

УДК 539.2+537.2

З.В. Стасюк, М.М. Козак, Б.Р. Пенюх, Р.І. Бігун
Вплив алюмінієвих та германієвих субатомних сурфактантних шарів на перенос заряду в тонких паладієвих плівках

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Драгоманова 50, м. Львів, 79005, Україна;
E-mail: stasyuk@wups.lviv.ua*

Вивчено електричні властивості плівок паладію нанометрової товщини нанесених на поверхню полірованого скла. Показано, що субатомні шари алюмінію чи германію (масова товщина менша за 1 нм) прискорюють металізацію плівки паладію. Результати експерименту пояснено з допомогою уявлень теорії класичного та квантового розмірних ефектів.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, класичний і квантовий розмірний ефект, поверхнєве розсіяння носіїв струму.

Стаття поступила до редакції 7.08.2002; прийнята до друку 26.09.2002

Проблема утворення острівців в початковій стадії росту плівок металів на діелектричних підкладках добре відома і неодноразово обговорювалась в наукових статтях та монографіях (наприклад, [1]). Струм провідності в дуже тонких шарах металів з'являється при товщинах шару вищих за якесь критичне значення (поріг протікання). Величина згаданої критичної товщини $d_{\text{крит}}$ для даного матеріалу залежить від технологічних особливостей зародження і росту плівок. Зокрема, збільшення швидкості росту та підвищення температури підкладки при конденсації шару призводить до збільшення $d_{\text{крит}}$. З досліджень минулих років відомо, що в разі конденсації металу на діелектричну підкладку помітний перенос заряду в тонких шарах відносно тугоплавких металів можливий при товщинах не менших за 5-6 нм, а в шарах срібла при товщинах 20-45 нм [2]. Потреби розвитку сучасної мікроелектроніки вимагають створення суцільних електропровідних шарів якнайменшої товщини. Тому пошук методів формування провідних плівок товщиною в декілька нанометрів є актуальною технологічною проблемою цікавою не лише з практичної точки зору, але й для створення можливостей вивчення фундаментальних властивостей поверхні твердих тіл.

Послабити процес утворення острівців можна шляхом попереднього нанесення на діелектричну підкладку сурфактантних шарів субатомної товщини. Субатомні плівки поверхнево активних матеріалів, зокрема Sb, As, Pb, Ge, змінюють умови росту в гетероепітаксціальних системах від острівцевих до суцільних плівок. В [3] помітна електропровідність плівок хрому товщиною в 1 нм спостерігалась при нанесенні на скляну підкладку підшару германію товщи-

ною 2-4 нм. Для плівок срібла, нанесених при кімнатній температурі на сапфірову підкладку покрити шаром сурми товщиною 1,2 нм, поріг протікання струму одержувався при $d_{\text{Ag}} = 10$ нм [2], в той час як для плівок срібла, нанесених в ідентичних умовах на чисту сапфірову підкладку, аналогічні величини струму спостерігались при $d_{\text{Ag}} = 45$ нм. Вплив підшару сурми на перенос заряду в плівках міді і срібла, нанесених на охолоджену до 78 К скляну підкладку вивчено в [4]. Показано, що сурфактантний шар сурми товщиною $d_{\text{Sb}} = 1,5$ нм знижує товщину, при якій проявляється провідність свіжонанесених плівок міді до масової товщини $d_{\text{Cu}} = 1-2$ нм. В той же час аналогічна провідність плівок Cu, нанесених на чисте скло, існує в плівках товщиною 6-7 нм. Якісно подібний результат отримано і для плівок срібла, нанесених відповідно на підшар сурми та чисте скло.

Сукупність відомих на даний час експериментальних даних про вплив сурфактантних покриттів на формування плівок металів недостатня для обґрунтування чітких критеріїв активного покриття, способу його нанесення та його товщини, необхідних для створення найкращих умов виготовлення провідних шарів із заданими будовою та фізичними властивостями.

В даній роботі досліджено особливості появи металеві провідності в плівках паладію, нанесених на оплавлене поліроване скло, та вплив на них субатомних сурфактантних шарів германію і алюмінію. Експеримент проведено в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів не перевищував 10^{-7} Па) у відпаяних скляних приладах. Для нанесення плівок використовували термічне випаровування матеріалів.

В процесі відкачки приладу скляні деталі знегажувались прогрівом в печі при температурі 700 К протягом 30-40 годин, а металеві деталі тренували в робочих режимах протягом такого ж часу. Режими

відпаленої плівки, нанесеної на поліроване скло відповідає товщині в 2-3 нм, то при використанні сурфактантних підкладок цей поріг може бути знижений до 0,5-0,7 нм.

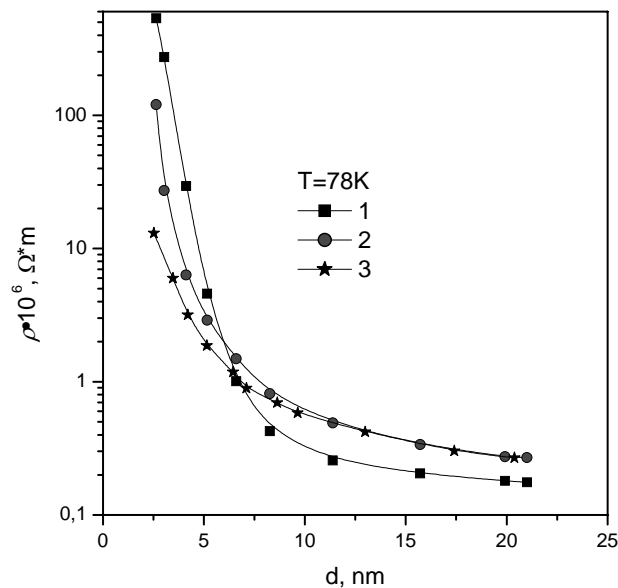


Рис. 1. Розмірні залежності питомого опору відпалених плівок паладію при $T = 78$ К. 1 – плівки нанесені на поліроване скло, 2 – плівки нанесені на підшар Ge товщиною $d_{Ge} = 0,8$ нм, 3 – плівки нанесені на підшар Al товщиною $d_{Al} = 0,3$ нм.

прогріву скла та металевих деталей чергувались циклами в 3-4 години. Масову товщину плівок оцінювали по зсуву резонансної частоти п'езокварцового вібратора з чутливістю не гіршою за 0,2 нм. Опір плівок вимірювали з використанням двозондової методики цифровим омметром і фіксували з допомогою комп'ютера. Для запобігання появи кристалічних зростків значної величини плівки конденсували на охолоджені до 78 К підкладки з швидкістю конденсації паладію не вищою за 0,01-0,02 нм/с. Підшар сурфактанта наносили безпосередньо перед напыленням плівки паладію. Досліджувались як свіжнанесені плівки паладію, так і плівки відпалені при 370 К протягом однієї години. Опір плівки сурфактанта завжди перевищував 10^8 Ом.

Дослідження структури відпалених плівок, виконане з допомогою скануючої туннельної мікроскопії показало, що відпалені плівки товщиною $d > 5-6$ нм являють собою однорідні дрібнокристалічні шари з середніми лінійними розмірами кристалітів в площині, паралельній підкладці незалежними від товщини шару і рівними $D = 8-10$ нм. Середня амплітуда поверхневих неоднорідностей плівок h , визначена з допомогою СТМ виявилась рівною 2 нм.

На рис. 1 показані залежності від товщини плівки питомого опору плівок паладію, нанесених на підкладку при $T = 78$ К і відпалених протягом однієї години при $T = 370$ К. Як видно з рис. 1, сурфактантні субатомні шари приводять до зменшення товщини плівки паладію, що відповідає порогу протікання струму. Зокрема, якщо поріг протікання струму для

Пояснення отриманих експериментальних розмірних залежностей питомого опору плівок може бути здійснено з використанням модельних уявлень про квантовий та класичний перенос заряду в зразках обмежених розмірів. Згідно з класичною теорією переносу заряду в тонких металевих плівках залишковий питомий опір ρ_r , обумовлений поверхневим розсіюванням, пропорційний до оберненої товщини плівки [5]:

$$\rho_r = \rho(d) - \rho_\infty = \frac{3\rho_\infty \lambda (1-p)}{8d} \sim \frac{1}{d}, \quad (1)$$

де $\rho(d)$ – питомий опір плівки товщиною d , ρ_∞ – питомий опір нескінченно товстої плівки ($d \rightarrow \infty$), що має таку ж структуру, як плівка товщиною d , λ – середня довжина вільного пробігу носіїв струму в зразку даної будови, p – коефіцієнт дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв струму ($0 \leq p \leq 1$). Експериментальні критерії меж застосування цієї теорії є $d \geq (0,1-0,2)\lambda$ [6].

З іншого боку, умова спостереження квантового режиму електронного переносу в перетворенні до одиниць вимірювання довжини, може бути виражена як $d < \tau\lambda$, з $\lambda = \tau v_F$, де v_F – ферміївська швидкість електрона, τ – час релаксації електрона обумовлений розсіюванням [7].

З точки зору квантової теорії [8] електронного переносу в тонких металевих плівках, залишковий опір плівки ρ_r пропорційний до $d^{-\alpha}$:

$$\rho_r = \rho(d) - \rho_\infty \sim d^{-\alpha} \quad (2)$$

де $2,1 \leq \alpha \leq 6$. Квантові теорії електронного переносу крім того передбачають наявність осциляцій

наявності чи відсутності осциляцій $\rho(d)$ може бути також викликана особливостями

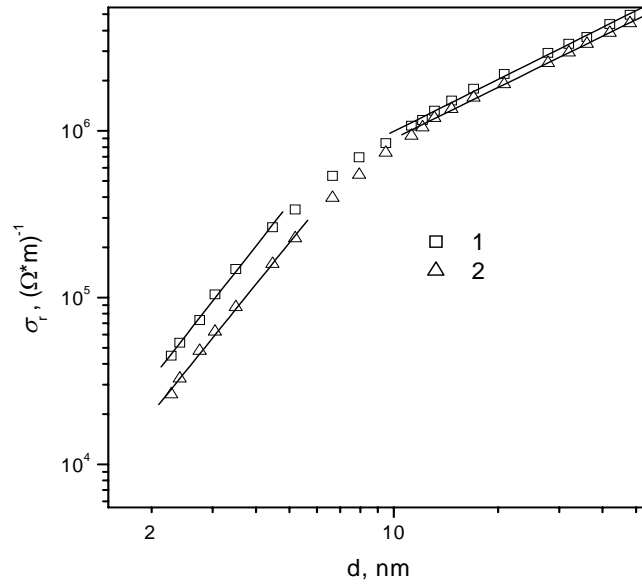


Рис. 2. Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_r = 1/\rho_r$ свіжонанесених плівок при $T = 78\text{ K}$. Точки – експериментальні дані, відрізки прямих – лінійна апроксимація. 1 – плівка нанесена на підшар Al товщиною $d_{Al} = 0,3\text{ nm}$. 2 – плівка нанесена на поліроване скло.

$\rho(d)$ з періодом $d_0 = \lambda/2$, де λ – довжина хвилі де-Бройля електрона провідності. Експериментально осциляції питомого опору часто не спостерігаються

динаміки росту плівки [9].

Проілюструємо сказане на основі аналізу даних, наведених на рис. 2, на якому на кривій 1 – в логари-

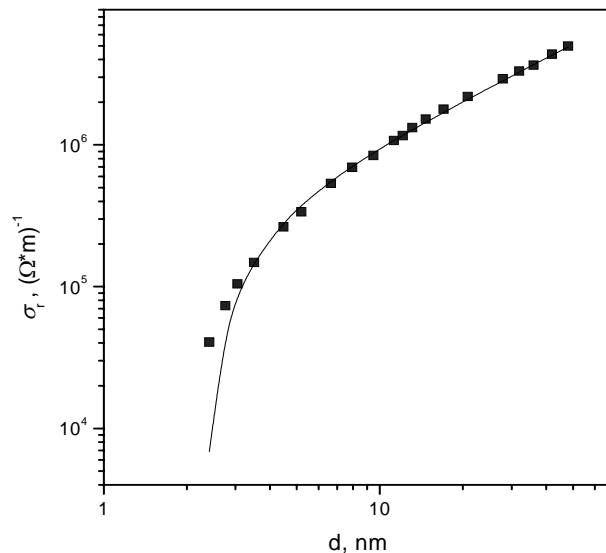


Рис. 3. Залежність залишкової провідності від товщини для плівок паладію, нанесених на підшар Al товщиною $d_{Al} = 0,3\text{ nm}$. Точки – експериментальні дані, суцільна крива теоретична апроксимація за виразом (3) при $h = 2,3\text{ nm}$.

внаслідок впливу додаткового внеску розсіювання носіїв струму поверхневими недосконалотями плівки, та внаслідок недостатньої чутливості вимірюван-

фмічному масштабі показана розмірна залежність питомого опору свіжо нанесених на скло плівок паладію, а на кривій 2 – аналогічна залежність для плі-

вок паладію нанесених на сурфактантне алюмінійове покриття товщиною біля 0,3 нм. Експериментальні дані позначено точками. Як видно з рисунка, кожен з експериментальних залежностей можна апроксимувати двома лінійними ділянками: в області $d > 10$ нм залишкова провідність $\sigma_r = 1/\rho_r$ пропорційна d , а при $d < 7-8$ нм $\sigma_r \sim d^\alpha$ ($\alpha \approx 2,4 - 2,5$). Таким чином, при великих товщинах залежність залишкової провідності від товщини плівки може бути пояснена з до-

помогою класичної моделі [6], а при $d < 7-8$ нм – з допомогою квантової моделі [8]. В перехідній ділянці товщин для опису експериментальних даних може бути використана класична модель [10], створена для плівок неоднорідної товщини. Зокрема, в моделі Намба [10], залежність питомого опору плівок $\rho(d)$ при наявності одномірних неоднорідностей товщини з середньою амплітудою h , наближено може бути виражена у вигляді:

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

відзначимо, що вираз (3) справедливий при повністю дифузному розсіянні носіїв струму поверхнею ($\rho = 0$). На рис. 3 проведено співставлення експериментальних даних отриманих для невідпалених плівок з теоретичною кривою (3), розрахованою для $h = 2,3$ нм. Як видно з рисунка, розмірна залежність питомого опору плівок в проміжній ділянці товщини, що лежить між лінійними ділянками, показаними на Рис. 2 достатньо добре кількісно описується з допомогою виразу (3). Відзначимо також, що при $h \ll d$ відхилення графіка кривої, що описується (3) від графіка функції (1) незначне. Оскільки розраховане з допомогою (3) значення параметра $h = 2,3$ нм, що характеризує амплітуду макроскопічних неоднорідностей поверхні плівки, добре узгоджується з результатами, проведеними нами СТМ досліджень. Очевидно, що для спрощеного аналізу особливостей поверхневих неоднорідностей визначення h з експеримен-

тальних залежностей $\rho = \rho(d)$ може бути корисним.

Таким чином, в роботі показано, що нанесення сурфактантних шарів Al або Ge субатомної товщини дозволяє зменшити товщину плівки паладію, що відповідає порогу протікання струму в плівці. Для досліджених плівок паладію виявлено перехід від квантового до класичного режиму переносу заряду обумовленого зростанням товщини плівки.

З.В. Стасюк – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики;

М.М. Козак – науковий співробітник;

Б.Р. Пенюх – асистент кафедри загальної фізики.

Р.І. Бігун – студент фізичного факультету.

- [1] К.А. Нейгебауэр. Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок. // В кн. *Технология тонких пленок*, 2, под ред. Л.Майсела, Р.Глэнга, сс.9-56, М. Сов.радио, (1977).
- [2] T. Lewowski. Surfactant Effect of Sb on the Growth of Ag Films on Sapphire Substrate // *Appl.Surf.Sci.*, **93**, pp.85–87 (1996).
- [3] K. Schroder, Le Zhang. Unusual Low Resistivities of Sub-nm Thick Cr Overlayers on Ge Substrates // *Phys.Stat.Sol.(b)*, **183**, pp. k5-k8 (1994).
- [4] А.В. Бородчук, О.Б. Дорош, З.В. Стасюк. Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, **33**, с.328-332 (2000).
- [5] E.H. Sondheimer. The Mean Free Path of Electrons in Metals // *Adv.Phys.*, **1**, pp. 1–42 (1952).
- [6] G. Wedler, N. Fouwad. Schichtdickenabhängigkeit des elektrischen Widerstandes aufgedampften Nickelfilme // *Z.Phys.Chem. BRD*, **40**(1–2), pp.1–11 (1964).
- [7] N. Trivedi, N.W. Ashcroft. Quantum Size Effects in Transport Properties of Metallic Films // *Phys. Rev. B*, **38** (17), pp. 12298–12309 (1988).
- [8] G. Fishman, D. Calecki. Surface-Induced Resistivity of Ultrathin Metallic Films // *Phys. Rev. Let.* **62** (11), pp. 1302–1305 (1989).
- [9] G. Palasantzas, J.Th.M. De Hossonibid. Electrical Conductivity and Thin-Film Growth dynamic // *Phys. Rev.*, **61**, pp.11109-11117 (2000).
- [10] Y. Namba. Resistivity and its Temperature Coefficient of Thin Metal Films with Rough Surface // *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**, pp.1326–1340 (1970).

Z.V. Stasyuk, M.M. Kozak, B.R. Penyukh, R.I. Bihun

The influence of aluminium and germanium subatoms surfactant layers on electron transport in thin palladium films

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department,
Drahomanov St., 50, Lviv, 79005, Ukraine
stasyuk@wups.lviv.ua*

The electrical properties of nanometer thick palladium film deposited on polished glass surface have been investigated. It was shown that subatom Al or Ge layers (mass thickness less than 1nm) hastened palladium films metallization. The experimental results were explained within the framework of the classical and the quantum size-effect theories.