

«Дважды экспоненциальный» рост проводимости, обусловленный взрывной кристаллизацией аморфного слоя ультратонкой холодноосажденной пленки золота

Е.Ю. Беляев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: beliaev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 4 апреля 2016 г., опубликована онлайн 25 июля 2016 г.

При *in situ* измерениях зависимости проводимости от номинальной толщины конденсата в узком интервале толщин осаждаемого на подложку металла обнаружен «дважды экспоненциальный» прирост проводимости, обусловленный взрывной кристаллизацией аморфного слоя в растущей ультратонкой холодноосажденной пленке золота. Дальнейшее поведение проводимости может быть описано законом Аррениуса с энергией активации равной кулоновской энергии зарядки растущих металлических кристаллитов, предполагая, что их средний диаметр коррелирует с толщиной конденсируемой металлической пленки.

При *in situ* вимірюваннях залежності провідності від номінальної товщини конденсату у вузькому інтервалі товщин металу, що осаджується на підкладку, виявлено «двічі експоненційний» приріст провідності, зумовлений вибуховою кристалізацією аморфного шару у зростаючій ультратонкій холодноосажденній плівці золота. Подальша поведінка провідності може бути описана законом Аррєніуса, в якому роль енергії активації грає кулонівська енергія заряджування зростаючих металевих кристалітів, припускаючи, що їх середній діаметр корелює з товщиною конденсованої металевої плівки.

PACS: 73.63.Bd Нанокристаллические материалы;
74.55.+v Туннельные явления: одночастичное туннелирование и СТМ;
71.30.+h Переходы металл–изолятор и другие электронные переходы;
72.15.Cz Электро- и теплопроводности в аморфных и жидких металлах и сплавах.

Ключевые слова: ультратонкие пленки, аморфные металлы, взрывная кристаллизация, холодноосажденные пленки.

Введение

Использование пленок золота в современной микроэлектронике обусловлено их уникальной коррозионной стойкостью и высокой проводимостью. Однако оно ограничивается высокой стоимостью исходного материала. Уменьшение толщины используемых покрытий диктуется также и общими требованиями миниатюризации компонентов интегральных микросхем. В связи с этим актуальной является задача определения токонесущей способности ультратонких золотых контактов, и получение проводящих металлических пленок с минимально возможной толщиной имеет большое практическое зна-

чение. В то же время исследование процесса зарождения проводимости в ультратонких металлических слоях имеет и фундаментальный аспект. Как правило, независимо от способа приготовления ультратонкие металлические пленки оказываются несплошными, состоящими из множества малых дискретных островков, полностью отделенных друг от друга, и большинство особенностей их проводимости может быть объяснено на основе островковой структуры.

Возникновение электрической проводимости в ультратонких слоях осаждаемого на подложку металлического конденсата неоднократно исследовалось как экспериментально, так и теоретически [1,2].

Было показано, что этот процесс определяется конкуренцией механизмов зародышеобразования и коалесценции. При высоких температурах подложки осаждаемые атомы, мигрируя по ее поверхности, стремятся сливаться с уже образовавшимися кристаллическими зародышами, препятствуя равномерному покрытию подложки напыляемым материалом.

На процесс формирования пленок влияют свойства напыляемого металла, степень его адгезии к подложке (смачиваемость), температура подложки, скорость напыления, наличие и состав остаточных газов в вакуумной камере. По этой причине номинальная критическая толщина слоя, необходимого для начала протекания электрического тока для пленок разных металлов, варьируется от $d_m \approx 7 \text{ \AA}$ (практически, одноатомный слой) для рубидия и цезия [3] до 60 \AA (≈ 18 атомных слоев) для ртути [4].

Золото, будучи химически инертным немагнитным и несверхпроводящим материалом, не требующим сложной аппаратуры для его напыления, является идеальным объектом для исследования физики поверхностного зародышеобразования. Исследованию процессов возникновения проводимости в тонких слоях золота посвящено множество работ.

В частности, было установлено, что для пленок золота, напыляемых при комнатной температуре на кремниевую подложку, покрытую слоем SiO_2 , минимальная толщина покрытия, соответствующего переходу от гранулярных пленок к сплошным и, соответственно, перколяционному переходу металл–изолятор, d_m составляет $60\text{--}70 \text{ \AA}$ [5].

Напыление металла на подложку, охлаждаемую жидким гелием, приводит к подавлению процессов поверхностной диффузии осаждаемых атомов и уменьшению размеров образующихся кристаллитов. Так, для золота на стекле в работе [6] была получена $d_m = 25 \text{ \AA}$. При тех же условиях напыление золота на стеклянную подложку, предварительно покрытую тонким слоем аморфного Ge [7], позволило понизить критическую толщину до $d_m \approx 10 \text{ \AA}$.

Вероятно, наиболее важным фактором, контролирующим размеры островков и величины зазоров между ними, является температура подложки в процессе осаждения пленки либо на этапе отжига. Если температура подложки во время осаждения высока, то осаждающиеся атомы металла будут иметь более высокую подвижность и смогут занять такое положение на поверхности, в котором они будут иметь более низкую потенциальную энергию, чем при осаждении на подложку, находящуюся при низких температурах. Повышение температуры подложки приводит к облегчению диффузии, усилению агломерации атомов и кластеров и формированию более крупных кристаллитов. При этом сопротивление толстых (более 1000 \AA) пленок фактически совпадает с сопротивлением массивного материала.

Пленки в диапазоне толщин нескольких сотен ангстрем обычно обнаруживают пониженную проводимость и температурный коэффициент сопротивления, приближающийся к нулю. Это, как правило, интерпретируется в терминах ограничения длины свободного пробега электронов, обусловленного малой толщиной образца. Для самых тонких пленок в диапазоне толщин от единиц до нескольких десятков ангстрем проводимость понижается на несколько порядков величины и характеризуется отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, свойственным диэлектрическому состоянию образца.

Таким образом, другим фактором, контролирующим размеры островков и расстояния между ними, является толщина пленки. Если все остальные факторы остаются неизменными, размер островков будет возрастать с увеличением толщины осаждаемого материала. (Здесь подразумевается «средняя» толщина пленки, в предположении, что осаждаемый материал равномерно распределяется по подложке, т.е. фактически толщина, измеряемая осциллирующим кварцевым датчиком в процессе напыления.) При этом расстояния между островками будут постепенно уменьшаться. Можно ожидать, что туннельный ток в конце концов превысит ток, обусловленный термическим возбуждением носителей, при любой температуре, если расстояния между частицами будут достаточно малы [8].

На конечном этапе островки соприкоснутся, образуя непрерывную пленку, что неизбежно будет происходить на более поздних стадиях роста пленки.

При интерпретации большинства экспериментов предполагается, что получаемые металлические пленки при малых толщинах имеют островковую структуру, которая с увеличением толщины сменяется гранулярной и, наконец, может стать сплошной (мелкокристаллической). Соответственно, должны быть приняты во внимание механизмы проводимости, связанные с термической активацией, туннелированием, перколяцией и направленной диффузией носителей заряда, доминирующие на различных этапах роста пленки.

Несмотря на большое число работ, посвященных ультратонким пленкам золота, большинство авторов уделяли основное внимание исследованию температурных и магнитопольных зависимостей сопротивления полученных образцов, фиксируя лишь сам факт наличия критической толщины, соответствующей достижению порога проводимости, и объясняя дальнейшее температурное или полевое поведение проводимости одним из перечисленных выше механизмов. В большинстве известных работ, исследующих зависимости сопротивления от толщины, основное внимание уделялось достаточно толстым пленкам с большими длинами свободного пробега в области проявления классического размерного эффекта [9].

При этом для ультратонких холодноосажденных пленок зависимость сопротивления от толщины в узком интервале сразу после возникновения проводимости до сих пор исследована недостаточно. Этому есть объективные предпосылки. Существенным недостатком холодноосажденных пленок является неравновесность их структуры, приводящая к тому, что их электронные транспортные свойства трудно поддаются характеристике, а активизация процессов поверхностной диффузии при отогреве ультратонких холодноосажденных пленок может приводить к укрупнению кристаллитов, изменению их структуры и даже нарушению электрической связности перколяционного кластера — вплоть до потери проводимости. Стабилизация кристаллической структуры холодноосажденных пленок является отдельной задачей и в рамках настоящей работы не будет рассмотрена.

Следует отметить, что морфология таких ультратонких холодноосажденных пленок золота была подробно изучена методами *in situ* туннельной микроскопии в работах [10,11]. Авторы показали, что при низких температурах подложки $4\text{ K} < T_S < 77\text{ K}$, когда термически активированные процессы роста зерна подавлены, пленки золота с толщиной, эквивалентной номинальному покрытию подложки слоем толщиной $d = 9\text{ \AA}$, равномерно покрывают подложку и не проявляют различной кристаллической структуры вплоть до толщины $d = 16\text{ \AA}$.

В более толстых пленках ($d = 18\text{ \AA}$) уже обнаруживается поликристаллическая фаза с равномерным размером зерна. Утверждается, что наблюдаемые поликристаллические структуры возникают из аморфной фазы, и процесс формирования зерна стимулируется теплотой кристаллизации. Ekinici, Valles [10,11] определили и критическую толщину начала проводимости для исследованных ими образцов, $d_m = 18\text{ \AA}$. Морфологически эта толщина совпадала с критической толщиной покрытия, при которой в аморфной фазе конденсата начиналось зарождение кристаллитов. Однако ни в цитируемых работах, ни в известных работах других авторов не были исследованы зависимости сопротивления получаемых ультратонких холодноосажденных металлических слоев от толщины.

Цель настоящей работы, — подавляя поверхностную диффузию осаждаемых атомов, путем понижения температуры подложки, постараться создать максимально тонкий проводящий конденсат и проследить динамику роста проводимости при увеличении его толщины в процессе напыления *in situ*.

Методика эксперимента

В проведенном эксперименте *in situ* в низкотемпературной сверхвысоковакуумной камере измерялся электрический ток, возникающий в холодноосажден-

ном металлическом конденсате в режиме постоянного приложенного напряжения. Измерения проводились двухпроводным методом на постоянном токе.

В результате удалось не только определить критическую толщину, соответствующую переходу от непроводящего состояния конденсата к проводящему слою, но и наблюдать кинетику образования проводящего слоя. Была определена функциональная зависимость протекающего через пленку тока от номинальной толщины холодноосажденной пленки золота в процессе ее роста.

Исследуемые пленки осаждались путем термического испарения в вакууме на охлажденную до гелиевой температуры подложку, покрытую тонким слоем SiO.

При работе с ультратонкими пленками необходимо было уделить достаточное внимание процессу подготовки поверхности. Поверхность подложки из полированного монокристаллического сапфира была проконтролирована оптическим микроскопом на предмет отсутствия видимых царапин и фигур роста. Затем подложка была протравлена в горячей царской водке, промыта бидистиллятом, очищена от органических примесей в кипящем растворе двуххромовокислого калия, вновь промыта бидистиллятом, высушена в диссекторе и установлена в образцедержатель криостата с использованием сплава InGa для обеспечения хорошего термического контакта между подложкой, камерой испарения ^3He и резистивными термометрами. На края подложки были созданы контактные площадки из пленки золота толщиной 1000 \AA , и на них установлены прижимные контакты из посеребренной бериллиевой бронзы.

Сверхвысоковакуумная камера гелиевого криостата была изготовлена из нержавеющей стали. Она имела только медные и индиевые вакуумные уплотнения и систему безмасляной откачки, состоящую из двух криогенных насосов с цеолитом и палладированным силикагелем, диодного магниторазрядного насоса НМД-3 и криогенного титанового насоса типа «Орбитрон». Перед экспериментом камера была прогрета до $120\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления адсорбированных на стенках газов и остатков углеводородов, а вольфрамовый испаритель с моноокисью кремния и молибденовый испаритель для напыления золота были прогреты и обезгажены при закрытой заслонке. Во время охлаждения криостата подложка поддерживалась при высокой температуре, чтобы предотвратить конденсацию на ней остаточных газов. Был достигнут предельный вакуум 10^{-10} Торр.

При помощи механизма движения масок через щель шириной 3 мм на поверхность сапфира был осажден подслои SiO толщиной 200 \AA для выравнивания поверхности до атомарно-гладкого уровня [12–14]. Затем, не нарушая вакуума, через другую маску были нанесены поперечные золотые контакты толщиной 150 \AA для подвода электрического напряжения от контактных

площадок на сформированный в глубоком вакууме подслои SiO. После этого при помощи механизма движения масок была установлена узкая продольная маска шириной 0,16 мм для напыления исследуемой пленки. Все перемещения масок проводились *in situ* без нарушения вакуума и изменения температуры при помощи сильфонных сверхвысоковакуумных манипуляторов. Длина получаемого образца (расстояние между измерительными контактами) составляла 2 мм.

Температура подложки, контролируемая автоматической системой термостабилизации, составляла 5 К. К измерительным контактам было приложено постоянное напряжение $U_{\text{appl}} = 0,1$ В. Напыление исследуемой пленки проводилось с минимально возможной скоростью $0,17 \text{ \AA}/\text{с}$ после предварительного обезгаживания молибденового испарителя при закрытой заслонке. В связи с очень низкой скоростью напыления и малой площадью осаждаемой пленки температуру подложки в процессе напыления удавалось сохранять на уровне 5 К. В процессе выращивания пленки толщина наносимого материала рассчитывалась по показаниям кварцевых микровесов. Затем без нарушения вакуумного и температурного режимов процесс повторялся на другом участке той же подложки при значении приложенного напряжения $U_{\text{appl}} = 0,05$ В.

Экспериментальные результаты

Полученные результаты, пересчитанные в зависимость «проводимости на квадрат» от номинальной толщины осаждаемых пленок (d) представлены на рис. 1. Видно, что проводимость в выбранном диапазоне толщин изменяется более чем на 4 порядка величины, и при этом формирование электрически проводящего слоя, сопровождающееся ростом проводимости пленки на 3 порядка величины, происходит в весьма узком интервале толщин 19–21 \AA .

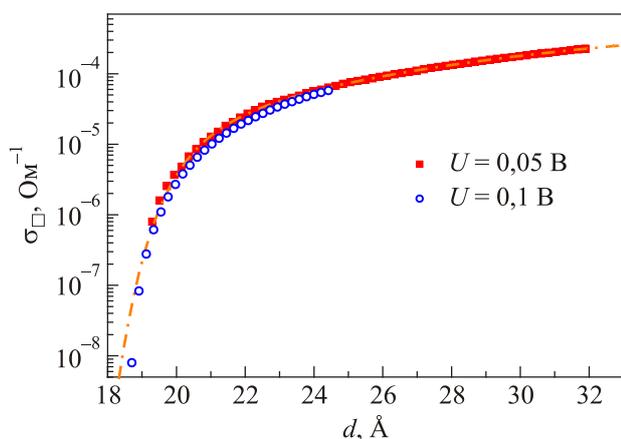


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Зависимость «проводимости на квадрат» от толщины конденсируемого слоя. Точки — эксперимент, штрихпунктирная линия — результат подгонки эмпирической формулой (1).

Численный анализ показал, что зависимость проводимости конденсируемой пленки от толщины с высокой точностью описывается формулой

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -k \left(\frac{d_{\text{cr}}}{d} \right)^2 - \exp \left(\frac{d_{\text{cr}} - d}{r} \right) \right\}, \quad (1)$$

где d — толщина конденсируемого слоя металла в \AA .

Получаемое качество подгонки экспериментальной зависимости $\sigma(d)$ продемонстрировано на рис. 1 штрихпунктирной линией. Разумеется, полученная формула нуждается в обосновании. Фактически она предполагает, что в проводимости растущей холодноосажденной пленки имеются вклады от двух механизмов, один из которых описывается «дважды экспоненциальной» зависимостью и имеет смысл комбинации активационного и «критического поведения», а второй является комбинацией гиперболы и экспоненты. Компьютерная подгонка экспериментальных данных позволяет определить величины входящих в формулу (1) параметров σ_0 , d_{cr} , k и r и придать им следующий физический смысл.

$\sigma_0 = 1/R_{\square} = 1/752,376 \text{ Ом}^{-1}$ — величина проводимости сформированного кристаллита. Следует отметить, что $R_{\square} \approx 800 \text{ Ом}$ это характерная предельная величина для сопротивления разупорядоченного металла внутри растущего золотого кристаллита. Такие же величины были получены нами ранее из анализа магнитопольевых зависимостей сопротивления холодноосажденных пленок золота в работе [15]. Получить в однородном металле более сильное разупорядочение не удастся ни методами холодной конденсации, ни ионной имплантации [16].

$d_{\text{cr}} = 20,35 \text{ \AA}$ — критический размер зародыша кристаллической фазы. Его величина в точности совпадает с данными работы [10].

$k = 4,35$ — безразмерный подгоночный параметр, по-видимому, зависящий от диэлектрической проницаемости среды.

$r = 1,02 \text{ \AA}$ — скейлинговая константа, которую необходимо ввести из соображений размерности, имеющая, возможно, смысл расстояния между кристаллитами.

Следует также отметить, что номинальная толщина покрытия, соответствующая началу проводимости, в нашем эксперименте оказалась равна $d_{\text{min}} \approx 19 \text{ \AA}$, что подтверждается данными, полученными в работе Ekinci, Valles [10].

Учитывая, что ковалентный диаметр атома золота составляет $2,7 \text{ \AA}$, такое покрытие номинально соответствует 7 моноатомным слоям атомов золота, сконденсированным на подложке. Таким образом, даже покрытие охлаждаемой жидким гелием подложки 7 слоями атомов золота еще не приводит к появлению проводимости, она возникает лишь при попытке напылить 8-й слой. Кинетика процесса образования проводящего слоя может быть продемонстрирована путем

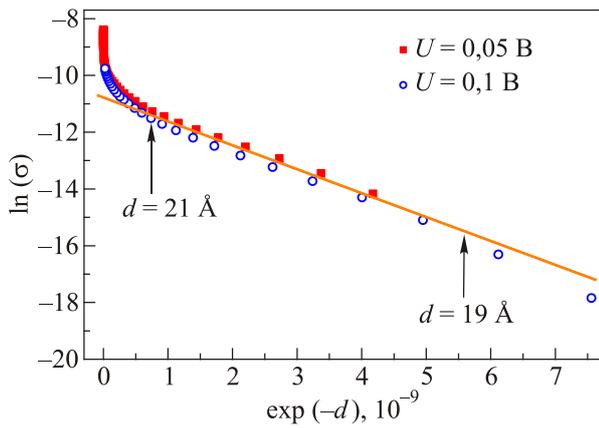


Рис. 2. (Онлайн в цвете) «Дважды экспоненциальный» рост проводимости ультратонкого холодноосажденного конденсата, обусловленный взрывной кристаллизацией аморфного слоя атомов золота.

перестроения графика, приведенного на рис. 1 в координатах $\ln(\sigma_{\square}) = f\{\exp(-d)\}$. Рисунок 2 демонстрирует, что в небольшом интервале толщин $d = 19\text{--}21 \text{ \AA}$ проводимость напыляемой пленки растет более чем на два порядка величины, следуя «дважды экспоненциальному» закону. Этот закон, однако, действует лишь в узком интервале толщин вблизи критической и, судя по результатам компьютерного анализа, изображенным сплошной линией на рис. 2, довольно быстро сменяется более слабой «экспоненциально-гиперболической» зависимостью, изображенной на рис. 3.

Обсуждение результатов

Наиболее интересным экспериментальным результатом, безусловно, является «дважды экспоненциальная» зависимость проводимости от номинальной толщины. Появление такого закона — достаточно редкий

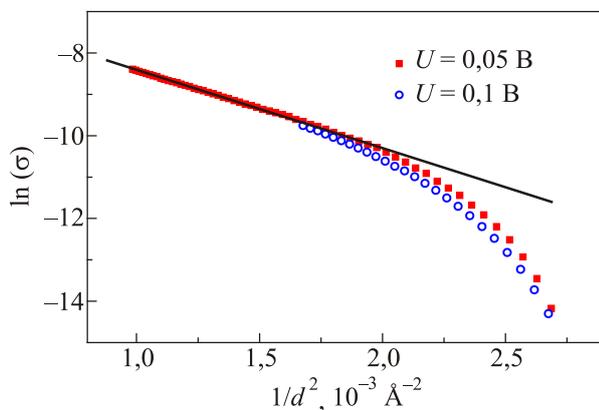


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Зависимость проводимости холодноосажденной пленки золота от номинальной толщины слоя золота после окончания процесса первичного зародышеобразования.

случай, свойственный сильно неравновесным системам, описываемым теорией динамической перколяции [17]. Примером таких систем является распространение грозового разряда, сопровождающееся зарождением и ростом «стримеров» — областей сильно ионизированной плазмы, которые затем перколяционно сливаются в единый проводящий канал. Таким же зависимостям подчиняется распространение эпидемий в популяции особей при несоблюдении карантинного режима, горение взрывчатых веществ с детонацией и т.д.

Например, в случае детонации кислородно-водородной смеси [18] автор отмечает: «в выражение для скорости цепного процесса входит концентрация (n) промежуточного продукта, скорость размножения которого находится в положительной обратной связи с его концентрацией. В результате этого с повышением температуры концентрация «носителей реакционных цепей» и, соответственно, скорость процесса возрастают очень резко, по закону «двойной экспоненты».

Для понимания процессов, приводящих к возникновению проводимости в ультратонкой холодноосажденной пленке, необходимо отметить, что так же, как наличие двух атомов золота не означает образование молекулы, наличие даже достаточно толстого слоя сконденсированных золотых атомов (7 монослоев), соединяемых друг с другом и удерживаемых на поверхности подложки силами адгезии и Ван-дер-Ваальса, еще не приводит к возникновению металлической связи. Для передачи электрона между атомами с перекрывающимися электронными оболочками необходимо преодолеть потенциал ионизации. Именно поэтому толщина слоя возникновения проводимости в пленках рубидия и цезия минимальна, а для ртути она максимальна [3,4]. По этой причине тонкий аморфный слой атомов золота не является проводящим. Для возникновения проводимости необходимо создание в аморфном слое кристаллитов. Тогда при выходе из кристаллита электрон должен будет преодолеть энергетический барьер, равный не потенциалу ионизации атома, а равный работе выхода из металла, которая существенно меньше по величине.

Теория зародышеобразования [19] утверждает, что для возникновения кластера необходимо собрать в одном месте строго определенное количество атомов, соответствующее формированию симметричной объемной структуры. Для ГЦК решетки, в которую кристаллизуется золото, соответствующие «магические числа» кластеризующихся атомов могут быть равны 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869. Судя по тому факту, что только пленка из 8 атомных слоев оказывается способна проводить электрический ток, характерный размер кластера, обладающего всеми свойствами металлического золота, должен составлять $\approx (8^3 = 512) 561$ атом.

Важно также отметить, что падающие атомы термализуются с подложкой с временами, по масштабу срав-

нимыми с обратными фононными частотами. Атомы металла первоначально оседают на месте падения и образуют аморфные слои. Понижение энергии взаимодействия между поверхностью подложки и адсорбируемыми атомами помогает стабилизировать первые несколько слоев аморфной пленки. По мере того как пленка становится толще, влияние подложки убывает, и аморфное состояние переходит в более стабильную поликристаллическую фазу. Зависимость начала кристаллизации от толщины позволяет предположить, что процесс кристаллизации инициируется на верхней свободной поверхности пленки. Здесь затрата энергии для образования из атомов Au кристаллического кластера будет минимальной. Энергию, необходимую для этого процесса, может доставлять фонон, в том случае, если барьер для перегруппировки мал, или осажденный атом, что сравнимо с энергией связи. Высвобождающаяся при кристаллизации энергия позволяет соседним атомам преодолеть потенциальный барьер, удерживающий их в аморфной фазе. После присоединения к кристаллиту эти атомы высвобождают энергию, которая передается следующим атомам в аморфной фазе, и процесс разрастается. Для того чтобы создать такую лавину требуется, во-первых, чтобы теплота кристаллизации превышала барьер для перемещения атомов, образующих кластер, из «аморфного положения» в «кристаллическую позицию» и, во-вторых, чтобы номинальная толщина аморфного слоя, дающего материал для построения кристаллитов, превышала критическую. Минимальная критическая толщина — это толщина аморфного слоя, ниже которой становится невозможным самоподдерживающийся процесс взрывной кристаллизации при данной температуре [20].

Наблюдая за морфологией ультратонких холодно-осажденных пленок золота *in situ* при помощи туннельного микроскопа, Ekinici, Valles [10] отмечали, что пленки с толщинами d в диапазоне 9–16 Å полностью покрывают подложку, но являются аморфными, а пленки с номинальной толщиной $d = 18$ Å показывают уже сформированную кристаллическую структуру с примерно одинаковым размером возникающих кристаллических кластеров ≈ 20 Å. При этом плотность вещества в кластерах примерно на 5% превышает плотность аморфных глобул, из которых они образуются. По мере кристаллизации плотность вакансий возрастает, они отделяются от растущего кристаллита и переходят в аморфную фазу. В конце концов плотность атомов вокруг кристаллита становится достаточно малой, чтобы поддерживать его дальнейший рост, и формируется полость. Эти пустоты определяют зазоры ≈ 1 Å между кристаллитами.

Независимо от механизма проводимости (прыжкового или туннельного) проводимость пленки с растущими кристаллитами экспоненциально зависит от расстояния между ними, т.е. от концентрации кристал-

литов. В то же время концентрация образующихся кристаллитов в переохлажденном конденсате лавинообразно (экспоненциально) нарастает (при $d \rightarrow d_{cr}$) в зависимости от степени перенасыщения сконденсированного металлического пара, мерой чего является близость толщины конденсата к критической толщине — характерному размеру минимального кластера — кристаллического зародыша.

Наложение двух экспонент, одна из которых отражает экспоненциальный рост проводимости от концентрации кристаллитов, а другая описывает активированный энергией кристаллизации рост числа кристаллитов по мере приближения толщины аморфного слоя к критической толщине (соответствующей характерному размеру зарождающихся кластеров металлической фазы) приводит к тому, что в узком интервале толщин изменение проводимости растущей пленки подчиняется закону «двойной экспоненты». При этом вторая, «кристаллизационная», экспонента быстро истощается, и после достижения критической толщины поведение проводимости конденсируемой пленки переходит в другой «невзрывной» режим.

Дальнейшая зависимость проводимости от номинальной толщины конденсируемого материала в этом режиме, по-видимому, должна определяться ростом как размера, так и числа кристаллитов.

В работе [21] отмечается, что в проводимости островковых пленок могут быть задействованы два механизма. Один из них состоит из термически активированного процесса создания носителя заряда, включая удаление электрона из первоначально нейтрального островка, оставляя его положительно заряженным, а второй — из дрейфа этих «свободных зарядов» вдоль слабого электрического поля благодаря механизму туннелирования электронов через зазоры между островками. Из этой модели следует, что проводимость должна подчиняться закону типа соотношения Аррениуса, т.е. ее логарифм должен быть пропорционален величине отношения работы выхода и обратной температуры. Чем меньше размер островков, тем больше должна быть энергия активации, и чем больше расстояние между островками, тем ниже вероятность туннелирования и, следовательно, тем ниже проводимость.

Постулируя закон Аррениуса для прыжковой проводимости, принимая работу выхода электрона из кристаллита равной кулоновской энергии, необходимой для его удаления из растущего сферического кластера, и считая, что средний размер растущих кристаллитов коррелирует с толщиной напыляемого материала, для термически активированной проводимости можно предположить

$$\sigma \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{2e^2/\varepsilon d}{kT}\right), \quad (2)$$

где σ — проводимость системы, σ_0 — проводимость металла внутри кристаллита, e — заряд электрона, ε — диэлектрическая проницаемость, d — толщина пленки, k — постоянная Больцмана, T — температура.

На рис. 4 изображена зависимость приведенной безразмерной проводимости в условиях компенсации «дважды экспоненциальной» части от обратной толщины напыляемых пленок золота. Рисунок демонстрирует, что простейшая модель аррениусовской проводимости позволяет неплохо описать наблюдаемую экспериментальную зависимость $\sigma(d)$.

Следует признать, что при низких температурах подложки ($T = 5$ К) проявление аррениусовской зависимости является нетипичным, и, как правило, проводимость при таких температурах должна описываться законом Мотта для проводимости с переменной длиной прыжка. Однако зависимость Мотта явно не укладывается на полученную экспериментальную кривую. А оправданием применимости закона Аррениуса может служить обоснованное предположение, что температура растущей металлической пленки, только что претерпевшей взрывную кристаллизацию и еще не успевшей термализоваться, может существенно превышать температуру подложки. Во всяком случае подгонку экспериментальных данных законом Аррениуса можно считать удовлетворительной (см. рис. 4), а наблюдающиеся небольшие отклонения $\sigma(d)$ в области малых толщин объяснить нестационарностью условий эксперимента.

В качестве альтернативного описания можно также рассмотреть модель прыжковой проводимости в слаболегированном полупроводнике, предложенную в работе [22], в которой для прыжковой проводимости между неперекрывающимися примесными центрами была получена формула $\sigma \propto \exp\{- (r_D / a)^{3/2}\}$, где r_D — расстояние между примесными центрами, a — средний радиус орбитали. Этот результат ближе к наблюдаемой

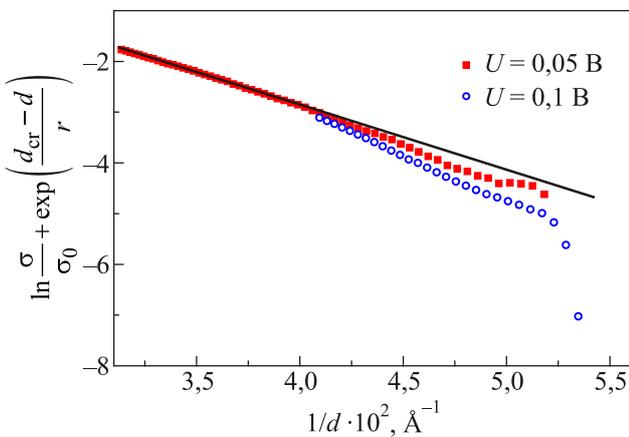


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Отклонения «безразмерной» прыжковой компоненты проводимости пленки от закона Аррениуса при малых толщинах.

нами в эксперименте зависимости $\sigma \propto \exp\{- (1/d)^2\}$, однако обсуждать преимущества той или иной модели в рамках данной работы не представляется возможным.

Безусловно, для более обоснованного описания проводимости ультратонких холодноосажденных пленок было бы желательно исследовать вольт-амперные и магнитопольевые зависимости сопротивления, однако это оказались невозможным, поскольку по окончании процесса напыления пленки оставались сильно неравновесными, и их сопротивление изменялось со временем, отражая происходящие процессы структурной релаксации. В связи с этим образцы решено было подвергнуть отжигу до $T = 54$ К, после которого образец с толщиной $d = 32$ Å существенно изменил свои свойства, а образец с $d = 24$ Å, по-видимому, из-за растрескивания пленки потерял проводимость.

Свойства отожженного образца толщиной $d = 32$ Å были подробно описаны в работе [23], однако соотнести их со свойствами свежеприготовленной холодноосажденной пленки в данной работе не представляется уместным.

Заключение

В работе исследована *in situ* проводимость пленки Au в процессе напыления и определена функциональная зависимость проводимости от номинальной толщины конденсата с момента формирования проводящего слоя. Наблюдаемый резкий рост проводимости после достижения критической толщины объясняется взрывной кристаллизацией аморфного слоя, сопровождающейся лавинообразным увеличением числа кристаллических зародышей на поверхности подложки. По окончании процесса кристаллизации зависимость проводимости от толщины конденсируемого слоя может быть удовлетворительно описана моделью прыжковой проводимости, подчиняющейся закону Аррениуса. Незначительные отклонения в области малых толщин могут быть связаны с нестационарностью условий эксперимента.

1. T.J. Coutts, *Electrical Conduction in Thin Metal Films*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands (1974).
2. K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York (1969).
3. Е.Г. Астрахарчик, А.И. Шальников, *ЖЭТФ* **72**, 1607 (1977).
4. В.Л. Цымбаленко, А.И. Шальников, *ЖЭТФ* **65**, 2086 (1973).
5. M. Hövel, M. Alws, B. Gompf, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* **81**, 035402 (2010).
6. R.C. Dynes, J.P. Garno, and J.M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 479 (1978).
7. S.-Y. Hsu and J.M. Valles Jr., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2331 (1995).

8. M.H. Nifontoff, *Compt. rend.* **236**, 538 (1953); *ibid.* **236**, 2486 (1953); *ibid.* **237**, 24 (1953).
9. Ю.Ф. Комник, *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты*, Атомиздат, Москва (1979).
10. K.L. Ekinci and J.M. Valles, Jr., *Phys. Rev. B* **58**, 7347 (1998).
11. K.L. Ekinci and J.M. Valles, Jr., *Acta mater.* **46**, 4549 (1998).
12. Б.С. Данилин, *Вакуумное нанесение тонких пленок*, Энергия, Москва (1967).
13. E.H. Bleviss and R.D. Mathis, *Silicon Monoxide — Properties and Evaporation Techniques*, R.D. Mathis Company, Signal Hill, USA (1965).
14. H.F. Okorn-Schmidt, *IBM J. Res. Dev.* **43**, 351 (1999).
15. B.I. Belevtsev, E.Yu. Belyaev, Yu.F. Komnik, and E.Yu. Kopeichenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, 965 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 724 (1997)].
16. B.I. Belevtsev, E.Yu. Belyaev, V.V. Bobkov, and V.I. Glushko, *Fiz. Nizk. Temp.* **21**, 763 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 592 (1995)].
17. А.С. Михайлов, И.В. Упоров, *УФН* **144**, 79 (1984).
18. В.В. Азатян, *Вестник Научного центра по безопасности работ в горной промышленности* **1**, 1 (2012).
19. V.G. Dubrovskii, *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2014).
20. В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко, *УФН* **157(2)**, 331 (1989).
21. C.A. Neugebauer and M.B. Webb, *J. Appl. Phys.* **33**, 74 (1962).
22. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev. B* **120**, 745 (1960).
23. B.I. Belevtsev, E.Yu. Belyaev, Yu.F. Komnik, and E.Yu. Kopeichenko, *Ceramic Transactions* **86**, 165 (1998).

“Double-exponential” increase in conductivity due to the explosive crystallization of amorphous layer in ultra-thin quench-condensed gold film

E.Yu. Belyaev

While in situ measurements of conductivity dependences on the nominal thickness of the condensed material in a narrow range of thicknesses of the metal to be deposited on the substrate the “double exponential” increase in conductivity is detected due to the explosive crystallization of amorphous layer in the growing ultra-thin quench-condensed gold film. The subsequent behavior of conductivity can be described by the Arrhenius law with activation energy equal to the energy of the Coulomb charging for the growing metal crystallites, suggesting that their average diameter is correlated with the thickness of the metal film which is being condensed.

PACS: 73.63.Bd Nanocrystalline materials;

74.55.+v Tunneling phenomena: single particle tunneling and STM;

71.30.+h Metal-insulator transitions and other electronic transitions;

72.15.Cz Electrical and thermal conduction in amorphous and liquid metals and alloys.

Keywords: ultra-thin films, amorphous metals, explosive crystallization, quench-condensed film.