

PACS numbers: 64.60.ah, 73.61.At, 73.63.Bd, 78.20.Ci, 78.66.Bz, 81.15.Kk

Вплив підшарів германію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді

Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, Д. С. Леонов*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1,
79000 Львів, Україна*

**Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Експериментально досліджено спектри пропускання та відбивання тонких плівок міді різної товщини (у 2–20 нм), вирощених в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових компонентів газу не перевищував 10^{-7} Па) на чистій скляній підкладинці та підкладинці, попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною у 0,5 нм, у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (у 300–2500 нм) за кімнатної температури (300 К). Механізми формування та режими росту плівки металу є визначальними для контрольованого вибору параметрів перколяції й оптичних і електричних ефектів, що її супроводжують. Показано, що підшари германію масовою товщиною у 0,5 нм зменшують на 1 нм порогову товщину плівок міді, за якої відбувається зміна їхніх оптичних властивостей, що супроводжує перколяційний перехід. При цьому збільшується відбивальна здатність таких зразків у порівнянні з аналогічними зразками, осадженими на чисту скляну поверхню, що зумовлено більшим ступенем заповненості конденсатом поверхні підкладинки.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, підшари субатомової товщини, пе-

Corresponding authors: Roman Ivanovych Bihun
E-mail: bihun28@ukr.net

Ivan Franko National University of Lviv, 1 Universytetska Str., UA-79000 Lviv, Ukraine
**Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13 Pokrovs'ka Str., 04070 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, O. V. Stroganov, and D. S. Leonov, Influence of Germanium Underlayers on Optical Properties of Nanosize Copper Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 9: 1173–1182 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.09.1173.

перколяція, коефіцієнт відбивання плівок.

The transmission and reflection spectra of thin copper films with different thicknesses (of 2–20 nm) grown under ultrahigh vacuum conditions (where the pressure of the residual gas components does not exceed 10^{-7} Pa) on a clean glass substrate and a glass substrate precoated with a germanium underlayer with thickness of 0.5 nm are investigated in the visible and near-infrared wavelength ranges (300–2500 nm) at 300 K. The mechanisms of formation and the modes of growth of a metal film are crucial for the controlled selection of parameters of the percolation and concomitant optical and electrical phenomena. As shown, the germanium underlayers with a mass thickness of 0.5 nm reduce the threshold thickness of copper films per 1 nm, for which the changes of optical properties accompanied a percolation transition are observed. Herewith, the reflectivity of these samples is increased in comparison with similar films deposited on a clean glass surface because of higher degree of parameter of a surface filling by deposited condensate.

Key words: thin metal films, sublayers of subatomic thickness, percolation, coefficient of reflection of films.

Експериментально досліджено спектри пропускання і відбиття тонких плівок міді різної товщини (2–20 нм), вирощених в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових компонентів газу не перевищало 10^{-7} Па) на чистій скляній підложці і підложці, попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, в видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) при кімнатній температурі (300 К). Механізми формування і режими росту плівки металу є визначальними для контролюваного вибору параметрів перколяції, а також супроводжуваних її оптичних і електричних ефектів. Показано, що підшар германію масовою товщиною 0,5 нм зменшує на 1 нм порогову товщину плівок міді, при якій відбувається зміна їх оптичних властивостей, супроводжується перколяційним переходом. При цьому збільшується відбивальна здатність таких зразків порівняно з аналогічними зразками, осадженими на чисту скляну поверхню, що обумовлено більшою ступенем заповненості конденсатом поверхні підложки.

Ключевые слова: тонкі металічні плівки, підшари субатомної товщини, перколяція, коефіцієнт відбиття плівок.

(Отримано 5 серпня 2017 р.)

1. ВСТУП

Плівки металів товщиною у декілька нанометрів є перспективними для використання в сучасній мікро- та наноелектроніці в якості омичних провідників з високим коефіцієнтом прозорості у видимому та інфрачервоному діапазонах довжин світлових хвиль [1]. Дослідження електричних властивостей та вивчення взаємодії ультра-

тонких шарів з електромагнетним випроміненням цікаве у зв'язку з можливим використанням у сучасному приладобудуванні. У цьому плані важливою проблемою є встановлення особливостей зміни електричних та оптичних параметрів плівки в процесі переходу її від острівцевої будови до суцільного шару при зміні товщини. В області критичного переходу плівка проявляє унікальні оптичні та електричні властивості, зумовлені змінами механізмів релаксації носіїв струму та, зокрема, змінами їхнього розсіювання на поверхні зразка та міжзеренних межах. Важливо встановити критичну товщину шару d_c , при якій проявляється згаданий перехід. Визначення величини d_c можливе у рамках перколяційного підходу [2, 3]. З літератури відомо, що за допомогою підшарів поверхнево активних слабопровідних речовин (Ge, Si, Sb) можна керувати величиною d_c плівок конкретного металу. Ступінь впливу підшару на формування плівки істотно залежить від температури топлення металевого зразка [4].

У даній роботі з метою встановлення критичної товщини d_c , за якої відбувається перколяційний перехід, досліджено оптичні спектри пропускання та відбивання у видимому та ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) тонких шарів міді різної товщини, осаджених на чисту скляну поверхню та на поверхню, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм. Розглянуто кореляцію між оптичними та електричними властивостями при перколяційному переході у досліджуваних плівках міді.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Конденсати плівок міді одержували в умовах статичного надвисокого вакууму (тиск залишкових компонент газу не перевищував 10^{-7} Па) у відповідних скляних експериментальних приладах. Методика препарування плівок міді ідентична методиці, використаній при дослідженні структури плівок металів, описана в попередніх роботах авторів [4]. Плівки міді одержували шляхом конденсації пари термічно випаруваного металу при швидкості нанесення $\approx 0,01$ нм/с на охолоджену до 78 К підкладку в режимі 'quench condensed' з подальшою термостабілізацією за кімнатної температури ($T_{\text{кім}} = 300$ К) впродовж однієї доби. Зауважимо, що електронографічні дослідження структури плівок не виявили ні слідів германію в об'ємі плівки міді (як наслідок можливих дифузійних процесів), ні сполук германію з міддю. Ультратонкі плівки германію товщиною в декілька атомних шарів наносили на підкладку безпосередньо перед конденсацією пари досліджуваного металу при $T = 78$ К. Результати дослідження структури плівок міді за допомогою електронної мікроскопії на просвіт показали, що металеві конденсати

на поверхні підшарів германію є ізотропними та однорідними в площині підкладинки полікристалічними плівками металу. У режимі 'quench condensed' при $T_{\text{під}} \ll 0,5T_{\text{топл}}$ [5, 6], де $T_{\text{топл}}$ — температура топлення металу, вдається формувати полікристалічні плівки металів з періодом кристалічної ґратниці, близьким до аналогічного параметра кристалічної ґратниці масивного металу, та середніми лінійними розмірами кристалітів D , незалежними від товщини плівки металу. Ці розміри становлять $D = 11\text{--}13$ нм для плівок міді, осаджених на чисту аморфну підкладинку, та $D = 8\text{--}9$ нм для плівок міді, осаджених на аморфну підкладинку, попередньо покриту підшаром германію товщиною 0,5 нм. Одержаний результат добре узгоджується з даними про еволюцію структури плівок низки металів (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni), термічно осаджених на аморфні підкладинки вуглецю, в процесі зміни її температури [7, 8]. Оцінку товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п'езокварцового вібратора з чутливістю не гіршою за 0,1 нм та за допомогою додаткових прямих АСМ та СТМ досліджень морфології поверхні [4]. Дослідження спектрів пропускання $T(\lambda)$ та відбивання $R(\lambda)$ плівок міді реалізовано на Shimadzu UV-3600-VIS-NIR у видимій та ближній інфрачервоній областях довжин хвиль в діапазоні $300 \leq \lambda \leq 2500$ нм. Спектри відбивання $R(\lambda)$ досліджували при близькому до нормального куті падіння електромагнетного випромінення $\alpha = 8^\circ$. Зауважимо, що в рамках даного дослідження вважається, що підшари германію не впливають на спектральні характеристики плівок міді, а лише змінюють умови росту та, відповідно, структуру плівки металу.

3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

На рисунку 1, *а* представлено результати експериментального дослідження спектрів відбивання $R(\lambda)$ плівок міді різної товщини, сформованих на чистій скляній підкладинці. На рисунку 1, *б* показано результати дослідження $R(\lambda)$ плівок металу, нанесених на поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм. Для порівняння на згаданих рисунках також наведено спектри $R(\lambda)$ для чистих підкладинок. Зауважимо, що залежності $R(\lambda)$ для чистої скляної підкладинки та скляної підкладинки, покритої підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, при малих товщинах плівок міді у 2–10 нм в ІЧ-області спектру практично не відрізняються між собою. Для товщин плівок міді у 10–20 нм в ІЧ області спостерігається значна відмінність у коефіцієнті відбивання, яку ми пов'язуємо з двома факторами. По-перше, плівкам міді, осадженим на підшари германію, притаманні менші середні лінійні розміри кристалітів, а тому у порівнянні з плівками, сформованими на чистій поверхні скла, ступінь заповнення підкладинки P є

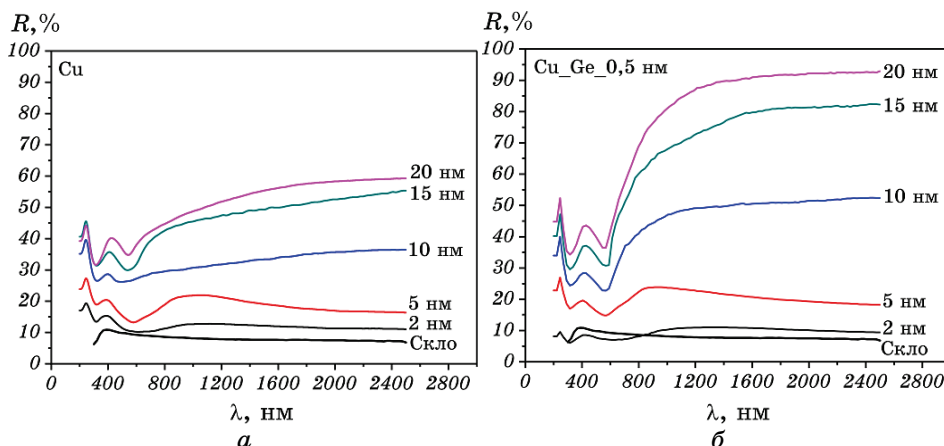


Рис. 1. Спектри відбивання R плівок міді різної товщини: a — плівки, осаджені на чисту скляну підкладку; b — плівки, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриті підшаром германію масовою товщиною у 0,5 нм.

Fig. 1. Spectra of reflection R of copper films of different thickness: a —films deposited on a clean glass substrate; b —films deposited on a glass substrate pre-coated by a germanium layer with a mass thickness of 0.5 nm.

вищим. Крім того, середня амплітуда поверхневих неоднорідностей у плівках міді, осаджених на підшари германію, є меншою у порівнянні з плівками міді, осадженими на чисту скляну підкладку, а тому і коефіцієнт відбивання є більшим. Зауважимо, що згідно [9] збільшення середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h призводить до зменшення коефіцієнта відбивання R , що може бути описане фактором Дебая–Валлера:

$$R = R_0 \exp(-16\pi^2 h^2 / \lambda^2), \quad (1)$$

де R_0 — коефіцієнт відбивання гладкої ($h = 0$) поверхні плівки металу, h — середня амплітуда поверхневих неоднорідностей.

Порівняльна аналіза даних, наведених на рис. 1, a , b , показує, що коефіцієнт відбивання R плівок малих товщин 2–5 нм, сформованих на чистій поверхні скла, менший за коефіцієнт відбивання плівок такої ж товщини, осаджених на поверхні підшару германію. Дане явище можна пояснити на основі порівняння умов формування плівок на чистій поверхні скла та на поверхні підшару германію. На початковій стадії росту плівки зародки кристалізації металу на поверхні скла проявляють тенденцію до коалесценції, у протилежність цьому при зародженні плівки міді на поверхні підшару германію атоми металу створюють ковалентні зв'язки з атомами германію і,

таким чином, достатньо сильно зв'язуються з поверхнею підкладки у місці падіння на поверхню, створюючи дрібні кристаліти, що ускладнює процес коалесценції. В результаті на поверхні підшару германію при нанесенні шару металу даної масової товщини забезпечується більш ефективно заповнення P поверхні підкладки у порівнянні з заповненням чистої поверхні скла, яка покривається кристалітами більших розмірів.

Тому, у випадку формування дуже тонких плівок на чистій поверхні скла, незаповненою металом залишається більша частина поверхні підкладки у порівнянні з випадком плівок, конденсованих на поверхні підшару германію, що і приводить до відмінностей величин коефіцієнта відбивання.

Даний висновок узгоджується з результатами дослідження структури тонких плівок золота, осаджених на чистій скляній підкладці та скляній підкладці, покритій підшарами поверхнево активних речовин. Було показано, що вплив підшарів германію на формування плівок зводиться до запобігання явищу коалесценції зародків кристалізації і, таким чином, до росту плівок, середні розміри кристалітів D у яких менші за середні розміри кристалітів у плівках, нанесених на чисту поверхню скла. Коефіцієнт відбивання R плівок міді великих товщин ($d > 10$ нм) проявляє тенденцію до зростання в міру збільшення товщини плівки металу для довжин

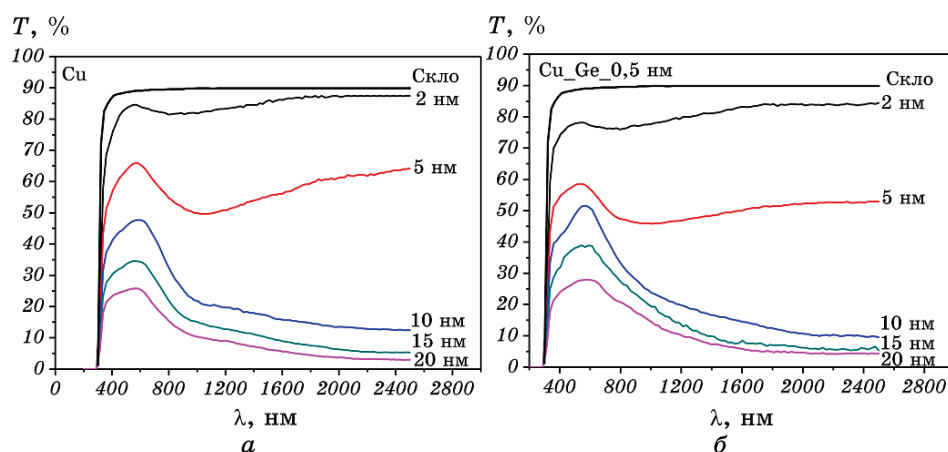


Рис. 2. Спектри пропускання T плівок міді різної товщини: a — плівки, осаджені на чисту скляну підкладку; b — плівки, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриті підшаром германію масовою товщиною у 0,5 нм.

Fig. 2. Transmission spectrum T of copper films with different thickness: a —films deposited on a clean glass substrate; b —films deposited on a glass substrate pre-coated by a germanium layer with a mass thickness of 0.5 nm.

хвиль світла $\lambda > 400\text{--}500$ нм.

Спектральні залежності коефіцієнта пропускання T плівок міді, сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, показані відповідно на рис. 2, *а* і *б*. Для порівняння на згаданих рисунках також наведено спектри $T(\lambda)$ для чистих підкладинок. Зауважимо, що залежності $T(\lambda)$ для чистої скляної підкладинки та скляної підкладинки, покритої підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, практично не відрізняються між собою.

Сказане підтверджує аналіз розмірних залежностей коефіцієнта пропускання T плівок для декількох вибраних довжин хвиль з досліджуваного діапазону. На рисунку 3 показано залежності T від товщини d плівок міді, сформованих на чистій поверхні скла (рис. 3, *а*) та на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (рис. 3, *б*), для семи довжин хвиль, які відповідають ближньому та середньому ІЧ діапазону спектру. Згідно з перколяційним підходом [2], товщина плівки d в точці перетину згаданих

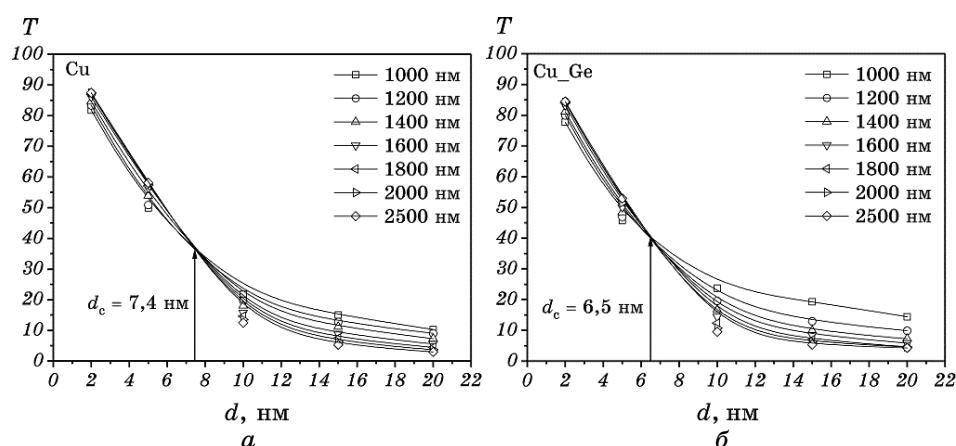


Рис. 3. Розмірні залежності спектрів пропускання плівок міді для різних довжин хвиль: 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2500 нм. Точка перетину кривих відповідає масовій товщині d_c та перколяційному переходу: *а* — плівки міді, осаджені на чисту скляну підкладинку; *б* — плівки міді, осаджені на скляну підкладинку, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною у 0,5 нм; температура вимірювання $T = 300$ К.

Fig. 3. Size dependences of the transmission spectra of copper films for different wavelengths: 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2500 nm. The intersection point of these curves corresponds to the mass thickness d_c of the percolation transition: *a*—films of copper deposited on a clean glass substrate; *b*—copper films deposited on a glass substrate pre-coated with a substrate of germanium with a mass thickness of 0.5 nm; measurement temperature $T = 300$ K.

залежностей відповідає критичній товщині d_c , за якої відбувається перколяційний перехід.

З даних, представлених на рис. 3, видно, що у плівках міді, сформованих на чистій поверхні скла, величина $d_c = 7,4$ нм, а у плівках, нанесених на поверхню підшару германію, $d_c = 6,5$ нм. Зауважимо, що цей результат узгоджується з даними, одержаними в роботах [10, 11] при дослідженні електропровідності плівок міді, виготовлених з використанням аналогічної методики. В цих роботах показано, що при конденсації пари металу в аналогічних умовах на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшаром германію масовою товщиною 5 нм, величини d_c виявилися рівними 7 нм та 6 нм відповідно.

Аналіз розмірних залежностей спектрів поглинання досліджених плівок міді в припущенні ефективного середовища [2] також підтверджує одержаний результат. Розрахунок спектрів поглинання в інфрачервоній області здійснено в наближенні слабпоглинальної підкладки [10]. В результаті одержано, що із зростанням масової товщини плівки металу має місце зростання коефіцієнта поглинання A до певного максимуму, який відповідає товщині плівки металу, рівній d_c , з подальшим падінням величини A в міру зростання товщини плівки. Хід розмірної залежності $A(d)$ справедливий як для плівок міді, нанесених на чисту поверхню скла, так і для плівок, сформованих на поверхні підшару германію.

Встановити вигляд функціональної залежності $A(d)$ на основі одержаних нами експериментальних даних неможливо, оскільки таку залежність можна одержати при неперервному мірянні величин R і T у процесі формування плівки. Для дискретних змін d графік залежності $A(d)$ має вигляд ламаної кривої, показаної на рис. 4.

Спостережувана поведінка розмірних залежностей коефіцієнта поглинання може бути пояснена на основі підходу, що враховує зміни будови плівки металу при зростанні товщини плівки.

Відомо, що дисперсні плівки металів внаслідок плазмонного резонансу сильніше поглинають світло на відмінну від суцільних. Максимум поглинання відповідає області перколяційного переходу [11]. В області товщин до перколяційного переходу ($d < d_c$) плівка складається з ізолюваних острівців, в кожному з яких локалізована електронна підсистема, в якій виникають плазмони під час взаємодії з електромагнетним випроміненням. Більше того, концентрація ізолюваних острівців у приперколяційній ділянці товщин досягає свого максимуму, а тому й коефіцієнт поглинання сягає свого максимального значення $A_{\max} \cong 0,5$. Середні лінійні розміри кристалітів у плівках міді на поверхні підшару германію у 1,4 рази менші за лінійні розміри кристалітів у плівках міді, виготовлених в ідентичних умовах на чистій поверхні скла. Це в свою чергу створює на поверхні підшару германію підвищену концентрацію ізо-

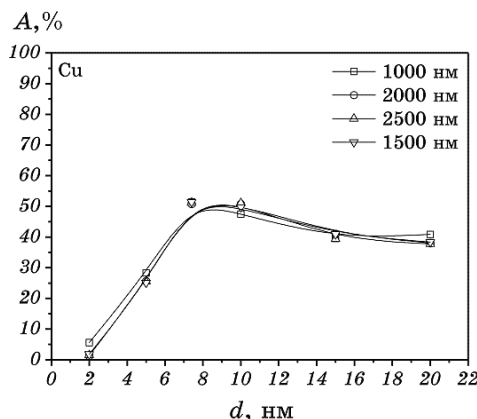


Рис. 4. Розмірні залежності коефіцієнта поглинання плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку ($\lambda = 1000, 1500, 2000, 2500$ нм).

Fig. 4. Size dependences of an absorption coefficient of copper films deposited on a clean glass substrate ($\lambda = 1000, 1500, 2000, 2500$ nm).

льованих острівців, внаслідок чого зростає ступінь заповненості поверхні підкладки металом [4], що в свою чергу зменшує порогову товщину d_c перколяційного переходу та підвищує коефіцієнт відбивання R відповідних плівок металів.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що товщина d_c плівки металу, яка відповідає перколяційному переходу, за даними вимірювань оптичних властивостей тонких плівок міді, добре узгоджується з аналогічною величиною, розрахованою за даними розмірних залежностей опору відпалених плівок міді.
2. Підшари германію зменшують порогову товщину плівки металу, яка відповідає перколяційному переходу за даними оптичних вимірювань, та зсувають її в область менших товщин.
3. Виявлено, що поглинальна здатність плівок міді, осаджених на підшари германію та осаджених на чисту скляну поверхню, сягає максимального значення за товщин, що відповідають перколяційному переходу. Це обумовлено максимальною концентрацією ізолюваних острівців, які формуються на поверхні підкладки в області товщин плівок, що обумовлюють перколяційний перехід.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Axelevitch, B. Gorenstein, and G. Golan, *Physics Procedia*, **32**: 1 (2012).

2. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991).
3. S. Ding, X. Wang, D. J. Chen, and Q. Q. Wang, *Optics Express*, **14**, No. 4: 1541 (2006).
4. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, В. М. Гаврилюх, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, вип. 3: 459 (2015).
5. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology*, **89**, No. 1: 110 (2014).
6. N. Kaiser, *Applied Optics*, **41**, No. 16: 3053 (2002).
7. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **78**, No. 3: 87 (1994) (in Russian).
8. С. І. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, І. Г. Чурилов, *Журнал нано- та електронної фізики*, **7**, No. 2: 02033 (2015).
9. І. А. Гирка, В. Т. Грицына, Ю. Г. Казаринов, І. Н. Мисюра, *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, вип. 29: 97 (2011).
10. Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, Н. С. Колтун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 1: 85 (2013).
11. М. Д. Бучковська, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, № 3: 551 (2013).

REFERENCES

1. A. Axelevitch, B. Gorenstein, and G. Golan, *Physics Procedia*, **32**: 1 (2012).
2. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991).
3. S. Ding, X. Wang, D. J. Chen, and Q. Q. Wang, *Optics Express*, **14**, No. 4: 1541 (2006).
4. R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, O. V. Strohanov, V. M. Havryliukh, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 3: 459 (2015) (in Ukrainian).
5. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, I. G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology*, **89**, No. 1: 110 (2014).
6. N. Kaiser, *Applied Optics*, **41**, No. 16: 3053 (2002).
7. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **78**, No. 3: 87 (1994) (in Russian).
8. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoyi Fizyky*, **7**, No. 2: 02033 (2015) (in Russian).
9. I. A. Girka, V. T. Gritsyna, Yu. G. Kazarinov, and I. N. Misyura, *Naukovyy Visnyk Uzhgorodskogo Universytetu. Seriya Fizyka*, Iss. 29: 97 (2011) (in Russian).
10. R. I. Bigun, M. D. Buchkovs'ka, N. S. Koltun, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 1: 85 (2013) (in Ukrainian).
11. M. D. Buchkovs'ka, R. I. Bigun, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 3: 551 (2013) (in Ukrainian).