

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.55.J-, 72.10.Fk, 73.23.Ad, 73.25.+i, 73.50.Bk, 73.63.Bd

Формування металевого характеру електропровідності у вакуумних конденсатах міді, нанесених на поверхню підшару кремнію субатомової товщини

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

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

В умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів $P \leq 10^{-7}$ Па) досліджено вплив морфології плівок міді, нанесених на поверхню скла, покрити підшаром кремнію масовою товщиною $d_{\text{Si}} \leq 5$ нм, на особливості розмірних залежностей електропровідності плівок. Результати експерименту кількісно описано з використанням сучасних квазикласичних та квантової теоретичних моделей явищ перенесення заряду в зразках обмежених розмірів. Встановлено наявність кореляції між особливостями будови плівок і перколяційними процесами у виникненні електропровідності плівок.

The influence of surface morphology of thin copper films deposited under high-vacuum condition on silicon underlayers on transport phenomenon is investigated. Experimental data of size dependences of electron transport in copper films are quantitatively explained within the scope of the contemporary theories of size effects in restricted systems. The correlation between features of thin-film structure and percolation processes in electron transport is revealed.

В условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P \leq 10^{-7}$ Па) исследовано влияние морфологии плёнок меди, сформированных на поверхности стекла, предварительно покрытой подслоем кремния массовой толщиной $d_{\text{Si}} \leq 5$ нм, на характеристики размерных зависимостей электропроводности плёнок. Результаты эксперимента количественно описаны с помощью современных квазиклассических и квантовой теоретических моделей явлений переноса заряда в образцах ограниченных размеров. Обнаружено наличие корреляции между особенностями строе-

ння плёнок и перколяционными процессами появления электропроводности плёнок.

Ключові слова: ультратонкі металеві плівки, поверхнєве розсіяння, зерномежове розсіяння, напівпровідникові підшари, субатомова товщина, електропровідність, термоелектрорушійна сила.

(Отримано 30 квітня 2013 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сучасної мікро- та наноелектроніки вимагає створення методик приготування ультратонких плівок з наперед заданими стабільними структурою та електронними властивостями. Подальша мікромініатюризація елементів мікросхем можлива у випадку використання об'єктів з лінійними розмірами в декілька нанометрів. Саме тому формування та дослідження фізичних властивостей ультратонких плівок товщиною в декілька атомових шарів є цікавим як з точки зору можливого подальшого практичного використання, так і у зв'язку з можливістю одержання інформації про фундаментальні властивості речовини в зразках малих розмірів.

Ріст металевої плівки на поверхні діелектричної підкладки розпочинається з утворення електрично непов'язаних між собою зародків кристалізації, перенесення електричного заряду між якими здійснюється за рахунок різних активаційних механізмів. Металевий характер провідності в плівці виникає при певних критичних товщинах, величина яких залежить від матеріалів плівки та підкладки і особливостей методик препарування плівки. Поблизу згаданих товщин існує певна суперпозиція активаційних та омічних механізмів перенесення заряду.

Процеси перенесення заряду в ділянці переходу від активаційних до суто металевих механізмів перенесення заряду (поріг протікання — percolation threshold) на даний час недостатньо вивчені, а тому інтерес до дослідження ультратонких плівок невідповідний.

Формування суцільних металевих плівок на діелектричних підкладках суттєво ускладнюється явищем коагуляції зародків кристалізації металу, оскільки взаємодія між атомами металу звичайно переважає сили змочування, що існують між атомами (чи молекулами) підкладки та атомами металу. У 90-ті роки минулого століття було запропоновано використати попереднє нанесення на діелектричне підложжя підшарів субатомової товщини поверхнево-активних речовин, які б послаблювали явище коагуляції зародків кристалізації металу [1]. У наших попередніх роботах [2] достатньо широко розглядалася проблема використання підшарів германію, кремнію та сурми при формуванні плівок благородних металів із

заданою морфологією. Було показано, що при використанні конкретної методики термічного осадження металу на поверхню діелектрика, зміною лінійних розмірів кристалітів у плівці можна керувати з допомогою зміни маси попередньо конденсованої поверхнево-активної речовини.

В даній роботі наведено результати дослідження явищ, пов'язаних з виникненням електропровідності в плівках міді, нанесених на чисту поверхню скла та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром кремнію різних товщин.

Для кількісного трактування експериментальних розмірних залежностей електропровідності плівок міді використано вирази, одержані в квазикласичних теоріях Віссмана [3] та полікристалічного шару неоднорідної товщини [4] і однієї з теорій квантового перенесення заряду [5].

2. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Препарування та дослідження електропровідності плівок проводили в евакуйованих скляних приладах в умовах надвисокого вакууму при тиску залишкових газів, не вищому за 10^{-7} Па. Досліджено плівки, нанесені шляхом конденсації пари термічно випаровуваного металу на охолоджені до 78 К підложжя і пізніше термостабілізовані прогрівом протягом однієї години за температури 295 К. Виміри електропровідності термостабілізованих плівок проводили при $T = 78$ К двозондовою методою за допомогою приладу В7-34А. Оцінку масової товщини плівок проводили за зсувом резонансної частоти п'езокварцового вібратора, розміщеного в потоці пари випаровуваного металу, з чутливістю, не гіршою за 0,2–0,5 нм. Підшар кремнію відповідної масової товщини наносили на поліровану отоплене скляне підложжя безпосередньо перед конденсацією пари металу. Більш детально особливості методики експерименту описано в [2].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Про розмірні залежності питомого опору ρ плівок міді, нанесених на поверхню отопленого полірованого скла та поверхню підшарів кремнію різних товщин, можна судити з даних, показаних на рис. 1. З рисунка видно, що електропровідність в плівках міді, нанесених на підшар кремнію, виникає при товщина, менших, аніж у плівках, нанесених на чисту поверхню скла.

При збільшенні товщини плівок питомий опір плівок, нанесених на поверхню скла, стає меншим за опір плівок, нанесених на поверхню підшарів кремнію. Такий характер залежностей питомого опо-

ру очевидний, якщо для пояснення використати результати дослідження структури плівок [2]. Електронно-мікроскопічне та електрографічне дослідження структури плівок на просвіт показало, що плівки міді, сформовані за згаданою вище технологією при товщинах $d > 10$ нм, є однорідними суцільними полікристалічними шарами металу середні лінійні розміри кристалітів D в них не залежать від товщини плівки металу, принаймні, до товщини $d = 70$ нм. Вплив підшару кремнію призводить до зменшення D . Зокрема, для плівок, нанесених на чисту поверхню скла $D = 22$ нм, а у плівках, нанесених на поверхню підшарів кремнію масовою товщиною 0,5 нм та 3 нм D відповідно, дорівнює 16 нм та 11 нм.

Квазикласичні теоретичні моделі полікристалічного шару неоднорідної товщини [4] та Віссмана [3] дозволяють описати розмірні залежності питомого опору плівок металу в достатньо широкому інтервалі товщин (від плівок великих товщин d , коли плівка може вважатися пласкопаралельним шаром з поверхневими неоднорідностями атомової величини, до достатньо малих товщин, при яких середня товщина шару d сумірна з поверхневими макроскопічними неоднорідностями, амплітуда яких — h). Згадані теорії побудовані для суцільних плівок, а тому в діапазоні малих товщин важливою є інформація про особливості морфології плівок, зокрема, чи плівка з достатнім ступенем наближення може вважатись нерозривною.

Про ступінь електричної нерозривності плівки можна судити на основі аналізу розмірної залежності опору плівки з допомогою теорії перколяційних явищ. Відомо, що під порогом протікання струму в плівці розуміють мінімальну товщину плівки d_c , при якій виникає перший канал провідності металевого типу. При товщинах вищих d_c по мірі зростання d росте відносний внесок омичної провідності в сумарне перенесення заряду в плівці. Одним з проявів переходу до металевого характеру електропровідності є перехід від негативного до позитивного знаку температурного коефіцієнта опору. Такий перехід реально має місце при товщинах дещо вищих за d_c . Згідно з перколяційною теорією [6, 7] в околі переходу від острівцевої до електричносуцільної плівки залежність опору R плівки від товщини можна виразити у вигляді деякої універсальної функції товщини:

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

Даний вираз одержано на основі припущення $(d - d_c) \sim (x - x_c)$, де x — параметр, який характеризує ступінь заповнювання підложжя металом; x_c — параметр перколяції, який відповідає ступеню заповнювання поверхні підложжя, при якому острівці (кристаліти) формують перший канал провідності. Очевидно, що x_c залежить від форми та розмірів кристалітів, а показник степеня γ залежить від

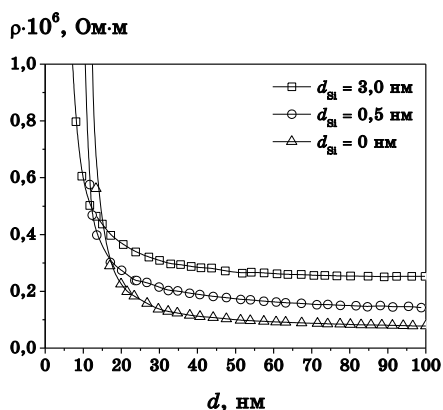


Рис. 1. Розмірні залежності питомого опору відпалених плівок міді, осаджених на чисту поверхню скла та поверхню, попередньо покриту шарами кремнію різної товщини (0,5 нм та 3 нм) за температури $T = 78 \text{ К}$.

механізму формування та росту плівки.

Здійснимо аналіз наведених на рис. 1 даних за допомогою перколяційної моделі. Графік експериментальної розмірної залежності опору плівок R можна представити у вигляді лінійної залежності у подвійному логарифмічному масштабі. У результаті одержуємо лінійні відрізки, показані на рис. 2.

З даних, показаних на рис. 2, можна бачити, що порогом протікання струму в плівках міді, нанесених на чисту поверхню скла

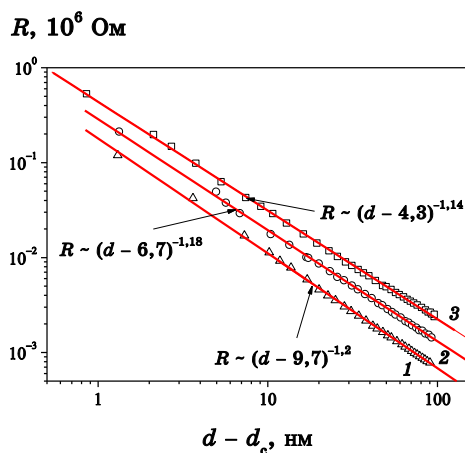


Рис. 2. Залежності опору плівок міді, нанесених на поверхню скла (1) та поверхню, покриту підшарами кремнію масовою товщиною 0,5 нм (2) та 3,0 нм (3), при $T = 78 \text{ К}$ від товщини. Точки — експериментальні дані, прямі — лінійна апроксимація.

$d_c = 9,7$ нм, а для плівок, нанесених на поверхню підшарів кремнію з масовими товщинами 0,5 нм та 3 нм, ця величина відповідно рівна 6,7 нм та 4,3 нм. Наведені дані показують, що при використанні описаної вище методики препарування плівок має місце двовимірний ріст плівки (2D-перколяція), оскільки згідно [7] при двовимірному рості величина показника степеня повинна бути в межах від -1 до $-1,5$. У [7] також стверджується, що при 2D-перколяції перший канал металевої провідності виникає при ступені заповнення поверхні металом $x_c \geq 0,3$. Одержані величини d_c достатньо очікувані, оскільки перехід до позитивних значень температурного коефіцієнта опору в плівках міді, нанесених на скло та підшари кремнію різної товщини, має місце при товщинах, на 1–2 нм більших за знайдені d_c .

Проаналізуємо можливість використання теоретичних моделей [3] і [4] для кількісного опису одержаних експериментальних даних.

В рамках наближення ефективної довжини вільного пробігу теорія [4] описує розмірну залежність питомого опору металевої плівки таким виразом:

$$\rho(d) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)\sqrt{1-\left(\frac{h}{d}\right)^2}} \left[1 + \frac{3\lambda_0 f(\alpha)(1-p)}{8d\left(1-\left(\frac{h}{d}\right)^2\right)} \right]. \quad (2)$$

Тут ρ_0 і λ_0 — характеристики масивного монокристалу: питомий опір і середня довжина вільного пробігу носіїв струму, p — коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання носіїв струму зовнішніми поверхнями плівки ($0 \leq p \leq 1$), $f(\alpha) = 1 - 3\alpha/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + \alpha^{-1})$ — зерномежова функція, у якій $\alpha = (\lambda_0/D)(r/(1-r))$, де D — середній лінійний розмір кристалітів, r — параметр розсіювальної здатності меж кристалітів, що характеризує ймовірність розсіяння носіїв струму при тунелюванні з однієї гранулі в іншу. В тому випадку, коли середні лінійні розміри кристалітів у плівках різної товщини однакові ($D = \text{const}$), вираз (1) перетворюється у вираз теорії Намба [8]:

$$\rho(d) = \frac{\rho_0}{\sqrt{1-\left(\frac{h}{d}\right)^2}} \left[1 + \frac{3\lambda(1-p)}{8d\left(1-\left(\frac{h}{d}\right)^2\right)} \right]. \quad (3)$$

В цьому виразі $\rho_\infty = \rho_0/f(\alpha)$ — питомий опір плівки безмежної тов-

щини, структура якої ідентична структурі плівки довільної середньої товщини d . Також вважаємо, що поверхнєве розсіяння носіїв струму — повністю дифузне: $p = 0$. Тому $\lambda = \lambda_0 f(\alpha)$ — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в масивному зразку, розміри кристалітів в якому такі ж як і розміри кристалітів у плівці. Відмінність ρ_∞ від величини ρ_0 — питомого опору масивного металу обумовлена внеском зерномежового розсіяння носіїв струму.

Вплив поверхнєвого розсіяння на сумарний час релаксації носіїв струму в плівці зручно характеризувати величиною σ_{res} — залишкова провідність: $\sigma_{\text{res}} = 1/\{\rho(d) - \rho_\infty\}$. Зауважимо, що залежність σ_{res} від товщини плівки d на графіках, побудованих в логарифмічному масштабі, є лінійною за умови, що розміри кристалітів не залежать від d . У області малих товщин вплив макроскопічних поверхнєвих неоднорідностей стає суттєвим, а тому ступінь узгодження теоретичної розмірної залежності з експериментальними залежить від того, наскільки вдало теоретична модель відтворює реальні особливості шерсткості поверхні.

Теорія Віссмана [3] побудована на основі моделі плівки моноблочної по товщині (аналог моделі Майадаса–Шацкеса [8]) з макроскопічними неоднорідностями по товщині плівки. Максимальна амплітуда поверхнєвих неоднорідностей H . При цьому вважається, що амплітудні величини виступів і впадин вздовж плівки розподілені величиною за Гауссовим розподілом. В рамках підходу подібного до моделі полікристалічного шару неоднорідної товщини теорія Віссмана описує розмірну залежність питомого опору плівки наближеним виразом:

$$\rho(d, \lambda, H) = \rho_\infty + \frac{3}{8} \frac{\lambda}{d} \rho_\infty + \frac{3}{8} \frac{\lambda}{d} \rho_\infty \left(\frac{H}{d} \right)^2. \quad (4)$$

Вираз (4) записано з врахуванням припущення, що поверхнєве відбивання носіїв струму повністю дифузне: $p = 0$. Тут ρ_∞ — питомий опір плівки металу безмежної товщини; H — максимальне відхилення товщини плівки металу від середнього значення товщини плівки металу. Зауважимо, що у випадку синусоїдального відхилення поверхнєвих неоднорідностей від середнього значення товщини плівки металу зв'язок між H та h запишемо: $h = H/\sqrt{2}$.

Для ілюстрації можливості використання виразів (3) і (4) для опису експериментальних даних на рис. 3 точками показані експериментальні дані для σ_{res} плівок міді, сформованих на поверхні підшару кремнію масовою товщиною 3 нм. Суцільні криві побудовані на основі виразів (4) (крива 1) та (3) (крива 3); крива 2 — лінійна апроксимація розмірної експериментальної залежності σ_{res} . Як видно з рисунка в діапазоні товщин ($d > 10$ нм) залежність $\sigma_{\text{res}} = \sigma_{\text{res}}(d)$ лінійна з нахилом рівним одиниці. Така поведінка σ_{res} повністю пе-

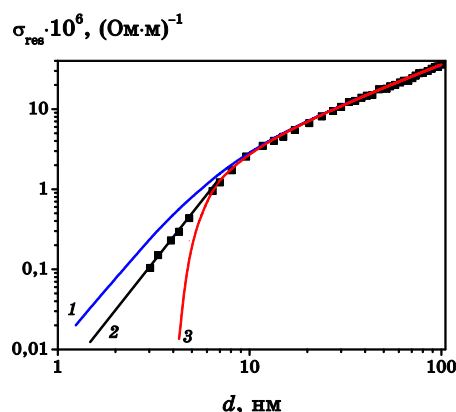


Рис. 3. Розмірні залежності залишкової провідності σ_{res} відпалених плівок міді, осаджених на поверхню скла, попередньо покриту підшаром кремнію масовою товщиною 3 нм. Температура вимірювання $T = 78$ К. Точки — експериментальні дані. Розрахункові криві: 1 — модель Віссмана; 2 — лінійна апроксимація; 3 — модель Намба.

редбачувана в рамках моделі класичного розмірного ефекту для зразків, розміри кристалітів в яких не залежать від товщини плівки. В ділянці малих товщин ($d < 10$ нм) порушення лінійності обумовлена впливом макроскопічних поверхневих неоднорідностей. Зокрема, згідно з виразом (3), найкращий збіг розрахункової кривої в моделі Намба з показаними на рис. 3 експериментальними даними має місце при $h = 5$ нм. Узгодження виразу (4) теорії Віссмана з експериментальною залежністю в цьому випадку суттєво гірше. Зауважимо, що узгодження експериментальних даних в діапазоні малих товщин з теоретичною залежністю Намба [9] може бути кращим, якщо врахувати можливе зменшення лінійних розмірів кристалітів при зменшенні товщини плівки при $d < 10$ нм.

Подібне узгодження теоретичної кривої Віссмана з експериментальними даними можливе при використанні більш точної в порівнянні з (4) теоретичної залежності, в якій були враховані члени вищого порядку малости $(H/d)^4$, які в цьому випадку реально не були малими.

Якісно подібні результати одержано при аналізі розмірної залежності σ_{res} плівок міді сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні підшарів кремнію інших масових товщин. Цікавим експериментальним фактом, виявленим в згаданих досліджах, є добре узгодження величини d_c (перколяційної товщини плівки) і величини h , розрахованої на основі виразу (3) та знайденої в результаті СТМ-дослідження поверхні плівок. У всіх цих досліджах згадані величини достатньо близькі між собою: $d_c \approx h$.

Лінійність залежності σ_{res} від товщини d , показана на рис. 3, в

діапазоні малих товщин достатньо добре описується виразом квантової теорії Фішмана і Цалецького [5]:

$$\sigma_{\text{res}} \propto d^2 \left\{ 1 - \frac{6}{(3n\pi^5)^{2/3}} \frac{1}{d} \right\}; \quad (5)$$

тут n — концентрація носіїв струму. Даний вираз можна трансформувати до вигляду:

$$\sigma_{\text{res}} \propto d^\alpha, \quad (6)$$

в якому показник степеня α змінюється від 2,1 (монокристал чистого металу) до 6 (для широкозонних напівпровідників); крива 2 на рис. 3 відповідає значенню $\alpha = 2$. Зауважимо, що одержані нами експериментальні дані достатньо добре узгоджуються з результатами досліджень, проведених в умовах надвисокого вакууму іншими дослідниками [9].

4. ВИСНОВКИ

З результатів дослідження електропровідності плівок міді, нанесених на поверхню підшару кремнію різної масової товщини, показано, що товщина плівок міді, яка відповідає порогу протікання електричного струму в плівках може бути скеровано змінена шляхом зміни товщини підшару кремнію.

Підтверджено придатність теорій полікристалічного шару неоднорідної товщини та Фішмана–Цалецького для кількісного опису змін провідності плівок при зміні товщини в межах наявності металевого характеру електропровідності плівок.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**: 85 (1996).
2. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
3. P. Wißmann and H.-U. Finzel, *Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 223* (2007), p. 128.
4. Z.V. Stasyuk, *Journ. Phys. Studies*, **3**, No. 1: 102 (1999).
5. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989).
6. M. Walther, D. Cooke, C. Sherston, M. Freeman, and F. Germann, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 12: 125408(8–17) (2007).
7. J. A. Lourens, S. Arajs, H. F. Helbig, El-Sayed A. Mehanna, and L. Cheriet, *Phys. Rev. B*, **37**, No. 10: 5423 (1988).
8. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 4: 521 (2001).
9. Y. Namba, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**: 1326 (1970).