

PACS numbers: 61.46.Bc, 68.55.A-, 68.55.J-, 81.10.Jt, 81.15.Ef, 81.15.Np

## Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au

Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, А. В. Бородчук, Я. А. Пастирський

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

Встановлено межі впливу сурфактантних підшарів стибію та германію різних товщин на структуру тонких плівок металів у широкому інтервалі товщин. Показано, що сурфактантні підшари, попередньо нанесені на діелектричне підложжя, зменшують середні лінійні розміри кристалітів у осаджених плівках міді та золота. Виявлено можливість керованого росту та виготовлення тонких плівок металів з наперед заданими властивостями.

The effect of Sb and Ge surfactant underlayers of different thicknesses on Cu and Au metal films in a wide range of film thickness is revealed. As shown, the surfactant underlayers predeposited on dielectric substrates cause decrease of average linear sizes of crystallites in deposited Cu and Au films. The possibility of governed fabrication of thin metal films with specified properties is revealed.

Установлены пределы влияния сурфактантных подслоев сурьмы и германия различных толщин на структуру тонких пленок металлов в широком диапазоне толщин. Показано, что сурфактантные подслои, предварительно нанесенные на диэлектрическую подложку, уменьшают средние линейные размеры кристаллитов в осажденных пленках меди и золота. Обнаружена возможность управляемого роста и изготовления тонких пленок металлов с предварительно заданными свойствами.

**Ключові слова:** сурфактантні підшари, структура тонких плівок, керований ріст.

*(Отримано 20 лютого 2009 р.)*

### 1. ВСТУП

Проблема забезпечення керованого росту металевих плівок із напе-

ред заданою структурою та електрофізичними властивостями є достатньо актуальною у зв'язку із динамічним розвитком сучасної мікро- та наноелектроніки. Ріст металевієї плівки на діелектричній підкладці супроводжується явищем коагуляції зародків кристалізації плівки металу, що в свою чергу, перешкоджає контрольованому росту металевого шару, особливо в області малих товщин ( $d < 20$  нм). Процес коагуляції плівки металу на діелектричне підложжя обумовлений тим, що сили міжмолекулярної взаємодії плівка-підложжя є меншими у порівнянні із силами взаємодії між атомами металу. Одним із шляхів розв'язання даної проблеми є використання поверхнево-активних речовин (сурфактантів), які дозволяють збільшити сили взаємодії між атомами плівки металу та підложжя і, завдяки цьому, зменшити вплив коагуляції на формування плівки металу.

Питання використання сурфактантних підшарів для зменшення впливу коагуляції на ріст металевих плівок неодноразово обговорювалась в літературі (наприклад, [1–6]). У згаданих роботах в якості сурфактантних матеріалів використовувались германій або стибій. Зауважимо, що використання плівок міді, нанесених на кремнійову підкладку, в якості провідних доріжок мікросхем, ускладнене дифузиею атомів міді в об'єм кристала кремнію. Для послаблення цього процесу використовувались сурфактантні підшари танталю [6].

Відсутність чітких критеріїв оптимального вибору матеріалу та параметрів активного покриття на даний час обмежене недостатньою кількістю експериментальних даних, на основі яких можна було б свідомо здійснити цей вибір. Тому експериментальні дослідження впливу підшарів сурфактантних матеріалів на структуру плівок металів є актуальними. У даній роботі досліджено вплив сурфактантних підшарів германію або стибію товщиною  $d_c = 1–6$  нм, попередньо нанесених на поверхню полірованого витопленого скла, на структуру сформованих плівок міді і золота товщиною  $d = 10–100$  нм.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки міді та золота препарували і досліджували в умовах статичного надвисокого вакууму (тиск залишкових газів не перевищував за  $10^{-7}$  Па) у відлютованих скляних експериментальних приладах. В цілому методика експерименту ідентична методиці, що використовувалась нами при дослідженні плівок міді [4]. Зауважимо, що плівки металів одержували конденсацією пари термічно випаруваного металу на охолоджене до 78 К скляне підложжя. Підшари стибію та германію товщиною в декілька атомових шарів наносили на підложжя безпосередньо перед конденсацією плівки металу. Швидкість конденсації пари металів та матеріалів сурфактантних підшарів була меншою за 0,01 нм/с, що запобігало утворенню великих зростків у конденсаті. Досліджували відпалені плівки міді та золота. З метою

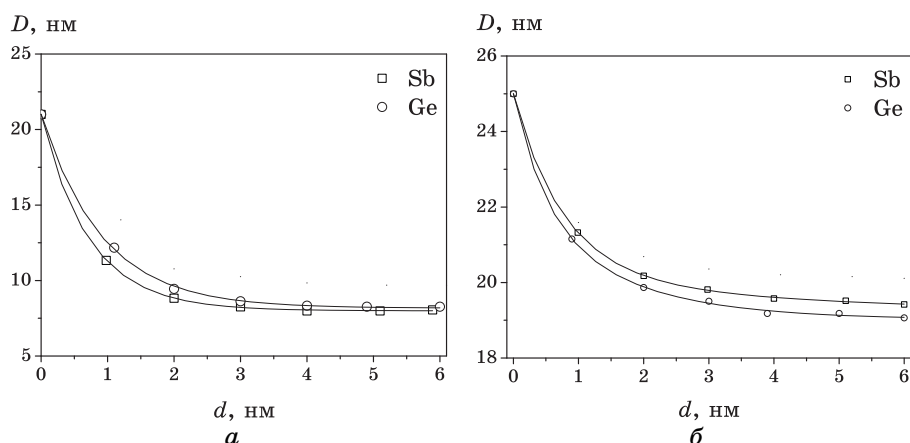
уникнення дифузії сурфактантного підшару в об'єм плівки металу, структуру плівок стабілізували низькотемпературним відпалом при кімнатній температурі ( $T = 293$  К). Оцінка масової товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового вібратора з чутливістю, не гіршою за 0,2 нм. Структуру плівок металів досліджували на просвіт в електроннографі ЕГ-100М та електронних мікроскопах УЕМВ-100К і ПЕМ-100М (енергія жмута електронів становила 50–100 кеВ). Для одержання мікрофотографій плівок, нанесених на скло та скло, покрите підшаром сурфактанта, досліджували вугільні репліки плівок, виготовлені безпосередньо в експериментальному приладі нанесенням шару вуглецю. Вільні плівки для електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень також виготовляли шляхом нанесення металів і сурфактантних підшарів на поверхню полікристалічних плівок NaCl, нанесеної на поверхню скла. Аналіза електроннограм плівок міді та золота проводили з використанням методик, детально описаних в [7–8].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

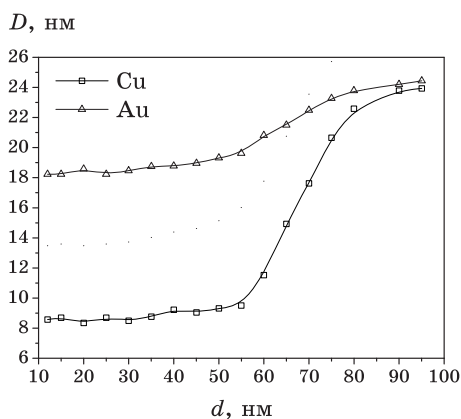
З результатів електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень випливає, що плівки, вирощені за допомогою згаданої технології приготування, є однорідними полікристалічними шарами металу без переважаючої орієнтації кристалітів. Параметри кристалічної ґратниці плівок розраховані за допомогою порівняння з еталонними електроннограмами, одержаними при дослідженні структури ніклевих фольг, з точністю не гіршою за 0,005 нм співпадають з параметрами кристалічної ґратниці масивних металів. Іншим результатом проаналізованих даних, є висновок про відсутність в досліджених плівках домішкових та нерівноважних фаз, а також продуктів реакції плівок металів з сурфактантним підшаром.

Методами електронної мікроскопії та електроннографії досліджено вплив сурфактантних підшарів на середні лінійні розміри кристалітів  $D$  в плівках досліджуваних металів. Оцінку  $D$  здійснено за допомогою вимірювання півширини відповідних дифракційних ліній. Було показано, що сурфактантний підшар сприяє формуванню більш дрібнозернистих плівок, ніж у випадку конденсації металу на чисту діелектричну підкладку. В плівках металу фіксованої товщини середні лінійні розміри кристалітів  $D$  виявляють тенденцію до зменшення при збільшенні товщини підшару сурфактанта  $d_c$ . На рисунку 1 показано залежності  $D$  від товщини підшарів стибію та германію в плівках відповідно міді (а) та золота (б). З рисунка видно, що тенденція до зменшення  $D$  при збільшенні  $d_c$  виявляється у плівках обох металів. Сповільнення ходу залежностей  $D = D(d_c)$  має місце при  $d_c = 4$ –6 нм.

Іншою особливістю впливу сурфактантних підшарів на структу-



**Рис. 1.** Залежності середнього лінійного розміру кристалітів  $D$  плівок міді (а) та золота (б) товщиною  $d = 20$  нм, осаджених на скляне підложжя, попередньо вкрите шаром сурфактанта, від товщини підшару сурфактанта.



**Рис. 2.** Залежності середнього лінійного розміру кристалітів  $D$  в плівках міді та золота від товщини плівки. Плівки осаджені на скляне підложжя, попередньо вкрите підшаром германію товщиною  $d_{\text{Ge}} = 2$  нм.

ру плівок була відсутність розмірної залежності  $D$  від товщини плівки металу. Для прикладу на рис. 2 показано залежності середніх лінійних розмірів кристалітів  $D$  в плівках металів, нанесених на підшари германію товщиною  $d_c = 2$  нм, від товщини плівки металу  $d$ . З рисунка 2 видно, що в діапазоні товщин плівок металів  $d = 10\text{--}60$  нм середні лінійні розміри кристалітів  $D$  в плівках залишаються стабільними. В плівках міді, осаджених на підшар германію товщиною  $d_{\text{Ge}} = 2$  нм, середні лінійні розміри кристалітів  $D_{\text{Cu}} = 9$  нм.

В плівках золота, сформованих в аналогічних умовах,  $D_{\text{Au}} = 14$  нм.

Лише в діапазоні товщин плівок металів  $d = 60\text{--}90$  нм спостерігається збільшення  $D$  до величин, які характерні для плівок, нанесених на поліроване скло. Таким чином, можна стверджувати, що в плівках металів товщиною  $d < 60$  нм середні лінійні розміри кристалітів не залежать від товщини металевої плівки і визначаються лише товщиною  $d_c$  підшару сурфактанта. При  $d < 60$  нм вплив взаємодії атомів металу з атомами матеріялу сурфактанта компенсують сили поверхневого натягу, що існують між атомами металу. У плівках товщиною  $d > 90\text{--}100$  нм середні лінійні розміри кристалітів визначаються переважаючим впливом сил взаємодії між атомами металу.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Використана методика препарування плівок металів забезпечила формування неорієнтованих дрібнокристалічних однорідних плівок з кристалічною ґратницею, аналогічною ґратниці масивного металу і незалежними від товщини шару середніми лінійними розмірами кристалітів. Електроннографічне дослідження на просвіт плівок металів, осаджених на підшари сурфактанта, не виявило сполук досліджуваних металів з матеріалом сурфактантів та інших домішкових або нерівноважних фаз.

2. Нанесений на діелектричну підкладку сурфактантний підшар дозволяє зменшити середні лінійні розміри кристалітів у плівці. Виявлено можливість керуванням середніми лінійними розмірами кристалітів в металевих плівках шляхом добору товщини попередньо нанесеного сурфактантного підшару.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Schroder, *Phys. Stat. Sol. B*, **183**: k5 (1994).
2. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**: 85 (1996).
3. Р. І. Бігун, *ФХТТ*, **6**, № 2: 232 (2006).
4. З. В. Стасюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 781 (2007).
5. А. В. Бородчук, *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.*, **В.33**: 328 (2000).
6. О. А. Новодворский, О. Д. Храмова, К. Венцель, И. В. Барта, *ЖТФ*, **75**, вып. 6: 42 (2005).
7. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: Мир: 1968).
8. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов* (Москва: Мир: 1968).