Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2008, т. 6, № 1, сс. 17–24

© 2008 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.23.-b, 73.40.Qv, 73.50.Lw, 73.63.-r, 73.63.-b

Вплив сурфактантних підшарів ґерманію на структуру та електропровідність тонких полікристалічних плівок міді нанометрової товщини

Р. І. Бігун, З. В. Стасюк

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

Вивчено структуру та електропровідність тонких плівок міді, нанесених на поверхню полірованого скла та скла, попередньо покритого підшаром ґерманію. Показано, що підшари ґерманію (масовою товщиною 1–5 нм) прискорюють металізацію плівок міді. Згідно з результатами структурних досліджень, попередньо нанесений на підкладку підшар ґерманію сприяє формуванню більш дрібнодисперсних плівок. Експериментально одержані розмірні залежності питомого опору та температурного коефіцієнта опору пояснено в рамках існуючих модельних уявлень про класичний та внутрішній розмірні ефекти.

Исследована структура и электропроводимость тонких пленок меди, нанесенных на поверхности полированного стекла и стекла, предварительно покрытого подслоем германия. Показано, что подслои германия (массивной толщиной 1–5 нм) ускоряют процесс металлизации пленок меди и содействуют формированию более мелкокристаллических пленок меди. Размерные зависимости удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления объяснены с помощью модельных представлений о классическом и внутреннем размерных эффектах.

The structure and electrical conductivity of nanometre thin films of Cu deposited on polished glass surface and glass surface predeposited with germanium sublayer are investigated. As shown, Ge sublayers (with massive thickness of 1–5 nm) hasten Cu-films' metallization and promote formation of more fine-grained Cu films. Size dependences of resistivity and resistance temperature coefficient are explained within the scope of the classical and internal size-effect models.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, класичний та внутрішній розмірні ефекти.

(Отримано 24 березня 2007 р.)

1. ВСТУП

Розробка методик виготовлення провідних плівкових зразків товщиною в декілька десятків атомних шарів із стабільними структурою та електричними властивостями обумовлена потребами сучасного виробництва елементів мікроелектронних пристроїв. Формуванню дуже тонких суцільних металевих шарів на поверхні діелектричних підкладок перешкоджає коагуляція зародків кристалізації конденсату, оскільки енергія взаємодії між атомами металу переважає енергію їх взаємодії з атомами підкладки. Тому в плівках малої товщини існує певна порогова товщина $d_{\min}$, починаючи з якої спостерігається протікання струму в зразку. Величина $d_{\min}$ для конкретної системи підкладка–метал залежить від особливостей технології конденсації пари металу на підкладку. Зниження товщини $d_{\min}$, а відповідно, зменшення товщини, при якій плівка стає електрично суцільною з металевим характером провідності можна здійснити двома методами. По-перше, цього можна досягти при епітаксіальнім нарощуванні шару металу на монокристалічній підкладці. Іншим методом керування зародженням і ростом плівок є використання поверхнево активних покрить субатомної товщини, попередньо нанесених на діелектричну підкладку довільної структури, які протидіють процесам коагуляції зародків кристалізації металу і сприяють зменшенню лінійних розмірів кристалітів у плівці. Дана методика зменшення товщини шару $d_{\min}$, що відповідає порогу протікання електричного струму використовувалась в окремих роботах [1–3], однак в літературі відсутня інформація про результати систематичного дослідження впливу параметрів сурфактантних покрить на структуру та електричні властивості плівок металів. У даній роботі зроблена спроба більш детально вивчити вплив попередньо нанесених на поліроване скло сурфактантних підшарів ґерманію різної товщини на структуру і електропровідність плівок міді нанометрової товщини.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальні дослідження проводили у відпаяних скляних приладах при тиску залишкових газів $\sim 10^{-7}$ Па. Використовувались методики препарування і дослідження плівок, які детально описані в наших попередніх роботах [3–5]. Зауважимо, що напорошення шарів міді і ґерманію здійснювали з використанням методу термічного випаровування матеріалу. Пару матеріалів конденсували на охолоджені до 78 К підкладки з швидкістю не вищою за

(0,05–0,10) нм/с. Контроль масової товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцових вібраторів, розміщених у потоці пари матеріалу. Використання потоків пари речовини каліброваної густини забезпечувало чутливість оцінки масової товщини нанесених шарів не гіршу за 0,1–0,2 нм.

Плівки міді зростаючих товщин одержували шляхом послідовного допорошення металу на раніше виготовлену плівку. Стабілізація структури та електричних властивостей плівок забезпечувалась низькотемпературним відпалом при 370 К протягом однієї години.

Структуру плівок досліджували з використанням просвітлювальних електронної мікроскопії та електронографії в електронному мікроскопі УЭМВ-100. Для структурних досліджень в експериментальному приладі на охолоджену до 78 К скляну підкладку перед препаруванням плівок наносили шар хлористого натрію.

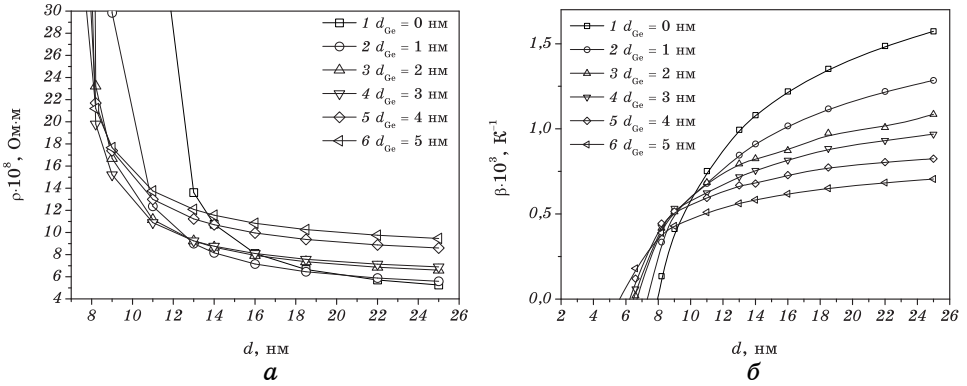
Вимірювання опору плівок здійснювали двозондовим методом з допомогою електронного омметра, вихідний сигнал якого реєстрували комп'ютером. Порогом протікання струму вважали товщину плівок, при якій її опір дорівнює 10^8 Ом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 зображено залежності від товщини d питомого опору ρ (рис. 1, *а*) та температурного коефіцієнта опору β (рис. 1, *б*) плівок міді, нанесених на оплавлене поліроване скло (криві *1*) та на це саме скло, попередньо покрите підшарами ґерманію різної товщини (криві *2–6*). Розрахунок β плівок здійснено для діапазону температур 273–293 К. При проведенні експерименту виявилось, що підшари ґерманію призводять до зменшення товщини $d_{\min}$ плівок міді, при яких досягається поріг протікання електричного струму. Зокрема, при товщині підшару ґерманію $d_{Ge} = 4–5$ нм поява провідності в свіжонанесених плівках міді спостерігається при їх товщині $d_{\min} = 1$ нм, а у плівках відпалених при 370 К при $d_{\min} = 3–5$ нм. При конденсації міді на чисте скло поріг протікання струму у невідпалених плівках спостерігався при $d_{\min} = 4$ нм, а у відпалених — при товщині плівки $d_{\min} = 7–9$ нм.

Аналіз розмірних залежностей температурного коефіцієнта опору плівок міді (рис. 1, *б*) показує, що формування електрично суцільних відпалених плівок (з металевим характером провідності, $\beta > 0$) завдяки впливу підшару ґерманію може бути забезпечене при суттєво менших товщинах ніж у випадку конденсації металу на чисту скляну підкладку.

Пояснення даних, наведених на рис. 1, може бути здійснено на основі існуючих модельних уявлень про перенос заряду в електрично суцільних металевих зразках. Для кількісного опису необхідно використати результати структурних досліджень плівок міді різної



а *б*

Рис. 1. Розмірні залежності питомого опору ρ (*а*) та температурного коефіцієнта опору β (*б*) відпалених (T = 370 К) плівок міді, осаджених на чисту поверхню скла та поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію різної товщини. Міряння виконано при T = 293 К.

товщини, нанесених на скло та підшари ґерманію.

У результаті електронно-мікроскопічного та електронографічного дослідження структури плівок міді різної товщини, нанесених на чисте скло та на підшарки ґерманію показано, що у всіх випадках одержуються неорієнтовані однорідні полікристалічні плівки міді з кристалічною ґратницею аналогічною ґратниці масивного металу. Оцінка середніх лінійних розмірів кристалітів у шарах міді різної товщини була проведена на основі аналізу мікрофотографій та за розширенням ліній рефлексів на електронограмах. Виявилось, що середній лінійний розмір зерна D у площині, паралельній підкладці, для кожної з досліджених систем не залежить від товщини шару, принаймні для плівок міді товщиною 10–40 нм. Про вплив сурфактантного підшару ґерманію на середні лінійні розміри кристалітів в плівках Cu можна судити з даних наведених в табл. 1, в якій подано результати оцінки D у плівках міді товщиною d = 20 нм нанесених на скло або підшари Ge різної товщини.

З табл. 1 видно, що вплив підшару Ge на формування плівки міді призводить до росту плівок, кристаліти в яких мають менші лінійні розміри D ніж розміри кристалітів у плівках Cu, нанесених на чисте скло.

Кількісний опис розмірних залежностей ρ(d) і β(d), наведених на рис. 1, здійснено на основі напівкласичних модельних уявлень про геометричний розмірний ефект, згідно з яким обмеження розмірів зразка призводить лише до зменшення ефективної середньої довжини вільного пробігу носіїв струму за відсутності змін електронної енергетичної структури зразка. Проаналізовані вище результати структурних досліджень плівок показали, що структура плівок міді різної товщини, отриманих конденсацією пари металу на скло чи

ТАБЛИЦЯ 1. Середні лінійні розміри кристалітів D у плівках міді товщиною $d = 20$ нм.

Товщина підшару ґерманію d, нм	0	1	2	3	4	5
D, нм	20	19	16	15	12	11

ТАБЛИЦЯ 2. Питомий опір, температурний коефіцієнт опору та середня довжина вільного пробігу струму в плівках міді безмежної товщини при $T = 293$ К.

Товщина підшару ґерманію d, нм	$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^3$, $К^{-1}$	λ_ρ, нм	λ_β, нм	h, нм	$\beta_\infty\beta_\infty \cdot 10^{11}$, Ом·м·$К^{-1}$
0	3,4	2,2	21	20	10	7,48
1	4,2	1,76	16	15	7,76	7,4
2	5,2	1,4	14	12	6,5	7,28
3	5,6	1,39	12	13	6,23	7,84
4	6,4	1,17	11	9	6	7,49
5	6,8	1,05	12	10	6,05	7,14

підшар ґерманію, не залежить від товщини плівки. Тому для пояснення згаданих розмірних залежностей можна використовувати теорії [6, 7], розвинуті для тонких шарів металу, будова яких не залежить від товщини плівки.

Теорія Фукса–Зондґеймера [6] описує властивості однорідних ізотропних пласкопаралельних шарів товщиною d, співмірною з середньою довжиною вільного пробігу λ електрона, на поверхні яких наявні розсіювальні центри атомного масштабу. Вплив поверхні на перенос заряду зводиться до додаткового розсіяння носіїв струму, що адитивно накладається на об'ємне розсіяння. Це дозволяє ввести в розгляд величини ρ_∞ і β_∞, які є кінетичними коефіцієнтами шару безмежної товщини ($d \to \infty$). Теорія Намба [7] поширює використання моделі [6] на випадок зразків з макроскопічними поверхневими неоднорідностями, які описуються з допомогою параметра h, що має сенс середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей. Процедура співставлення експериментальних даних з результатами модельних розрахунків [6, 7] широко відома з літератури, зокрема вона наведена в [5]. В таблиці 2 подано результати розрахунку ρ_∞, β_∞, λ_ρ, λ_β і h, здійсненого на основі даних рис. 1. Зауважимо, що при обчислені λ_ρ і λ_β вважалося, що розсіяння носіїв струму зовнішніми поверхнями плівки є практично дифузним ($p \approx 0$, тут $0 \le p \le 1$ — коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання носіїв струму).

З таблиці 2 видно, що підшар ґерманію забезпечує формування шарів, поверхня яких менш шорстка ніж у випадку конденсації мі-

ді на чисту поверхню скла. Середня амплітуда макроскопічних поверхневих неоднорідностей h виявилась близькою до половини середніх лінійних розмірів кристалітів: $h \sim D/2$ (D наведено в табл. 1).

Наведені в табл. 2 величини ρ_∞, β_∞ і λ відрізняються від відомих з літератури табличних значень $\rho_0 = 1{,}71 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\beta_0 = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ [8] і $\lambda_0 = 39$ нм [10], що характеризують масивні зразки міді при $T = 293$ К. Відмінність ρ_0, β_0 і λ_0 від даних, показаних в табл. 2, обумовлена додатковим розсіянням носіїв струму міжзеренними межами, наявними в дрібнозернистій металевій плівці.

Теорії внутрішнього розмірного ефекту [11–13] трактують зерномежове розсіяння як розсіяння статичними дефектах, адитивне об'ємному та поверхневому розсіянню. Тому, згідно з цими теоріями, добуток $\rho_\infty\beta_\infty$ повинен співпадати з добутком $\rho_0\beta_0$. Як видно з табл. 2, добутки $\rho_\infty\beta_\infty$ з відхиленням, не більшим за 5–7%, співпадають з величиною $\rho_0\beta_0 = 7{,}19 \cdot 10^{-11}$ Ом·м·К$^{-1}$ [8].

Середня довжина вільного пробігу носіїв струму в плівках, визначена із залежностей $\rho(d)$ і $\beta(d)$, виявилась залежною від середнього розміру кристалітів, що обумовлено зміною внеску зерномежового розсіяння при зміні D.

Згідно з теорією Тельє–Тосе–Пішара, для провідності полікристалічної плівки безмежної товщини ($d \to \infty$) справедливе таке співвідношення [11, 12]:

$$\rho_\infty / \rho_0 = \beta_0 / \beta_\infty = 1 + 3(\lambda_0 / D)\left[(1 - t) / (1 + t)\right], \qquad (1)$$

де λ_0 — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в монокристалі, t — ймовірність міжзеренного тунелювання. Відмінність експериментально отриманих значень ρ_∞ та λ мідних плівок при різних ступенях покриття ґерманієм скляної підкладки, обумовлено різним середнім лінійним розміром D кристалітів плівки:

$$\rho_\infty / \rho_0 = \lambda_0 / \lambda\,. \qquad (2)$$

Для моноблочних по товщині плівок теорія [13] дає подібні вирази:

$$\rho_\infty / \rho_0 = \lambda_0 / \lambda = f(\alpha) = 1 - 3\alpha / 2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + 1 / \alpha) < 1\,; \quad (3)$$

$f(\alpha)$ — зерномежова функція Маядаса–Шацкеса, а $\alpha = \lambda_0 r / D(1 - r)$; r — ймовірність зерномежового розсіяння носіїв струму. При ізотропному розсіянні носіїв струму параметри r і t взаємозв'язані [12]:

$$r / (1 - r) = 2(1 - t) / (1 + t)\,. \qquad (4)$$

Результати співставлення експериментальних даних з виразами (1), (3) і (4) наведено в табл. 3.

Отримані значення параметрів переносу заряду r та t у плівках

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри переносу заряду в плівках міді при $T = 293$ К.

Товщина підшару ґерманію d, нм	Теоретичний вираз теорій [12, 13]	r_ρ	t_ρ	r_β	t_β
0	(5)	0,25	0,71	—	—
	(7)	0,24	0,74	0,25	0,72
1	(5)	0,35	0,61	—	—
	(7)	0,26	0,72	0,27	0,69
2	(5)	0,37	0,57	—	—
	(7)	0,27	0,7	0,26	0,72
3	(5)	0,34	0,62	—	—
	(7)	0,32	0,64	0,34	0,61
4	(5)	0,36	0,57	—	—
	(7)	0,34	0,61	0,37	0,57

міді, нанесених на чисте полірoване скло та полірoване скло, покрите підшаром ґерманію, узгоджуються між собою та з даними, наведеними в інших роботах. Зокрема, отримані результати добре узгоджуються з даними нашої попередньої роботи, в якій вивчено вплив підшарів сурми на металізацію плівок міді [5].

Величина r, розрахована з отриманих нами експериментальних даних ($0{,}25 \le r \le 0{,}37$), добре узгоджується з результатами інших авторів, які для коефіцієнта зерномежового розсіяння носіїв струму у масивних зразках міді наводять значення $0{,}32 \le r \le 0{,}34$ [10] та $0{,}28 \le r \le 0{,}30$ для плівок міді [9].

4. ВИСНОВКИ

Виявлено можливість керування процесом росту кристалітів плівки у вакуумних конденсатах міді шляхом попереднього нанесення підшару ґерманію певної товщини на скляну підкладку.

Встановлено, що теорії квазикласичного розмірного ефекту задовільно описують експериментально отримані розмірні залежності питомого опору та температурного коефіцієнта опору плівок міді товщиною 10–25 нм.

Показано, що наявність сурфактантних підшарів ґерманію на поверхні скляної підкладки зсуває поріг протікання струму в область менших товщин плівки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Schroder and Le Zhang, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **183:** K5 (1994).
2. T. Lewowski and P. Wieczorek, *Appl. Surf. Sci.*, **93:** 85 (1996).

3. З. В. Стасюк, М. М. Козак, Б. Р. Пенюх, Р. І. Бігун, *ФХТТ*, **3**, № 3: 418 (2002).
4. Z. Stasyuk, M. Kozak, B. Penyukh, and R. Bihun, *J. Phys. Stud.*, **7**, No. 2: 207 (2003).
5. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *ФХТТ*, **6**, № 4: 418 (2005).
6. К. Л. Чопра, *Электрические явления в тонких пленках* (Москва: Мир: 1972).
7. Y. Namba, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**: 1326 (1970).
8. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин: Справочник* (Москва: Атомиздат: 1976).
9. E. J. Tochitskij and N. M. Belyavskij, *Phys. Stat. Solid (a)*, **61**: 21 (1980).
10. P. Kwapulinski, J. Rasek, and Z. Gierak, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **107**: 299 (1988).
11. M. Bedda, C. R. Pichard, and A. J. Tosser, *J. Mat. Sci.*, **5**, No. 21: 1405 (1986).
12. H. Tijani, C. R. Pichard, and A. J. Tosser, *J. Mat. Sci.*, **6**, No. 9: 1107 (1987).
13. A. F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys. Rev. B: Solid State*, **B1**: No. 4: 1382 (1970).