

PACS numbers: 72.10.Fk, 73.23.-b, 73.25.+i, 73.50.Bk, 73.61.At, 81.15.Kk, 85.40.Xx

Вплив підшарів германію на структуру плівок золота нанометрової товщини

Р. І. Бігун*, З. В. Стасюк*, О. В. Строганов*, В. М. Гаврилюх*,
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

Досліджено особливості впливу режиму конденсації та стану поверхні аморфного підложжя на умови зародження та росту плівок золота. Плівки золота одержували шляхом конденсації пари термічно випарованого металу на скляні та вуглецеві підложжя за температури зрідженого азоту ('quench condensed'); безпосередньо перед нанесенням плівки металу на підложжя осаджували підшари германію. Всі дослідження проводили в умовах надвисокого вакууму ($p \sim 10^{-7}$ Па). Виявлено, що підшари германію різної масової товщини радикально змінюють умови зародження плівки золота та ступінь заповненості поверхні підложжя металом. Показано, що за допомогою сумісного використання методик 'quench condensed' та попередньо нанесених на підложжя поверхнево-активних підшарів германію різної товщини можна керувати середніми лінійними розмірами кристалітів у плівках золота.

The peculiarities of influence of condensation mode and surface state of amorphous substrate on nucleation and growth of gold films are investigated. Thin gold films are fabricated by condensation of thermally evaporated metal on glass and carbon substrates at a temperature of liquid nitrogen ('quench condensed'). Thin germanium sublayers are deposited on substrate surface directly before fabrication of metal films. Investigation of metal films is carried out under ultrahigh vacuum condition ($p \sim 10^{-7}$ Pa). As revealed, the ultrathin germanium sublayers with different mass thickness radically change both the conditions of gold film nucleation and the substrate-surface degree of fill with a metal. As shown, the combined application of 'quench condensed' method and preliminary condensation of surface-active germanium sublayers with different thickness on substrate surface can control the average linear sizes of crystallites in gold films.

Исследованы особенности влияния режима конденсации и состояния поверхности аморфной подложки на условия зарождения и роста плёнок золота. Плёнки золота получали путём конденсации пара термически испарённого металла на стеклянные и углеродные подложки при температуре сжиженного азота ('quench condensed'); непосредственно перед нанесением плёнки металла проводили осаждение на подложку подслоя германия. Эксперимент реализован в условия сверхвысокого вакуума ($p \sim 10^{-7}$ Па). Обнаружено, что подслои германия различной массовой толщины радикально меняют условия зарождения плёнки золота и степень заполнения подложки металлом. Показано, что с помощью совместного применения методик 'quench condensed' и предварительного нанесения на подложку поверхностно-активных подслоев германия можно управлять величиной средних линейных размеров кристаллитов в плёнках золота.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, поверхнєве та зерномежове розсіяння, напівпровідникові підшари субатомової товщини.

Key words: thin metal films, surface and grain-boundary scattering, subatomic-thickness semiconductor sublayers.

Ключевые слова: тонкие металлические плёнки, поверхностное и зернограничное рассеяние, полупроводниковые подслои субатомной толщины.

(Отримано 12 серпня 2015 р.)

1. ВСТУП

Пошук та розробка надійних методик виготовлення провідних плівкових зразків товщиною в декілька десятків атомних шарів із стабільними структурою та електричними властивостями обумовлені потребами сучасного виробництва елементів мікро- та наноелектроніки. Зародження та ріст дуже тонких металевих шарів на поверхні діелектричних підкладок залежить від різних факторів, які визначаються природою металу, станом поверхні підкладки, температурою підкладки та іншим. Початкові стадії зародження та росту зародків кристалізації плівки металу є визначальними для подальшого формування плівки металу із заданою структурою та електричними властивостями. Відомо, що пошаровому росту плівки металу перешкоджає коалесценції зародків кристалізації конденсату. Це обумовлено тим, що енергія взаємодії між атомами металу переважає енергію їхньої взаємодії з атомами підкладки. У результаті формуються кристаліти значних розмірів, а це в свою чергу перешкоджає пошаровому росту плівки металу. Тому, говорять про порогову товщину плівки металу d_c , при якій формується перший провідний кластер нескін-

ченних розмірів. Величина d_c для конкретної системи підкладка–метал залежить від особливостей технології приготування плівки металу та особливостей між-фазної взаємодії. Зниження товщини d_c , а відповідно, зменшення товщини, при якій плівка стає електрично суцільною з металевим характером провідності можна здійснити двома методами. Зокрема, цього можна досягти під час епітаксіального нарощуванні шару металу на монокристалічній підкладці або шляхом впливу на процес зародження і росту плівки металу через попереднє нанесення на поверхню підкладки речовин, які поліпшують взаємодію атомів металу з підкладкою та протидіють процесам коалесценції зародків кристалізації металу. Дана методика зменшення товщини шару d_{min} , що відповідає формуванню порогового електропровідного кластера використовувалась в окремих роботах [1–3]. На даний час в літературі відсутня повна інформація про результати систематичного дослідження впливу поверхнево-активних покриттів, зокрема плівок германію, та пояснення природи впливу на особливості формування структури металевих шарів.

У даній роботі з метою створення провідних шарів золота як найменшої товщини, з наперед заданою стабільною структурою детально вивчено вплив сумісного використання методики ‘quench condensed’ [4] та попередньо нанесених на поверхню підкладки підшарів германію різної товщини.

2. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТУ, ОБ’ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Плівки золота препарували та досліджували в умовах статичного надвисокого вакууму (тиск залишкових газів не перевищував за 10^{-7} Па) у відпаяних скляних експериментальних приладах. В цілому методика експерименту ідентична методиці, що використовувалась нами при дослідженні плівок міді [3] проте є ряд відмінностей. Зауважимо, що плівки металу одержували шляхом конденсації пари термічно випаруваного металу на охолоджену до 78 К підкладку методикою ‘quench condensed’ з подальшою термостабілізацією одержаних плівок до кімнатної температури протягом однієї доби. Низькотемпературна методика термостабілізації перешкоджала дифузії германію в об’єм плівки металу. Запропонована методика уможливорює ростити плівки металів у режимі першої структурної зони ($T_s < 0,3T_m$, де T_s — температура підкладки; T_m — температура топлення матеріялу) [4]. Плівки германію товщиною в декілька атомних шарів наносили на підкладку безпосередньо перед конденсацією пари досліджуваного металу. Швидкість конденсації пари металу та підшарів германію була меншою за 0,01 нм/с, що сприяло формуванню однорі-

дних та дрібнокристалічних плівок золота. Оцінку масової товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п'езокварцового вібратора з чутливістю не гіршою за 0,1 нм та з допомогою прямих АФМ та СТМ досліджень на SOLVER P47-PRO. Особливості мікроструктури плівок золота різної товщини досліджували електронною мікроскопією на просвіт з допомогою ПЕМ-100М. Для цього, плівки золота осаджували на аморфну вуглецеву підкладку масовою товщиною 20 нм, вирощену за спеціальною технологією. Плівки германію різної товщини осаджували безпосередньо перед нанесенням плівок золота на вуглецеву плівку, сформовану на поверхні відколу монокристалу хлористого натрію. Зображення досліджуваних плівок золота одержано за допомогою електронної мікроскопії на просвіт в подальшому аналізували з допомогою пакету програм Image-Pro Plus 6.0.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Результати електронно-мікроскопічних досліджень на просвіт показали, що одержані плівки золота, вирощені з допомогою описаної вище методики приготування, є однорідними полікристалічними шарами металу, у яких відсутня переважаюча орієнтація кристалітів. Параметри кристалічної ґратниці плівок золота з точністю, не гіршою за 0,005 нм, співпадають з параметрами кристалічної ґратниці масивного металу. Аналіза результатів електроннографічних досліджень свідчить про відсутність у досліджених плівках домішкових і нерівноважних фаз, а також продуктів реакції плівок золота з германієм та узгоджується з відомими висновками у літературі [8].

Проаналізуємо розподіл кристалітів в плівках золота нанесе-

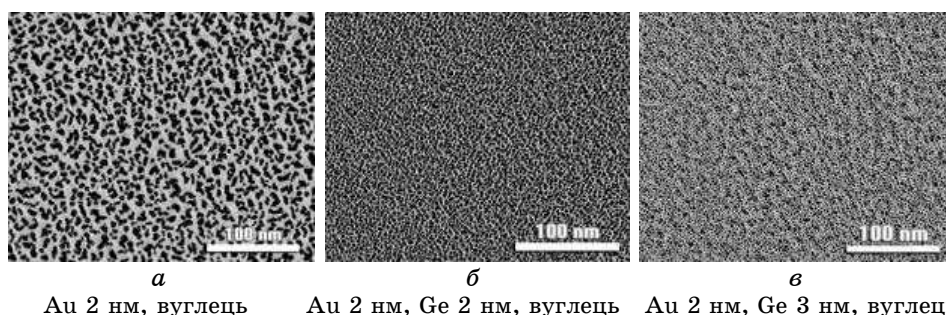


Рис. 1. Мікроструктура плівок золота масовою товщиною 2 нм, осаджених на чисту вуглецеву підкладку (*a*) та на вуглецеву підкладку, попередньо покриту підшарами германію у 2 нм (*б*) та 3 нм (*в*).¹

них на чисту вуглецеву поверхню та поверхню покриту підшаром германію. Для прикладу на рис. 1 показано мікрофотографії плівок золота масовою товщиною 2 нм, нанесених на чисту вуглецеву поверхню (а) та на поверхню підшарів германію масовою товщиною 2 нм (б) та 3 нм (в). Визначення середніх лінійних розмірів кристалітів D в площині, паралельній підкладці, здійснювалося з аналізу статистичних даних про розміри кристалітів та кластерів, які, в свою чергу, складаються з кристалітів різних лінійних розмірів. Відповідні гістограми розподілу кількості кристалітів від їхніх лінійних розмірів наведено на рис. 2.

Аналіза одержаних розподілів свідчить про те, що підшари германію сприяють зменшенню середніх лінійних розмірів криста-

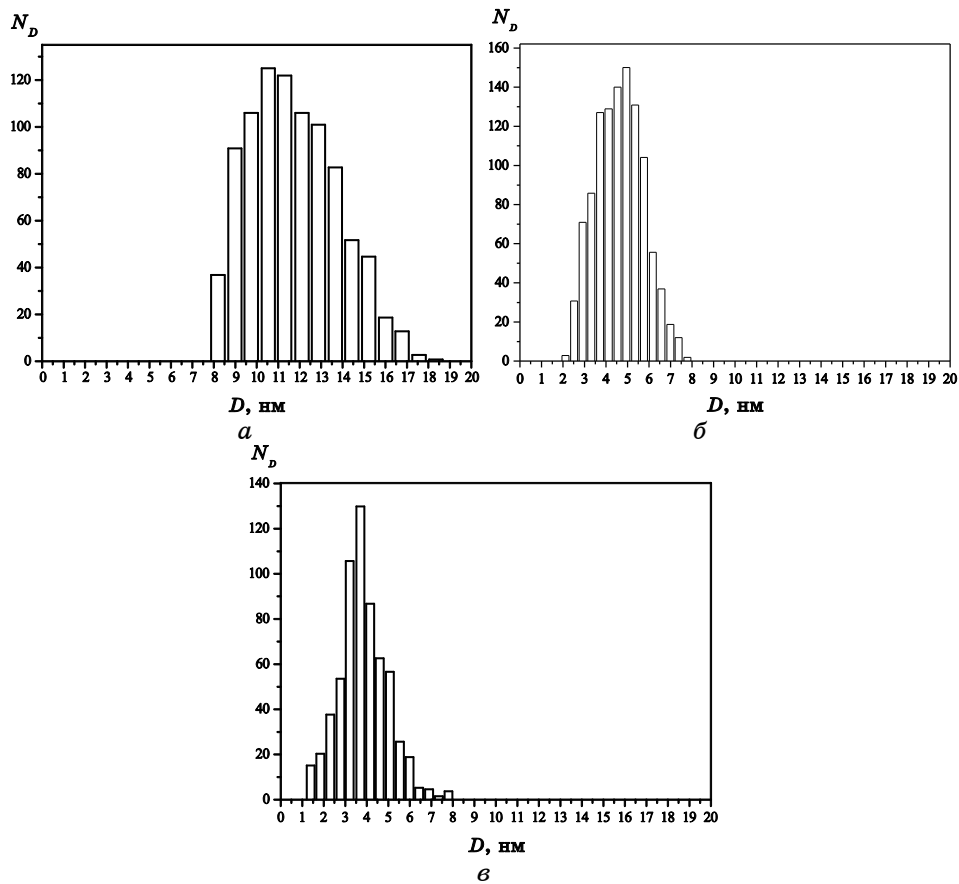


Рис. 2. Гістограми розподілу кристалітів за розмірами на поверхні підкладки, покритої плівками золота масовою товщиною 2 нм, осадженими на чисту вуглецеву підкладку (а) і на вуглецеву підкладку, попередньо покриту підшарами германію 2 нм (б) та 3 нм (в).²

літів. Про це свідчить зсув максимумів розподілу кристалітів від їхніх лінійних розмірів в область менших товщин. Зокрема, для плівок золота, осаджених на чисту вуглецеву підкладку, $D = 7$ нм, а для аналогічних плівок, осаджених на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм і 3 нм, $D = 5$ нм і $D = 4$ нм відповідно.

Це свідчить про те, що підшар германію сприяє рівномірному заповненню поверхні підкладки кристалітами однакових лінійних розмірів, як результат, плівка формується однорідною з точки зору лінійних розмірів кристалітів, з яких вона складається. Завдяки використанню режиму росту 'quench condensed' [4], формуються полікристалічні плівки металів з кристалітами якнайменших розмірів. Така поведінка може бути зумовлена тим, що між атомами золота та германію виникає ковалентний зв'язок [9], який послаблює процес коалесценції плівки металу на поверхні підкладки під час її росту і в результаті, покращується прилипання атомів до місця їхнього падіння на поверхню підкладки. Конденсація плівки металу на підкладку при низькій температурі разом з підшаром германію є взаємно доповнювальними методиками, які уможливають звести вплив явищ коалесценції нанівель. Слід очікувати, що чим сильніший ковалентний зв'язок буде виникати між підшаром поверхнево-активної речовини та атомами металу, тим більш дрібнокристалічна структура плівки металу буде сформована.

Відповідна аналіза ступеня заповнення поверхні підкладки вказує на те, що плівки металу, осаджені на поверхню підшарів германію, більш рівномірно заповнюють поверхню підкладки. Це свідчить про наявність на поверхні підкладки значного числа центрів зародження зародків кристалізації плівки металу і підтверджує хід розмірних залежностей ступеня заповненості підкладки від товщини плівки металу (рис. 3). З рисунка видно, що для плівок золота масовою товщиною 1 нм, осаджених на чисту підкладку вуглецю, ступінь заповненості становить $P = 0,24$. Для аналогічних плівок, осаджених на поверхню підшарів германію масовою товщиною 2 нм та 3 нм, ступінь заповненості становить $P = 0,67$ та $P = 0,77$, що відрізняється майже втричі. В міру зростання масової товщини плівки золота, розбіжність у ступенях заповнення поверхні підкладки зменшується і по досягненні товщини 18–20 нм повністю зникає. Тому підшари германію суттєво послаблюють процеси коалесценції зародків кристалізації, а внаслідок використання низьких температур підкладки посилюється прилипання атомів до місця осадження, що сприяє формуванню суцільної, однорідної та полікристалічної плівки при значно менших товщинах, ніж у випадку конденсації пари металу на чисту аморфну підкладку. Аналіза перколяційної товщини d_c ,

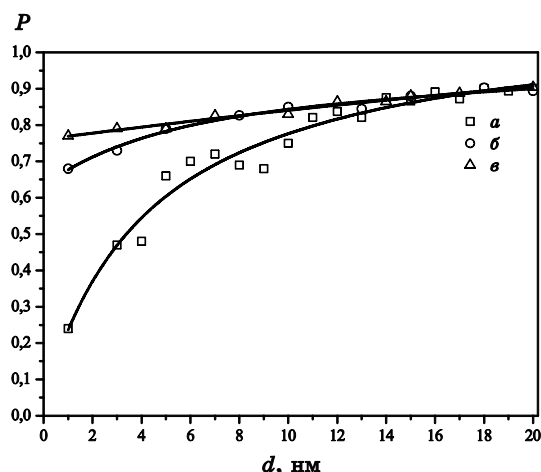


Рис. 3. Розмірні залежності ступеня заповнення поверхні підкладки P плівками золота, осадженими на чисту аморфну підкладку (a) і на підкладку, попередньо покриту підшарами германію 2 нм (b) та 3 нм (c).³

яка відповідає критичному заповненню поверхні підкладки P_c плівкою золота, при якій виникає перший суцільний, електропровідний кластер, добре узгоджується з результатами дослідження електропровідності плівок золота [5]. Розрахунок перколяційної товщини d_c за результатами дослідження електропровідності плівок золота здійснено в рамках перколяційного моделю [6]. Було показано, що у плівці золота осаджену на чисту аморфну підкладку $d_c = 5,6$ нм. Згідно з результатами описаних вище структурних досліджень (рис. 3) при ступені заповнення $P_c = 0,68$ в плівці золота був сформований перший суцільний кластер, що відповідає масовій товщині $d_c = 6$ нм. Результати дослідження електропровідності [5] та структури плівок золота, нанесених на поверхню підшарів германію масовою товщиною 3 нм, також дають величини, близькі між собою: 3 нм та 4 нм відповідно.

Початкова стадія зародження, а відтак і ступінь заповнення поверхні підкладки на початковій стадії росту та формування плівки визначають структуру плівки та середню величину лінійних розмірів кристалітів в процесі зміни товщини плівки. На рисунку 4 наведено розмірні залежності середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках золота, осаджених на чисту аморфну підкладку (a) та підкладку, покриту підшарами германію 2 нм (b) і 3 нм (c). З рисунка видно, що у початковій стадії росту підшари германію суттєво зменшують середні лінійні розміри кристалітів та стабілізують їхні значення в процесі зміни товщини плівки золота, принаймні в досліджуваному діапазоні товщин до 20 нм. Зокрема, для плівок золота, осаджених на чистій підкладці зна-

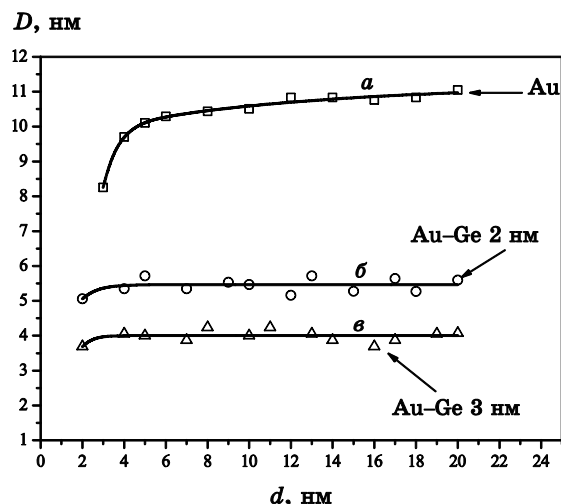


Рис. 4. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках золота різної товщини, осаджених на чисту аморфну підкладку (а) та на підкладку, попередньо покриту підшарами германію 2 нм (б) і 3 нм (в).⁴

чення середніх лінійних розмірів кристалітів лежать у межах від 10–11 нм, а на поверхні підшарів германію 2 нм та 3 нм, середні лінійні розміри кристалітів становлять відповідно 5–6 нм та 3,5–4 нм.

Зауважимо, що недотримання умов формування запропонованих в даній роботі, може суттєво змінити структуру та режим росту плівки металу. В [7] показано, що вплив температури підкладки на середні лінійні розміри кристалітів є визначальним. При конденсації плівки золота на скляну підкладку за кімнатної температури ($T = 293$ К) середні лінійні розміри кристалітів становили 25 нм, в той час як у аналогічних плівках золота, відпалених при $T = 373$ К, середні лінійні розміри кристалітів зросли в 2 рази і становили 50 нм. Підкреслимо, що у плівках срібла осаджених на скляну підкладку при температурах зрідженого азоту ($T = 78$ К), середні лінійні розміри кристалітів близькі до 10–12 нм до температури відпалу плівки 250 К. В діапазоні температур від 250 К до 300 К спостерігається зростання розмірів кристалітів до величини 50 нм, що відповідає збільшенню їхніх розмірів майже у 5 разів. У випадку плівок золота цей процес зсувається в область більших температур. Згідно з [8, 9], якщо процес формування плівки металу, а також її термостабілізація, відбувається в температурному діапазоні $(0,1-0,3)T_m$ (від температури топлення конденсованого матеріалу), то структура плівки металу буде відповідати першій температурній зоні росту [4], а середні лінійні розміри кристалітів будуть залишатися незмінними.

4. ВИСНОВКИ

1. Використання методики 'quench condensed' уможливило вирощувати дрібнокристалічні, однорідні плівки золота з середніми лінійними розмірами кристалітів, незалежними від товщини плівки металу.
2. Встановлено, що зміною масової товщини підшару германію можна керувати ступенем заповненості поверхні підкладки та середніми лінійними розмірами кристалітів у плівці металу.
3. Результати структурного дослідження критичного ступеня заповненості P_c поверхні підкладки плівкою золота добре узгоджуються з результатами розрахунку критичної масової товщини d_c у рамках перколяційного моделю з дослідження електропровідності плівок золота, одержаних за допомогою аналогічної методики препарування.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**: 85 (1996).
2. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6**, вип. 1: 17 (2008).
3. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
4. N. Kaiser, *Applied Optics.*, **41**, No. 16: 3053 (2002).
5. Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металофиз. новейшие технол.*, **37**, № 3: 317 (2015).
6. M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman, and F. Hegmann, *Phys. Rev. B*, **76**: 1254081 (2007).
7. P. Wissmann and H.-U. Finzel, *Springer Tracts in Modern Physics*, **223**: 128 (2007).
8. C. R. Grovenor, H. T. Hentzell, and D. A. Smith, *Acta Metall*, **32**, No. 5: 773 (1984).
9. K. L. Ekinici and J. M. Valles, *Acta Metall.*, **46**, No. 13: 4549 (1998).

REFERENCES

1. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**: 85 (1996).
2. R. I. Bigun and Z. V. Stasyuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **6**, Iss. 1: 17 (2008) (in Ukrainian).
3. A. P. Shpak, R. I. Bigun, Z. V. Stasyuk, and Yu. A. Kunitsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 2: 339 (2010) (in Ukrainian).
4. N. Kaiser, *Applied Optics.*, **41**, No. 16: 3053 (2002).
5. R. I. Bigun, V. M. Gavrylyukh, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metaloфiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 3: 317 (2015) (in Ukrainian).
6. M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman, and F. Hegmann, *Phys. Rev. B*, **76**: 1254081 (2007).

7. P. Wissmann and H.-U. Finzel, *Springer Tracts in Modern Physics*, **223**: 128 (2007).
8. C. R. Grovenor, H. T. Hentzell, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **32**, No. 5: 773 (1984).
9. K. L. Ekinici and J. M. Valles, *Acta Metall.*, **46**, No. 13: 4549 (1998).

**Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
79005 Lviv, Ukraine*

***Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13 Pokrovska Str.,
04070 Kyiv, Ukraine*

- ¹ Fig. 1. Microstructure of gold film with massive thickness of 2 nm deposited on a clean carbon substrate (a) or on a carbon substrate pre-coated with germanium sublayers of 2 nm (b) and 3 nm (c).
- ² Fig. 2. Histograms of size distribution of the crystallites on the substrate surface covered with gold films (with mass thickness of 2 nm) deposited on a clean carbon substrate (a) or on a carbon substrate pre-coated with germanium sublayers of 2 nm (b) and 3 nm (c).
- ³ Fig. 3. The size dependence of the degree of fill of the substrate surface P with gold films deposited on a clean amorphous substrate (a) or on a substrate pre-coated with germanium sublayers of 2 nm (b) and 3 nm (c).
- ⁴ Fig. 4. Dependence of average linear sizes of the crystallites in gold films of different thicknesses deposited on a clean amorphous substrate (a) or on a substrate pre-coated with germanium sublayers of 2 nm (b) and 3 nm (c).