 结构的 Zr 层具有(0002)择优取向。随着调制比的增加,Cu(111)峰的强度逐渐增加,而 Zr(0002)峰的强度逐渐减小;当调制比增至 10 时 Zr 的衍射峰甚至消失。

### 3.2 TEM 结果与分析

对不同调制周期的 Cu/Zr 纳米多层膜的 TEM 分析表明多层膜具有周期性变化的调制结构,层界面清晰,如图 2 所示。其中,深色条纹层是 Cu 层,而浅色条纹层是 Zr 层。总体而言,随着调制比的减小,Cu 晶粒尺寸减小,而 Zr 晶粒尺寸增大。其中,Cu 层晶粒呈柱状纳米晶,晶粒尺寸与亚层厚度相当,且 Cu 晶粒中存在少量贯穿或镶嵌于 Cu 晶粒中的孪晶。当调制比大于 10 时(Zr 层厚度小于 3 nm),Zr 层接近于非晶态(如图 2b),这也进一步证实了调制比大于 10 时 Zr 层 XRD 衍射峰消失;当调制比小于 10 时,Zr 层晶粒呈极细小的纳米晶甚至是柱状晶粒(如图 2c),层内晶粒尺寸变化不大。

### 3.3 Cu/Zr 纳米多层膜的电学性能研究

由于纳米金属多层膜具有大量的晶界与层间异质界面共存的复杂微观结构,使得多层膜的晶界散射和界面

散射相互作用成为电子散射行为的主控机制。金属的电阻源于原子自身的热振动以及杂质、空位、间隙原子、位错等对其中形成电流的定向电子运动的散射。因此,电子平均自由程与 Cu 层或 Zr 层的单层厚度之间的关系,即电子和晶界与异质界面的相互作用,导致多层膜电输

运性能出现临界尺寸效应。

本文以 Cu/Zr 纳米多层膜为研究对象,重点讨论调制比对多层膜电阻率的影响,研究纳米多层膜中晶界与异质界面对电子散射行为的影响规律,从而深入了解纳米多层膜电输运行行为的尺寸效应。

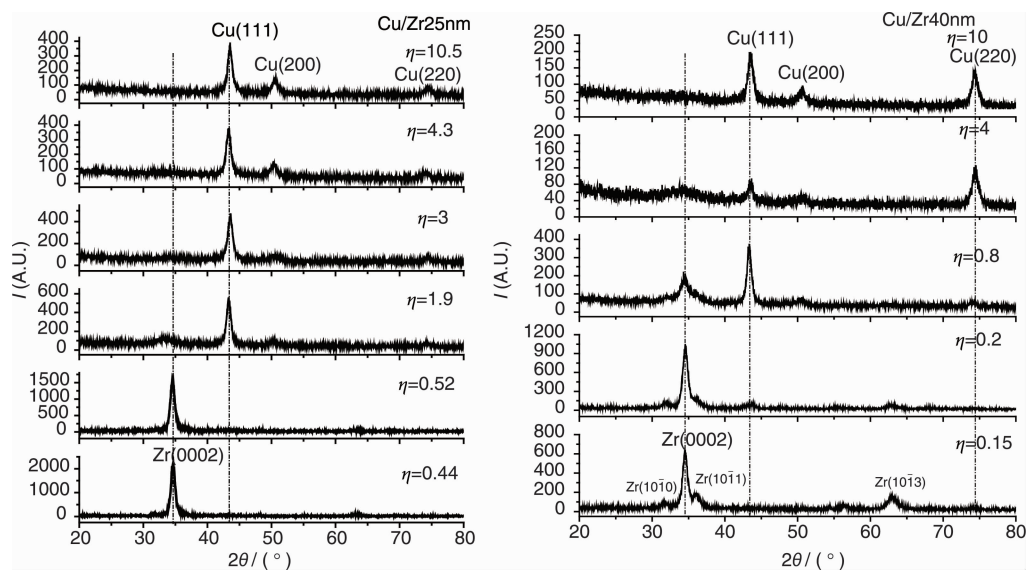


图 1 调制周期分别为 25 nm (a) 和 40 nm (b) 的不同调制比 Cu/Zr 纳米多层膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Cu/Zr nano-multilayer films with different modulation ratios: (a)  $\lambda = 25$  nm and (b)  $\lambda = 40$  nm

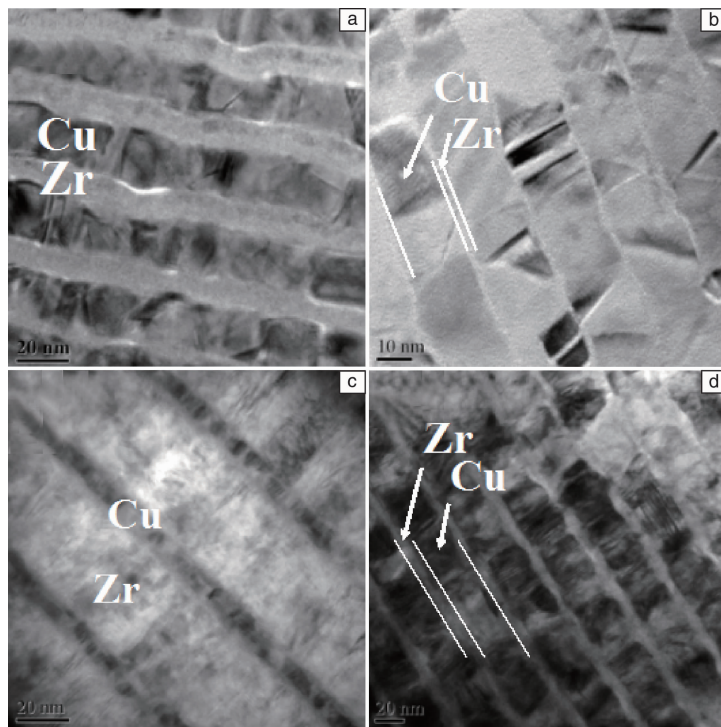


图 2 Cu/Zr 纳米多层膜的 TEM 照片: (a)  $\lambda = 25$  nm,  $\eta = 1.9$ ; (b)  $\lambda = 25$  nm,  $\eta = 10.5$ ; (c)  $\lambda = 40$  nm,  $\eta = 0.2$ ; (d)  $\lambda = 40$  nm,  $\eta = 4$

Fig. 2 TEM images showing the cross-section view of the Cu/Zr multilayers: (a)  $\lambda = 25$  nm,  $\eta = 1.9$ ; (b)  $\lambda = 25$  nm,  $\eta = 10.5$ ;

(c)  $\lambda = 40$  nm,  $\eta = 0.2$ ; (d)  $\lambda = 40$  nm,  $\eta = 4$

## 3.3.1 调制比对多层膜电学性能的影响

图3是调制周期 $\lambda = 25\text{ nm}$ 和 $40\text{ nm}$ 时, Cu/Zr 纳米多层膜的电阻率 $\rho$ 随调制比 $\eta$ 变化的关系。可以看出, 在恒定 $\lambda$ 下多层膜电阻率 $\rho$ 具有明显的尺寸依赖性, 且存在临界调制比( $\eta_c = 1$ )。当 $\eta > \eta_c$ , 随着 $\eta$ 的减小,  $\rho$ 基本上不受影响, 变化趋于平缓; 当 $\eta < \eta_c$ , 随着 $\eta$ 的减小,  $\rho$ 急剧增大。这可以从组元含量的角度来讨论。一方面, 由于随着 $\eta$ 的减小,  $h_{\text{Cu}}$ 逐渐减小, 即电阻率小的Cu含量减小, 而 $h_{\text{Zr}}$ 增大, 即电阻率大的Zr含量增大, 因此Cu层和Zr层协同作用使得电阻率在研究的整个 $\eta$ 范围内单调增大。然而, 这与 $\eta > \eta_c$ 时 $\rho$ 与 $\eta$ 无关的结果不符。这说明, 仅从组元含量的角度无法解释电阻率随调制比变化的异常行为, 必须同时考虑多层膜内部结构特征随调制比的变化情况及其与电子自由程之间的关系。也就是说, 由于随着 $\eta$ 的减小,  $h_{\text{Cu}}$ 减小(Cu晶粒尺寸减小), 导致缺陷密度增大, 阻碍电子的定向移动, 使得电阻率增大。然而随着 $\eta$ 的减小,  $h_{\text{Zr}}$ 增大(Zr晶粒尺寸增加), 导致电阻率有所降低。这两方面综合因素的结果导致了多层膜电输运行为随调制比变化的临界尺寸效应。此外, 从图3也可以看出, 相同调制比下, 调制周期越小多层膜电阻率越大。

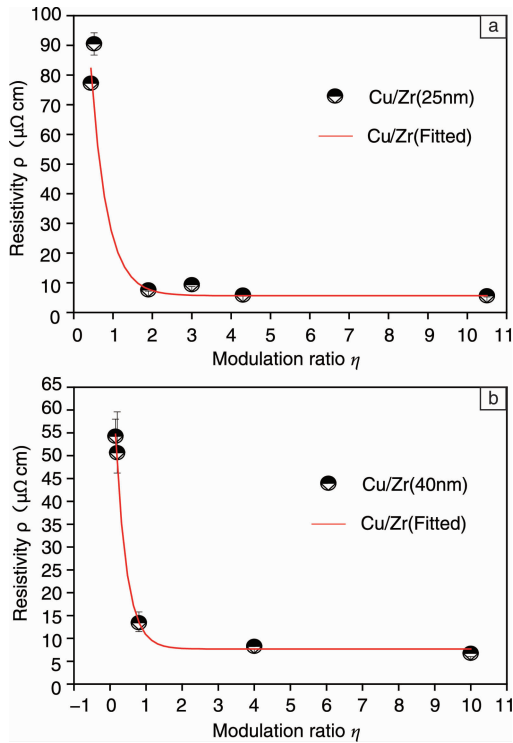


图3 不同调制周期下, Cu/Zr 纳米多层膜的电阻率随调制比变化的关系: (a)  $\lambda = 25\text{ nm}$ , (b)  $\lambda = 40\text{ nm}$

Fig. 3 Variations of electrical resistivity with different modulation ratios of the Cu/Zr multilayers in the different modulation periods: (a)  $\lambda = 25\text{ nm}$ , (b)  $\lambda = 40\text{ nm}$

## 3.3.2 调制 Cu/Zr 多层膜电学性能的 FS-MS 模型讨论

金属电阻形成的根源是自由电子发生阻碍性的碰撞, 使得自由电子不能在外加电场作用下定向移动。可能发生这种碰撞的地方是电子-晶界, 电子-晶格, 电子-杂质和电子-表面。当薄膜的某一维尺寸或二维尺寸小到能够与该温度所对应的电子平均自由程相比时, 电子-表面上发生非镜面反射(漫反射), 薄膜的电阻率随材料特征尺寸的变化而改变, 即表现出电阻率的尺寸效应。

在分析金属薄膜的电输运机制上, 以往人们通常采用 Fuchs-Sondheimer (F-S) 模型和 Mayadas-Shatzkes (M-S) 模型来解释。F-S 模型侧重于电阻率对膜厚的尺寸依赖性, 主要讨论的是电子平均自由程和传导电子的镜面反射关系, 即多层膜界面对电子散射行为的影响。M-S 模型主要讨论晶粒尺寸和晶界反射系数对电阻率的影响, 即多层膜晶界对电子的散射作用。而 FS-MS 模型在纳米尺度上将上述两种机制进行了协调统一<sup>[1, 3, 11]</sup>。

对于 Cu/Zr 纳米多层膜, 从晶界散射和界面散射来解释调制比对其电学性能的影响。Cu 层和 Zr 层组成了周期性排列的双层结构, 多层膜电阻率受层间异质界面散射和组元层的晶界散射所影响, 各个单层电阻率由 FS-MS 模型的表达式, 如式(1)得到:

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + \frac{3l}{8h} (1-P) + \frac{(1.5)lR}{d(1-R)} \right\} \quad (1)$$

式中,  $\rho_0$  为金属的电阻率,  $l$  为材料的电子平均自由程, 室温下(293 K)纯 Cu、纯 Zr 的电阻率分别为  $1.7\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$  和  $42.1\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[12]</sup>, Cu 和 Zr 的电子平均自由程分别为  $l_{\text{Cu}} = 39\text{ nm}$  和  $l_{\text{Zr}} = 60.3\text{ nm}$ <sup>[13]</sup>。  $h$  为多层膜中单层厚度,  $P$  为镜面反射系数,  $R$  为晶界散射系数,  $d$  为晶粒尺寸, 在拟合过程中, 可近似认为晶粒尺寸等于单层膜厚, 即  $d = h$ 。

假定金属块体材料中电子平均自由程为  $l_{\text{bulk}}$ , 有效电子平均自由程为  $l_{\text{eff}}$ ,  $l_{\text{eff}}$  与金属晶粒尺寸  $d$  有关, 当晶粒尺寸小于块体的平均自由程时, 即当  $d < l_{\text{bulk}}$  时, 电子就会发生二次散射, 从而产生量子效应。其中, 有效电子平均自由程  $l_{\text{eff}}$  与电子平均自由程  $l_{\text{bulk}}$  和晶粒尺寸  $d$  有如下式(2)关系<sup>[12]</sup>:

$$\frac{1}{l_{\text{eff}}} = \frac{1}{d} + \frac{1}{l_{\text{bulk}}} \quad (2)$$

因此, 可得式(3):

$$\frac{1}{l_{\text{eff}}} = \frac{d \cdot l_{\text{bulk}}}{d + l_{\text{bulk}}} \quad (3)$$

当式(1)中 Cu 和 Zr 的晶粒尺寸  $d$  小于其块体电子平均自由程  $l$  时, 即  $d_{\text{Cu}} < l_{\text{Cu}} = 39\text{ nm}$ ,  $d_{\text{Zr}} < l_{\text{Zr}} = 60.3\text{ nm}$  时, 需要用有效电子平均自由程  $l_{\text{eff}}$  取代电子平均自由程  $l_{\text{Cu}}$  和  $l_{\text{Zr}}$ <sup>[14]</sup>。



根据式(1)计算出 Cu 和 Zr 单层的电阻率, Cu/Zr 多层膜的电阻率由 Boltzmann 传输方程计算<sup>[7]</sup>, 即式(4)和式(5):

$$\bar{\rho} = \frac{2\rho_{\text{Cu}}\rho_{\text{Zr}}}{\rho_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Zr}} - 3\frac{l_{\text{Cu}}}{h}(\rho_{\text{Cu}} - \rho_{\text{Zr}})\left(1 - \frac{l_{\text{Cu}}}{l_{\text{Zr}}}\right)\Gamma} \quad (4)$$

$$\Gamma = \int_0^1 \frac{(u - u^3)}{\coth(h/2l_{\text{Cu}}u) + \coth(h/2l_{\text{Zr}}u)} du \quad (5)$$

式中,  $\rho_{\text{Cu}}$ 和 $\rho_{\text{Zr}}$ 分别为 Cu、Zr 两种金属固有的电阻率, 即金属块体电阻率,  $l_{\text{Cu}}$ 和 $l_{\text{Zr}}$ 分别为这两种金属的电子平均自由程, 该公式表明了散射发生在两种不同的材料 Cu 和 Zr 之间的界面和晶面中。

考虑到电阻率双层结构模型极值曲线的限制, 在薄膜的限制下, 当单层厚度大于任意一个电子平均自由程 ( $h \geq l_{\text{Zr}}, l_{\text{Cu}}$ ) 时, 积分  $\Gamma$  为 0, 电阻率可由式(6)计算:

$$\rho_{\text{thick}} = \frac{2\rho_{\text{Cu}}\rho_{\text{Zr}}}{\rho_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Zr}}} \quad (6)$$

相当于两独立的电阻并联。而由于薄膜的限制, 单层厚度与电子平均自由程可比或者均小于电子平均自由程 ( $h \leq l_{\text{Zr}}, l_{\text{Cu}}$ ) 时, 公式(5)简化为  $\Gamma \approx h/\{3l_{\text{Cu}}(1 + l_{\text{Cu}}/l_{\text{Zr}})\}$ , 因此电阻率计算公式变为式(7):

$$\rho_{\text{thin}} = \rho_{\text{Cu}} \frac{(l_{\text{Cu}} + l_{\text{Zr}})}{(l_{\text{Cu}}/l_{\text{Zr}} + \rho_{\text{Cu}}/\rho_{\text{Zr}})} \quad (7)$$

而引入调制比后, 多层膜电阻率可表示为式(8),

$$\frac{1 + \eta}{\rho} = \frac{\eta}{\rho_{\text{Cu}}} + \frac{1}{\rho_{\text{Zr}}} \quad (8)$$

即得

$$\rho = \frac{\rho_{\text{Zr}}\rho_{\text{Cu}}(1 + \eta)}{\eta\rho_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Zr}}} \quad (9)$$

结合式(1)与式(8), 就可以得到 FS-MS 模拟的多层膜电阻率值。

在恒定调制周期  $\lambda = 25 \text{ nm}$  时, 界面数量不变, 假定界面散射的影响忽略不计, 均采用镜面反射系数  $P = 1$  进行拟合。调制比的变化使得多层膜的晶粒尺寸发生变化, 晶界密度随之发生变化。随着  $\eta$  的减小,  $h_{\text{Cu}}$  减小导致 Cu 晶界数量增多。同时,  $h_{\text{Zr}}$  增大, Zr 晶粒数量增多使得 Zr 晶界数量也相应增多。在此情况下, 反映晶界散射效应的晶界散射系数  $R$  对电阻率的影响起到了决定作用。取晶界散射系数  $R = 0.4 \sim 0.95$  对实验结果进行拟合, 如图 4 所示。可以看出, 随着晶界散射系数  $R$  值的增大, 拟合结果与实验值的差距增加。在  $\eta > \eta_c$  时,  $R = 0.7$  的 FS-MS 模型拟合结果符合实验结果; 在  $\eta < \eta_c$  时,  $R = 0.93 \sim 0.94$  的模拟结果符合实验值。相比之下, 在恒定调制周期  $\lambda = 40 \text{ nm}$  时,  $\eta > \eta_c$  时,  $R = 0.7$  的 FS-MS 模型拟合结果符合实验结果; 在  $\eta < \eta_c$  时,  $R = 0.8$  的模拟结果较好地符合实验值。这主要是由于与  $\lambda = 40 \text{ nm}$  的多层膜相比,  $\lambda = 25 \text{ nm}$  的多层膜中晶粒尺寸更小、晶界密度更高, 使得  $\lambda = 25 \text{ nm}$  的晶界散射作用较为明显。随着调制比  $\eta$  的减小, 晶界散射系数  $R$  不同程度地增大, 模拟结果才能与实验结果相吻合, 说明不同调制比下符合实验结果的  $R$  值不同。 $\eta$  值越小,  $R$  值越大, 说明在恒定调

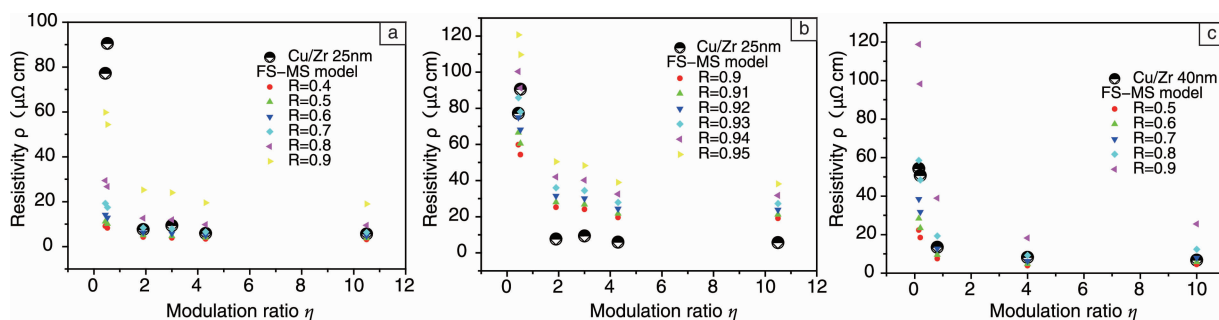


图 4 不同调制比的 Cu/Zr 多层膜利用 FS-MS 模型计算的电阻率: (a)  $\lambda = 25 \text{ nm}$ ,  $R = 0.4 \sim 0.9$ ; (b)  $\lambda = 25 \text{ nm}$ ,  $R = 0.9 \sim 0.95$ ; (c)  $\lambda = 40 \text{ nm}$ ,  $R = 0.5 \sim 0.9$

Fig. 4 Variations of electrical resistivity with different modulation ratios of the Cu/Zr multilayers calculated by the FS-MS Model:

(a)  $\lambda = 25 \text{ nm}$ ,  $R = 0.4 \sim 0.9$ ; (b)  $\lambda = 25 \text{ nm}$ ,  $R = 0.9 \sim 0.95$ ; (c)  $\lambda = 40 \text{ nm}$ ,  $R = 0.5 \sim 0.9$

制周期下, 随着调制比的减小, 层内晶界密度增大, 晶界散射行为越明显, 从而使得电阻率增大。

实际上, 调制比的变化使得层间界面也会发生一定的变化, 导致不同程度的界面散射行为, 从而造成对电阻率的影响。此时, 反映界面散射效应的镜面反射系数  $P$  对电阻率的影响起到了重要作用。假定晶面散射系数

$R$  不变, 根据图 4 的拟合结果, 选取较为符合实验结果的  $R$  值, 即  $R = 0.7$  ( $\lambda = 25 \text{ nm}$ ) 和  $R = 0.8$  ( $\lambda = 40 \text{ nm}$ ), 使镜面反射系数  $P = 0.1 \sim 1$  之间系列变化, 计算 Cu/Zr 多层膜的电阻率, 拟合结果如图 5 所示。对于  $\lambda = 25 \text{ nm}$  的多层膜而言, 在  $\eta > \eta_c$  时, FS-MS 模拟结果符合实验结果; 而在  $\eta < \eta_c$  时, 模拟结果与实验值偏差较大。

这可能是由于在此条件下 Zr 层晶体结构接近于非晶态所导致的。相比之下, 对于  $\lambda = 40$  nm 的多层膜, FS-MS 模型在整个  $\eta$  范围内均可以较好的拟合实验结果。不难发现, 随着镜面反射系数  $P$  值的增大, 模拟结果的变化基本不大。这也表明, 随着调制比的变化, 所制备的 Cu/Zr 纳米多层膜的界面状态变化不大, 与 TEM 观察到各多层膜均具有清晰的界面结构是一致的。根据同种成分构成的晶态和非晶态材料电子衍射相关知识可知, 晶态材料比非晶态材料对电子有更高的散射强度, 这表明在 Cu/Zr 纳米多层膜中, 当 Zr 层接近非晶态 ( $\eta > 10$ ) 时, Cu 层和 Zr 层所形成的晶体/非晶界面对电子散射强度势必会下降, 即多层膜界面散射系数的降低, 从而导致多层膜电阻率的降低。

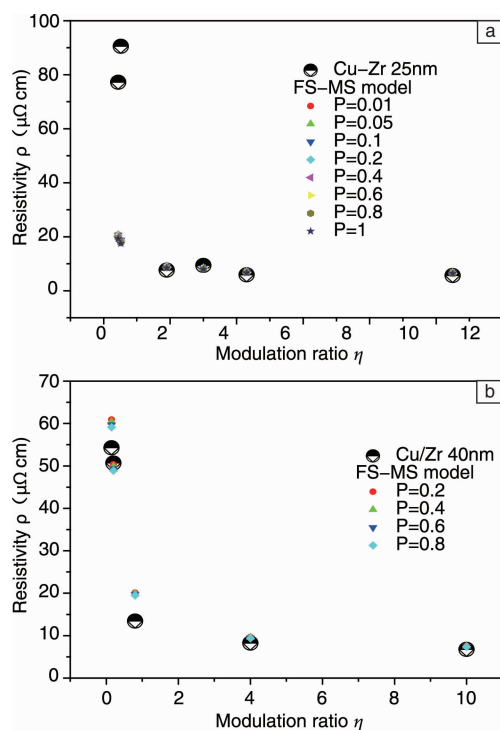


图5 不同调制比的 Cu/Zr 多层膜利用 FS-MS 模型计算的电阻率 ( $P=0.01 \sim 1$ ): (a)  $\lambda = 25$  nm; (b)  $\lambda = 40$  nm

Fig. 5 Variations of electrical resistivity with different modulation ratios of the Cu/Zr multilayers calculated by the FS-MS Model ( $P=0.01 \sim 1$ ): (a)  $\lambda = 25$  nm; (b)  $\lambda = 40$  nm

## 4 结 论

Cu/Zr 多层膜具有 Cu(111) 和 Zr(0002) 的择优取向, 界面清晰。Cu/Zr 多层膜的电阻率表现出明显的尺寸效应, 并存在临界调制比  $\eta_c = 1$ 。当  $\eta > \eta_c$  时, 电阻率随着调制比的减小而缓慢增大, 此时晶界散射和界面散射协同作用成为电阻率变化的主控机制。当  $\eta < \eta_c$  时, 随着调制比的进一步减小, 电阻率急剧增大, 此时晶界散射成为主导因素。电阻率与调制比的定量关系能够通过 FS-MS 模型进行较好的拟合。

## 参考文献 References

- [1] Wang M, Zhang B, Zhang G P, et al. *Journal of Material Science and Technology*[J], 2009, 25(5): 699-702.
- [2] Shen Zhiqiang(沈志强), Shen Yao(沈耀), Cai Xun(蔡珣). *Nanotechnology(纳米科技)* [J], 2009, 6(1): 64-71.
- [3] Zhang Jinyu(张金钰), Zhang Xin(张欣), Niu Jiajia(牛佳佳), et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(10): 1348-1354.
- [4] Misra A, Hundley M F, Hristova D, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 1999, 85(1): 302-309.
- [5] Li J, Li H, Huang F. *Thin Solid Films*[J], 2016, 615(30): 135-138.
- [6] Xu T, Cao Z X, Ji A L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 423-427.
- [7] Lima A L, Zhang X, Misra A, et al. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515: 3574-3579.
- [8] Gürbüz O, Okutan M. *Applied Surface Science*[J], 2016, 387: 1211-1218.
- [9] Abhijit A Y. *Thin Solid Films*[J], 2015, 591(30): 18-24.
- [10] Dolique V, Thomann A L, Millon E, et al. *Applied Surface Science* [J], 2014, 295: 194-197.
- [11] Messaadi S, Medouer H, Daamouche M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489: 609-613.
- [12] David R L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [13] Ashcroft N W, Mermin N D. *Solid State Physics*[M]. Philadelphia: WB Saunders, 1976.
- [14] K J 克莱邦德. *Chemistry of Nanometer Material(纳米材料化学)* [M]. Translated by Chen Jianfeng et al. (陈建峰等译). Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

(编辑 惠 琼)