

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 72.10.Fk, 73.23.-b, 73.25.+i, 73.40.-c, 73.50.Bk, 73.61.At, 85.40.Xx

Вплив підшарів германію на поріг протікання струму в тонких плівках міді

Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, Н. С. Колтун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна
*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

В умовах статичного надвисокого вакууму при тиску залишкових газів, нижчому за 10^{-7} Па, вивчено процеси виникнення металевого характеру електропровідності в тонких плівках міді, нанесених на ошліфоване скло та на скло, попередньо покрите підшаром германію субатомової товщини. Визначено поріг протікання струму в свіжонанесених плівках та плівках, термостабілізованих низькотемпературним відпалом при температурі 370 К. Залежності питомої електропровідності плівок від їхньої товщини пояснено на основі сучасних модельних уявлень про перенесення заряду в металевих зразках обмежених розмірів. Встановлено кореляцію між особливостями будови плівок та величинами, що характеризують перенесення заряду в плівках (середні лінійні розміри кристалітів D в площині, паралельній підложку, середня амплітуда поверхневих неоднорідностей h , поріг протікання струму d_c , параметри перенесення заряду).

В условиях статического сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов менее 10^{-7} Па исследованы процессы появления металлического характера электропроводности в тонких плёнках меди, нанесённых на оплавленное полированное стекло и на стекло, предварительно покрытое подслоем германия субатомной толщины. Определён порог протекания тока в свежесконденсированных плёнках и плёнках, термостабилизированных низкотемпературным отжигом при температуре 370 К. Зависимости удельной электропроводности плёнок от их толщины объяснены с помощью современных модельных представлений о переносе заряда в металлических образцах ограниченных размеров. Установлена корреляция между особенностями строения плёнок и величинами, характеризующими перенос заряда в плёнках (средние линейные размеры кристаллитов D в плоскости, параллельной подложке, средняя амплитуда поверхностных неоднородностей h , порог протекания тока d_c , параметры переноса заряда).

The metallic conductivity appearance in thin metal films deposited on glass substrate and glass substrate predeposited with germanium underlayers under ultrahigh vacuum conditions (provided with residual gas pressure less than 10^{-7} Pa) is investigated. The current flow percolation in as deposited metal and heat stabilized copper film at 370 K is revealed. Size dependences of conductivity are explained within the scope of contemporary electron transport models in samples of limited dimensions. The correlation between the metal film structure and electron transport properties (such as average linear crystallite size, D , in the plane parallel to substrate, average amplitude of surface asperities, h , percolation threshold, d_c , and electron transport parameters) are determined.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, перколяція, електропровідність.

(Отримано 20 листопада 2012 р.)

1. ВСТУП

Однією з технологічних проблем, що виникають при виготовленні ультратонких електропровідних шарів на поверхні діелектрика є необхідність подолати вплив коагуляції зародків кристалізації металу. Внаслідок коагуляції металевий характер провідності в плівках виникає при відносно великих масових товщинах плівок, оскільки в початковій стадії росту формується шар з острівцевою структурою і відповідно, з активаційним характером електропровідності. Порогу протікання струму (percolation threshold) в плівці відповідає мінімальна товщина плівки d_c , при якій виникають перші канали провідності металевого характеру. Згідно з перколяційним моделем [1] в околі переходу від острівцевої до електросуцільної плівки залежність опору R плівки металу від товщини d можна представити деякою універсальною функцією товщини:

$$R(d) \propto (d - d_c)^{-\gamma}. \quad (1)$$

Вираз (1) одержано на основі припущення, що $(d - d_c) \cong (x - x_c)$, де x — параметр, який характеризує ступінь заповненості підкладки металом; x_c — параметр перколяції, який відповідає ступеню заповненості поверхні підкладки, при якому острівці (кристаліти) сформуєть перший провідний канал. Очевидно, що x_c залежить від форми та розмірів кристалітів. Показник степеня у виразі (1) залежить від механізму формування та росту плівки. Згідно з [2], при двовимірному рості плівки (2D-перколяція) величина показника степеня γ лежить в межах від 1 до 1,3, а у випадку 3D-перколяції величина γ звичайно перевищує 1,5. Відповідно ступінь заповнення поверхні кристалітами $x_c \geq 0,3$ при 2D перколяції, а для 3D режиму росту $x_c \geq 0,5$.

Послаблення впливу коагуляції на процес формування електрично суцільної плівки може бути досягнуте або шляхом епітаксіаль-

ного нарощування матеріалу на орієнтованих підкладках, або шляхом попереднього нанесення на аморфну діелектричну підкладку підшарів субатомної товщини поверхнево активних слабопровідних речовин. Остання методика, зокрема, була використана нами при вивченні впливу підшарів германію, кремнію та сурми на структуру та електричні властивості плівок благородних металів нанометрової товщини [3].

Метою даної роботи було дослідити вплив підшару германію субатомної товщини на поріг протікання струму d_c і електричні властивості свіжонанесених на охолоджену до 78 К підкладку плівок міді, а також плівок цього металу, термостабілізованих відпалом при 370 К.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Виготовлення та дослідження плівок міді проводили у відкачаних скляних приладах до тиску залишкових газів 10^{-7} Па (тиск активних компонентів залишкових газів не перевищував 10^{-9} Па). У цілому методика експерименту включала основні деталі методик використаних в [3]. У процесі одержання вакууму в приладі всі його деталі (в тому числі і підкладки для нанесення плівок) знегажували шляхом прогрівання в печі при температурі 673–693 К сумарно протягом 30–40 год. Прогрівання в печі чергували із знегажуванням металевих деталей (випаровувачів, ниток манометрів і таке ін.) пропусканням через них електричного струму. Згадані запобіжні заходи дозволяють виключити з розгляду можливість забруднення плівок у процесі дослідження їхніх властивостей і низькотемпературного відпалу домішками з підкладки та атмосфери залишкових газів. Конденсація пари металу або германію здійснювалась на охолоджену до 78 К підкладку з оплавленого полірованого скла. Нанесення підшару германію проводили безпосередньо перед нанесенням плівки міді. Досліджували свіжонанесені плівки міді та плівки міді, відпалені прогрівом до температури 370 К протягом 0,5–1,0 годин. Конденсацію матеріалів здійснювали з швидкістю не вищою за 0,01–0,1 нм/с. Масову товщину плівок оцінювали за зсувом резонансної частоти п'езокварцового вібратора, розміщеного в потоці пари термічно випаровуваної речовини. Підкладки з чистого скла, та скла покритого підшаром германію, розміщені в приладі поруч і нанесення міді на них здійснювали одночасно. Опір плівок вимірювали неперервно в процесі нанесення двозондовою методою за допомогою приладу Щ301-1 і фіксували за допомогою ЕОМ. Фіксували опори, нижчі за 10^8 Ом. Опір підшару германію перевищував цю величину. Вимірювання опорів здійснювали одним приладом за допомогою електронної схеми, яка дозволяла комутувати вимірювальний прилад з плівками.

При дослідженні термостабілізованих плівок нанесення плівок зростаючих товщин досягали шляхом додаткового нанесення металу. Електронно-мікроскопічне та електронографічне дослідження термостабілізованих плівок міді [3] показало, що одержані плівки міді є полікристалічними однорідними шарами, лінійні розміри кристалітів ($D = 13$ нм та на підшарі германію $D = 6,5$ нм) в площині

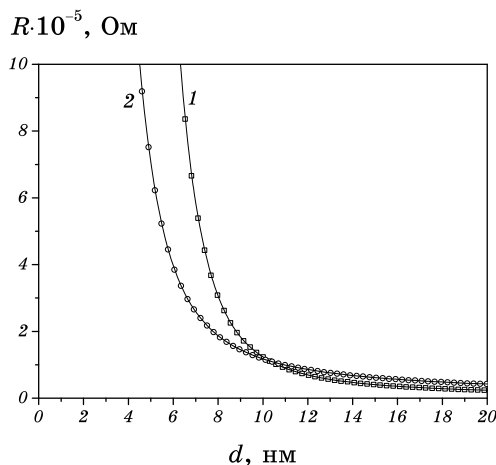


Рис. 1. Залежність опору R свіжонанесених плівок міді при $T = 78$ К. Підкладка: 1 — чиста поверхня скла; 2 — поверхня скла покрита підшаром германію товщиною 5 нм.

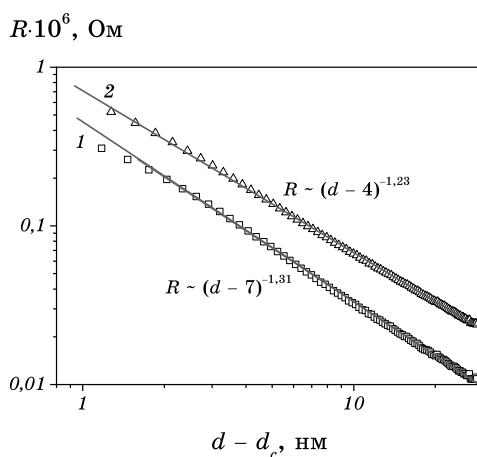


Рис. 2. Залежність $R = R(d - d_c)$ у логарифмічному масштабі для свіжонанесених плівок міді при 78 К. Крива 1 — плівка міді, осаджена на чисту поверхню скла, крива 2 — плівка міді, осаджена на поверхню скла, покриту підшаром германію товщиною 5 нм.

ні, паралельній підкладці, не залежать від товщини шару міді (принаймні, до товщини 60 нм). Розміри кристалітів у цих плівках залежить від параметрів підшару германію [3].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Характерною особливістю отриманих у роботі експериментальних даних є те, що провідність у плівках, нанесених на підшар германію, виникає при товщинах менших за товщини, при яких фіксується провідність у плівках, нанесених на чисту поверхню полірованого скла. Сказане можна проілюструвати даними наведеними на рис. 1, на якому показані графіки розмірних залежностей опору свіжонанесених плівок міді на поверхню скла та на підшар германію товщиною 5 нм. Іншою характерною особливістю наведених на рис. 1 даних є відмінності в опорах плівок однакових геометричних розмірів у інтервалі товщин, що перевищують 10–15 нм: опір плівок однакової товщини, нанесених на чисту поверхню скла завжди менший за опір плівок, нанесених на поверхню підшару германію. Такі особливості спостерігались у всіх проведених в даній роботі дослідженнях свіжонанесених та термостабілізованих плівок.

Цей результат стає зрозумілим з аналізу даних, отриманих в [3], з яких випливає, що структура термостабілізованих при 370 К плівок суттєво залежить від товщини підшару германію, оскільки підшар германію перешкоджає коагуляції зародків кристалізації міді. У згаданій роботі показано, що в плівках, напиленних на основі даної методики [3], розміри зерна при фіксованій товщині підшару германію не залежать від товщини плівки міді, принаймні, до товщини 50–60 нм. Середні лінійні розміри кристалітів D можна змінювати шляхом вибору товщини підшару германію. Величина D в плівках, нанесених на чисту поверхню скла завжди більша за середні лінійні розміри кристалів в плівках, нанесених на поверхню підшару германію. Саме тому вплив зерномежового розсіювання носіїв струму в більшій мірі проявляється на величині опору плівок, нанесених на поверхню підшару германію.

Проаналізуємо дані, наведені на рис. 1, за допомогою перколяційного моделю [1, 2]. Графік експериментальної розмірної залежності $R = R(d)$ можна представити у вигляді лінійної залежності у подвійному логарифмічному масштабі рис. 2. Для плівок свіжонанесених на чисту поверхню скла (крива 1) одержуємо $d_c = 7$ нм, а для плівок, нанесених на поверхню підшару германію, товщиною 5 нм, $d_c = 4$ нм. Величини показників степеня γ відповідно дорівнюють 1,31 та 1,23.

Можна стверджувати, що в свіжонанесених на скло та підшар германію плівках міді реалізується $2D$ -механізм перколяції, оскільки величини γ близькі до 1,3. Для відпалених при 370 К плівок одержали залежності подібного характеру, однак з іншими число-

вими параметрами. Зокрема для плівок, нанесених на чисту поверхню скла, $d_c = 10,5$ нм, а $\gamma = 1,5$, що є свідченням переважаючого впливу об'ємного формування плівки металу (3D-перколяція).

Оцінка величини показника степеня γ перколяційної залежності здійснена з точністю не гіршою $\Delta\gamma = 0,01$, оцінка d_c здійснена з точністю не гіршою за 0,1 нм.

Зауважимо, що подібні лінійні залежності $R = f(d - d_c)$ для свіжонанесених та термостабілізованих плівок міді одержано при використанні підшарів германію різної товщини від 0 до 6 нм. Обговорення цих даних буде проведено після кількісного аналізу розмірних залежностей питомого опору плівок.

Залежність питомого опору плівок міді від товщини можна кількісно описати за допомогою наближеного виразу теорії Намба, який враховує існування на поверхні плівки макроскопічних неоднорідностей з амплітудою h . Вираз теорії Намба придатний для опису розмірних залежностей питомого опору плівок, в яких середні лінійні розміри кристалітів D не залежать від товщини плівки, а тому можна використати модельну величину ρ_∞ — питомий опір плівки нескінченної товщини ($d \rightarrow \infty$), структура якої ідентична будові плівки даної скінченної товщини d . Згідно з теорією Намба [3] розмірна залежність питомого опору при умові дифузного поверхневого розсіювання носіїв струму (коефіцієнт дзеркальності поверхневого розсіювання $p = 0$) записується:

$$\rho(d) = \rho_\infty \left[1 - \left(\frac{h}{d} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{3\lambda}{8d} \left[1 - \left(\frac{h}{d} \right)^2 \right]^{-1} \right], \quad (2)$$

де λ — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в шарі металу. У плівках великої товщини ($d \gg h$) розмірна залежність добутку $\rho(d)d$ повинна бути лінійною. Лінійність графіка цього добутку для експериментальних даних зберігається лише в тих випадках, коли структура плівки не залежить від її товщини і для опису властивостей плівок можна використовувати величину ρ_∞ . На рисунку 3 наведено експериментальні розмірні залежності $\rho(d)d$ свіжонанесених на чисте поліроване скло (крива 1) та скло, покрите підшаром германію товщиною 5 нм (крива 2). На графіках суцільними лініями показані найближчі до експериментальних даних теоретичні криві, побудовані на основі виразу (2) з відповідним підбором параметрів ρ_∞ і h . Нахил лінійної ділянки при $d > 15$ нм чисельно дорівнює ρ_∞ . Підганяльні параметри виявились такими: $\rho_\infty = 10,6 \cdot 10^8$ Ом·м, $h = 6,5$ нм для плівок, нанесених на чисту поверхню полірованого скла, та $\rho_\infty = 26,5 \cdot 10^8$ Ом·м, $h = 3,3$ нм для плівок, нанесених на поверхню підшару германію товщиною 5 нм.

Зауважимо, що якісно подібні результати отримано для всіх досліджуваних розмірних залежностей опору свіжонанесених та тер-

мостабілізованих плівок, осаджених на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшарами германію різної товщини. На основі сказаного вище та результатів структурних досліджень плівок, нанесених на скло або підшар германію [3], можна зробити висновок, що використана в роботі методика напорошення плівок забезпечує виготовлення об'єктів кожної серії із структурою (параметри кристалічної ґратниці, середні лінійні розміри кристалітів у площині, паралельній підкладці), яка залишається незмінною в процесі росту плівки і збільшення її товщини. Придатність виразу теорії Намба для кількісного опису електропровідності плівок також підтверджує отриманий експериментальний факт (на рис. 3 в області товщин $d > 15$ нм хід розмірних залежностей питомого опору повністю співпадає з апроксимацією моделю Намба в одному і другому випадку, а в області $d < 15$ нм можна спостерігати відхилення теоретичної кривої від експериментальних даних).

Оцінку впливу зерномежового розсіювання носіїв струму на перенесення заряду в плівках можна здійснити з використанням відомого виразу теорії Тельє–Тоссе–Пішар [3]:

$$\rho_{\infty}/\rho_0 = 1 + 3\lambda_0(1-t)/D(1+t), \quad (3)$$

в якому ρ_0 — питомий опір масивного зразка металу (монокристал); λ_0 — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в цьому зразку; t — ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму. У [3] було показано, що в межах зміни середніх лінійних розмірів кристалітів для відпалених плівок, нанесених на скло і підшари германію різної товщи-

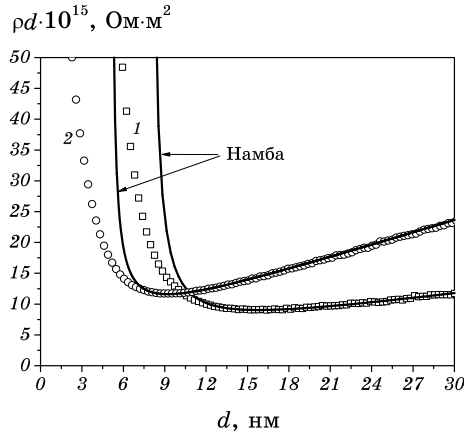


Рис. 3. Залежності $\rho(d)d = f(d)$ свіжонанесених плівок міді осаджених на скляну підкладку (крива 1) та підкладку попередньо покриту підшаром германію 5 нм (крива 2) ($T_{\text{вим}} = T_{\text{нап}} = 78$ К). Точки — експериментальні дані, суцільні криві побудовані на основі теоретичного виразу моделю Намба.

ни, значення $t = 0,71$. На основі цих даних можна здійснити оцінку величин D і для свіжонанесених плівок, вважаючи, що зерномежове розсіяння є основним механізмом релаксації носіїв струму в об'ємі плівки.

На рисунку 4 наведено зміни основних величин, що впливають на перенесення заряду в свіжонанесених плівках міді при використанні підшарів германію різної товщини, а на рис. 5 показано аналогічні зміни цих величин для плівок міді, термостабілізованих при $T = 370$ К. Зауважимо, що величини D для відпалених плівок отримано за результатами безпосередніх електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень, а для свіжонанесених плівок величина D розрахована за допомогою виразу (3). Величина h , розрахована для термостабілізова-

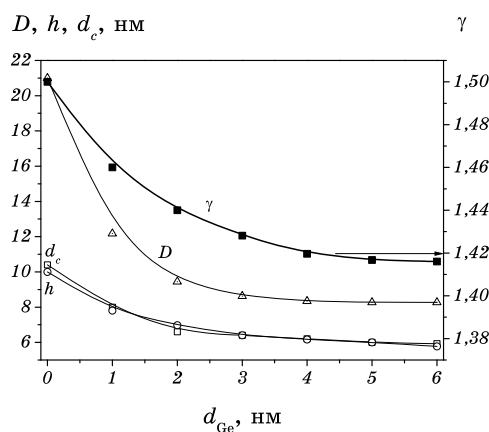


Рис. 4. Розмірні залежності параметрів D , h , d_c , γ від товщини підшару германію. Відпалені плівки міді. Виміри проведені при $T = 293$ К.

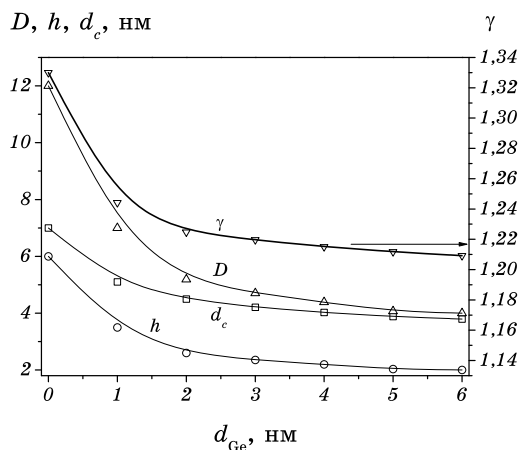


Рис. 5. Розмірні залежності параметрів D , h , d_c , γ від товщини підшару германію. Свіжонанесені (quench condensed) плівки міді; $T = 78$ К.

них плівок, добре узгоджується з результатами проведених нами досліджень плівок з використанням СТМ та АСМ [3, 4] та в роботі [5].

З даних, наведених на рис. 4 і рис. 5, можна зробити ряд цікавих висновків про існування взаємозв'язку в змінах параметрів D , h , d_c і γ , обумовлених впливом особливостей будови плівок, нанесених на скло та підшари германію різної товщини. Очевидним є те, що середня амплітуда макроскопічних поверхневих неоднорідностей h та товщина плівки d_c , що відповідає появі першого каналу металевої провідності, за своєю величиною близькі до половини середніх лінійних розмірів кристалітів D у площині, паралельній підкладці. Одержаний результат більш детально буде розглянутий в нашій наступній роботі. Проте з наших експериментальних досліджень було встановлено, що при зменшенні середніх лінійних розмірів кристалітів D в плівці металу, провідність у ній виникає при менших товщинах, в порівнянні з аналогічною плівкою з більшими середніми лінійними розмірами кристалітів. Підшари германію сприяють формуванню плівки з меншими розмірами кристалітів, що обумовлено зменшенням процесу коалесценції зародків конденсату на поверхні підкладки. Тому вплив підкладки на формування є більшим в порівнянні з вкладом об'ємної взаємодії у зародку кристалізації. В результаті говорять про $2D$ -перколяцію (аналогія змочування рідиною поверхні ($2D$) та незмочування ($3D$)). На механізм перколяції вказують також зміни показника степеня γ , однак вони достатньо малі (менші за 10%).

4. ВИСНОВКИ

Показано, що наявність на поверхні діелектричної підкладки підшару германію субатомної товщини знижує величину масової товщини плівки металу, що відповідає порогу протікання струму (percolation threshold).

У свіжонанесених на чисте скло та на скло, покрите підшаром германію, існує $2D$ -ріст плівки міді, а у термостабілізованих при 370 К плівках міді переважає $3D$ -механізм перколяції.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman, and F. Hegmann, *Phys. Rev. B*, **76**: 125408(1-9) (2007).
2. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B*, **167**: 185 (1990).
3. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
4. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6**, вип. 1: 17 (2008).
5. H.-D. Liu, Y.-P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka, and G.-C. Wang, *Thin Solid Films*, **384**: 151 (2001).