

Р.І. Бігун, М.М. Козак, Б.Р. Пенюх, Я.А. Пастирський, О.Є. Кравченко

Структура та електропровідність ультратонких плівок металів

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

Подано результати дослідження структури та електричних властивостей ультратонких металевих плівок. Проаналізовано межі застосування основних моделей класичного та квантового переносу заряду в плівках металів у широкому діапазоні товщин (від 2 нм до 55 нм). Підтверджено доцільність застосування сурфактантних підшарів для запобігання коагуляції зародків конденсації металу на початкових стадіях росту плівок.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, класичний та внутрішній розмірний ефект, поверхнєве розсіювання носіїв струму, сурфактантні підшари.

Стаття поступила до редакції 29.10.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Розвиток сучасної електроніки неможливий без мікромініатюризації електронних систем з використанням нанотехнологій, зокрема без розробки методик формування стабільних покриттів субатомної товщини. Властивості ультратонких шарів можуть суттєво відрізнятися від властивостей відносно товстих шарів, які у даний час використовуються у мікроелектроніці. Ця відмінність перш за все зумовлена домінуючим впливом явищ на поверхні ультратонкої плівки на її будову та електричні властивості. У даній роботі проаналізовано результати деяких експериментальних робіт, виконаних нами за останні роки та обговорено сучасні модельні уявлення, використані для пояснення експериментальних даних. Експериментально досліджено електропровідність ультратонких (товщина шару 2 - 20 нм) електрично суцільних плівок міді, золота, срібла і паладію з позитивним температурним коефіцієнтом опору.

Приготування ультратонких електрично суцільних металевих плівок з металевим характером переносу заряду на поверхні діелектричних підкладок є достатньо складним технологічним завданням внаслідок коагуляції частинок металу при його конденсації на поверхні діелектрика. Через це існує деяка мінімальна товщина d_0 шару металу, при якій спостерігається протікання струму в плівці (percolation threshold). Величина d_0 визначається технологічними особливостями формування плівки (швидкість конденсації металу, температура підкладки при нанесенні шару, режими термообробки плівки після конденсації), а також

властивостями матеріалів конденсату і підкладки. Одним з ефективних методів зменшення d_0 виявилось використання попереднього нанесення на діелектричну підкладку сурфактантних підшарів поверхнєво активних речовин субатомної товщини, які перешкоджають коагуляції конденсатів металу. Використання згаданої методики забезпечило створення ультратонких провідних покриттів товщиною в декілька атомних шарів металу. Зокрема, в [1, 2] у плівках хрому товщиною 1 – 3 нм, нанесених на сурфактантний підшар германію, вивчали ефекти Холла та Зеебека. Електрично суцільні ультратонкі шари деяких металів було отримано завдяки застосуванню сурфактантних підшарів також в інших роботах [3, 4]. На даний час відома з літератури інформація про вплив сурфактантних шарів на структуру та електричні властивості дуже тонких металевих плівок недостатня для свідомого цілеспрямованого вибору матеріалів для таких підшарів та їхніх основних параметрів.

I. Методика експерименту

Експеримент проводили у відпаяних скляних приладах. Використано методики експерименту, особливості яких, в основному, описано в наших попередніх роботах [3 - 5]. Відзначимо, що при проведенні дослідів особлива увага зверталась на забезпечення належної чистоти експерименту. Тиск залишкових газів у відпаяних скляних приладах у процесі препарування та дослідження плівок не перевищував 10^{-7} Па. З метою запобігання газовиділенню з деталей пристрою в робочому

режимі у процесі відкачки експериментальний прилад знегажували нагріванням у печі при температурі 700 К протягом 30 - 40 годин, а металеві деталі (у першу чергу випаровувачі міді та сурми) нагрівали в робочих режимах протягом такого ж часу. Згадані нагрівання здійснювали по чергово циклами в 3 - 4 години, причому прогрів випаровувачів металу проводили при тисках газу в системі не вищих за 10^{-4} Па.

Плівки наносили на охолоджені до 78 К підкладки шляхом конденсації пари термічно випаровуваного металу. Для проведення структурних досліджень на поверхню скла безпосередньо перед нанесенням металу наносили шар хлористого натрію.

З метою запобігання утворення кристалічних зростків значної величини плівки конденсували з швидкістю не вищою від (0,01 - 0,02) нм/с. Підшар сурми наносили на підкладку безпосередньо перед нанесенням плівки міді. Опір підшару сурми перевищував 10^8 Ом.

Масову товщину плівок оцінювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового вібратора, який знаходився на шляху потоку пари випаровуваного металу, з чутливістю не гіршою від 0,2 нм. Структуру плівок досліджували з використанням просвічуючих електронної мікроскопії та електронографії в електронному мікроскопі УЕМВ-100.

Досліджували структуру і електропровідність плівок міді, термостабілізованих шляхом низькотемпературного відпалу протягом 1 години при 370 К. Вимірювання опору плівок здійснювали з допомогою електронного омметра Щ 301-1 з подальшою реєстрацією сигналу комп'ютером.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Спробу частково в'янути деякі аспекти, пов'язані з використанням сурфактантних підшарів, зроблено у наших роботах [5 - 10]. Експеримент проведено в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів $p < 10^{-7}$ Па) у відпаяних скляних приладах. Металеві плівки наносили шляхом конденсації пари термічно випаровуваного металу на охолоджені до 78 К добре знегажені чисті скляні підкладки або скляні підкладки, попередньо покриті сурфактантним підшаром заданої товщини. Сурфактантний підшар наносили на поверхню скла безпосередньо перед приготуванням металевих плівок. Досліджували свіжнанесені плівки та плівки, термостабілізовані низькотемпературним відпалом у вакуумі (температура відпалу $T \leq 373$ К). Особливості методики препарування та дослідження плівок описані в [4, 7].

Електропровідність у плівках металів, нанесених на сурфактантний підшар, спостерігається при товщинах, значно менших, ніж це має місце у плівках, нанесених в ідентичних умовах на оплавлене поліроване скло. Сказане ілюструє рис. 1, на якому наведено залежності від товщини d питомого

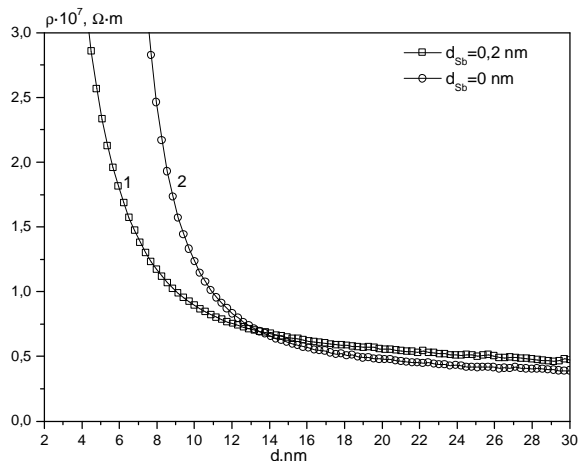


Рис. 1. Розмірні залежності питомого опору свіжо нанесених плівок міді осаджених на чисту скляну підкладку та підкладку попередньо покриту підшаром сурми 0,2 нм при температурі зрідженого азоту. Вимір проведено при $T = 78$ К.

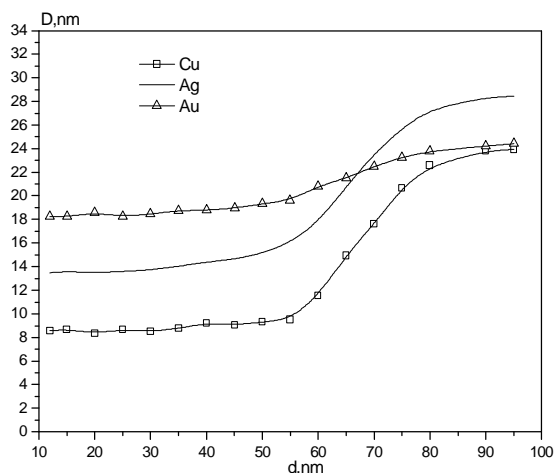


Рис. 2. Залежності середнього лінійного розміру кристалітів D в плівках міді, срібла та золота від товщини плівки. Плівки осаджено на скляну підкладку попередньо покриту підшаром германію товщиною $d_{Ge} = 2$ нм.

електричного опору ρ свіжнанесених на підшар сурми масовою товщиною $d_c = 0,2$ нм (крива 1) та чисту поверхню скла (крива 2) плівок міді. Зауважимо, що отримані залежності характеризують електрично суцільні плівки, оскільки в діапазоні температур від 78 К (температура зрідженого азоту) до 90 К (температура зрідженого кисню) температурний коефіцієнт опору плівок $\beta > 0$.

При низькотемпературному відпалі плівок спочатку спостерігаються необоротні зміни електричного опору (а відповідно, і структури). Електронномікроскопічне та електронографічне дослідження структури показали, що середні розміри кристалітів залежать від товщини підшару сурфактанта, і в діапазоні товщин плівок металів 10 - 55 нм практично не залежать від товщини. Сказане можна ілюструвати даними, наведеними на рис. 2,

на якому показано залежності розмірів кристалітів D від товщини плівок металів d , нанесених на підшар германію товщиною 2 нм.

Експериментально досліджені розмірні залежності питомого опору свіжнанесених і відпалених плівок достатньо добре описуються сучасними теоріями переносу заряду в металевих зразках обмежених розмірів. Зокрема, в діапазоні великих товщин ($d > 15$ нм) згадані залежності описуються в рамках моделі Фукса-Зондгеймера [11] (невідпалені плівки) та Тельє-Госе-Пішара [12] (відпалені дрібнокристалічні плівки). Для досліджених плівок товщиною $15 \text{ нм} \leq d \leq 55 \text{ нм}$ є коректним використання поняття питомого опору плівки безмежної товщини ρ_∞ , структура якої аналогічна структурі досліджуваної плівки, бо розмір зерна в плівках не залежить від d . При такому підході внесок поверхневого розсіювання носіїв струму в сумарний питомий опір плівки $\rho(d)$ товщиною d можна врахувати за допомогою поняття залишкової провідності σ_{res} . Тут $\sigma_{\text{res}} = 1/\rho_{\text{res}} = 1/(\rho(d) - \rho_\infty)$. Величина σ_{res} лінійно зростає з ростом товщини плівки: $\sigma_{\text{res}} \sim d$. У плівках, товщина яких не перевищує 15 нм, спостерігається балістичне перенесення заряду, бо середня довжина вільного пробігу носіїв струму λ більша за товщину плівки d . При середніх товщинах $8 \text{ нм} \leq d \leq 15 \text{ нм}$ характер залежності $\rho(d)$ змінюється внаслідок впливу розсіювання носіїв струму макроскопічними неоднорідностями поверхні. У цьому випадку відповідні експериментальні залежності достатньо добре описуються з допомогою теорії Намба [13] та теорії полікристалічного шару неоднорідної товщини [14]. У плівках товщиною меншою за 8 нм характер залежності $\rho(d)$ знову змінюється, оскільки у цьому діапазоні товщин проявляється вплив квантування складової квазіімпульса електрона, перпендикулярної до поверхні плівки. Залежність залишкової провідності від товщини описується степеневу залежністю: $\sigma_{\text{res}} \sim d^\alpha$. Згідно з теорією квантового переносу заряду в плівках металів Фішмана і Цалецького [15], показник степеня α залежно від досліджуваного матеріалу може змінюватися у межах $2,1 \leq \alpha \leq 6$ (перехід від металу до високоомного напівпровідника).

На відміну від плівок напівметалів (Sb, Bi) на розмірних залежностях питомого опору металевих плівок відсутні осциляції. Це зумовлено тим, що довжина хвилі де Бройля електрона в металі сумірна періоду кристалічної ґратки, а тому неоднорідності поверхні атомного масштабу порушують формування відбитих когерентних електронних хвиль. Використання теорій квантового переносу в плівках металу коректне лише до товщин плівок, при яких рівень хімічного потенціалу залишається сталим. Розрахунок електронної структури вільної металеві плівки (Cu, Au), виконаний нами [16, 17] з використанням методів теорії функціоналу товщини показав, що величина енергії Фермі плівки залишається близької до величини притаманної масивному металові для товщин плівок, що перевищують 6–7 атомних шарів ($d > 2$ нм). Тому

використання теорії [15] для пояснення залежності $\sigma_{\text{res}}(d)$ плівок досліджуваних металів коректне. Сказане ілюструють результати дослідження електропровідності плівок паладію (рис. 3) та золота (рис. 4), нанесених на скло та сурфактантні підкладки.

Детальний аналіз результатів експериментальних досліджень металевих плівок, нанесених на сурфактантні підшари дозволяє зробити такі узагальнені висновки:

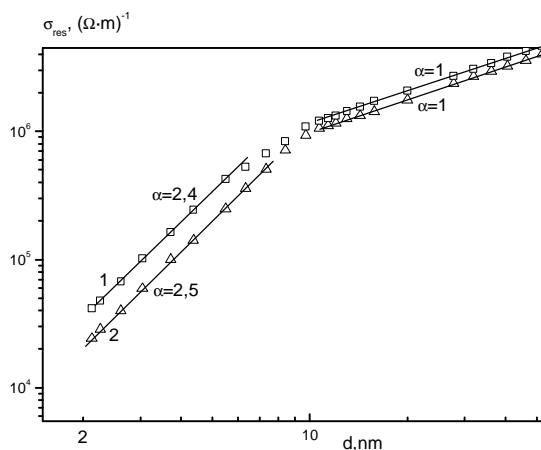


Рис. 3 Розмірні залежності питомої провідності $\sigma_{\text{res}} = \sigma_{\text{res}}(d)$ плівок паладію на сурфактантному підшарі Al масовою товщиною 0,3 нм (1) та чистому склі (2). Точки – експериментальні дані, відрізки прямих – лінійна апроксимація.

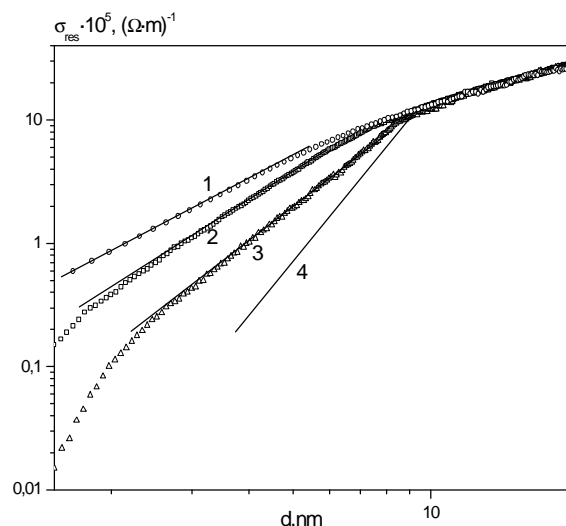


Рис. 4. Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{\text{res}} = \sigma_{\text{res}}(d)$ плівок золота. Точки – експериментальні дані, відрізки прямих – лінійна апроксимація. **1** – скло покрите підшаром Ge товщиною $d = 3$ нм, $h = 2,1$ нм, $\alpha = 2,1$; **2** – скло покрите підшаром Ge товщиною $d = 2$ нм, $h = 2,7$ нм, $\alpha = 2,4$; **3** – скло покрите підшаром Ge товщиною $d = 1$ нм, $h = 2,4$ нм, $\alpha = 2,5$; **4** – чиста підкладка, $\alpha = 3,0$.

Висновки

1. Використання підшарів матеріалів, що послаблюють коагуляцію матеріалів дозволяє отримувати ультратонкі електрично суцільні стабільні металеві плівки. Зміною товщини суфактантного підшару можна свідомо впливати на лінійні розміри кристалітів у сформованій плівці.
2. Розмірні залежності електропровідності ультратонких плівок металів достатньо добре описуються сучасними теоріями класичного і квантового розмірних ефектів.

Бігун Р.І. – асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Пенюх Б.Р. – доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Козак М.М. – н. с. кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Пастирський Я.А. – старший викладач кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Кравченко О.Є. – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки.

- [1] K. Schroder, Le. Zhang, W.-T. Ger. Absolute Seebeck Coefficients of Ultrathin Cr Films // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **181**, P. 421. (1994).
- [2] K. Schroder, Le Zhang. Unusual Low Resistivity of Sub-nm Thick Cr Overlayers on Ge Substrates // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **183**, pp. k5-k8 (1994).
- [3] T. Lewowski, P. Wiczorek. Surfactant Effect of Sb on the Growth of Ag Films on Sapphire Substrate // *Appl. Surf. Sci.*, **93**, pp. 85-87 (1996).
- [4] А. Бородчук, О. Дорош, З. Стасюк. Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді. // ВЛУ. Серія фізична, **33**, сс. 328-332 (2000).
- [5] Z. Stasyuk, M. Kozak, B. Penyukh, R. Bihun. The transiyion from quantume to classical electron transport in palladium films of nanometer thickness // *Journ. Phys. Studies*, **7**, pp. 207-208 (2003).
- [6] Р.І. Бігун, З.В. Стасюк. Перехід від квантового до класичного переносу заряду в тонких плівках міді // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6** (3), сс. 414–417 (2005).
- [7] З.В. Стасюк, Р.І. Бігун. Балістичний перенос заряду в ультратонких плівках міді // *Металофізика та новітні технології*, **29**(6), сс. 781-785 (2007).
- [8] Р. І Бігун., З.В. Стасюк. Перенесення заряду в ультратонких плівках золота // *Металофізика та новітні технології*, **30** (6), сс. 795-800 (2008).
- [9] Р.І. Бігун., З.В. Стасюк. Вплив сурфактантних підшарів германію на структуру та електропровідність тонких полікристалічних плівок міді нанометрової товщини // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6** (1), сс. 17-24 (2008).
- [10] Р.І. Бігун., З.В. Стасюк., А.В. Бородчук., Я.А. Пастирський. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu Au // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **7**(2), сс. 529-533 (2009).
- [11] З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (4), сс.521–541 (2001).
- [12] C.R. Tellier and A.J. Tosser, *Size Effects in Thin Films*. Amsterdam-Oxford-New-York: Elsevier Scientific Publ. Company, 1982.
- [13] Y. Namba. Resistivity and its temperature coefficient of thin metal films with rough surface // *Jap.J.Appl.Phys.* **9**, pp. 1326–1329 (1970).
- [14] Z.V. Stasyuk. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // *Journ. Phys. Studies*. **3**(1), pp. 102–106 (1999).
- [15] G. Fishman., D. Calecki. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: A limit law // *Phys. Rev.Lett.* **62**(11), pp. 1302–1305 (1989).
- [16] Р.І. Бігун., З.В. Стасюк. Електронна структура ультратонких плівок міді та золота // *Фізика та хімія твердого тіла*, **10** (2), сс. 295-298 (2009).
- [17] Р.І. Бігун., З.В. Стасюк. Межі застосовності теорій квантового переносу заряду в ультратонких плівках простих металів // *Фізика та хімія твердого тіла*, **10** (3), сс. 586-587 (2009).

R.I. Bihun, M.M. Kozak, B.R. Penyuk, Ya.A. Pastyrsky, O.Ye. Kravchenko

Structure and Electroconductivity of Ultrathin Metal Films

'Ivan Franko' Lviv National University 50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine

The experimental results of structure and electroconductivity of ultrathin metal films were lead. The main models of classical and quantum electron transport in metal films in a wide range of film thickness (2 nm – 55 nm) were analyzed. The application of predeposited subatom surfactant layer on surface substrate preserve coagulation process in thin metal films were confirmed.