

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

Моделювання розмірних залежностей електропровідності ультратонких плівок золота на основі теорій квантового розмірного ефекту

Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна
*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Результати дослідження розмірних залежностей електропровідності свіжоосаджених в умовах надвисокого вакууму плівок золота нанометрової товщини кількісно описано з використанням сучасних теорій квантового розмірного ефекту в плівках металів. Показано, що одержані експериментальні дані найкраще узгоджуються з розрахунковими залежностями теорій, які враховують особливості морфології реальних плівок металів.

Результаты исследования размерных зависимостей удельной электропроводимости свежоосаждённых плёнок золота нанометровой толщины в условиях сверхвысокого вакуума количественно описаны с использованием современных теорий квантового размерного эффекта в плёнках металлов. Полученные размерные зависимости удельной проводимости плёнок золота хорошо согласуются с расчётными зависимостями теоретических моделей, учитывающих особенности морфологии поверхности реальных плёнок металлов.

Size dependences of electrical conductivity of quench-condensed Au films on substrate surface under ultra-high vacuum conditions are quantitatively described within the scope of the contemporary theories of quantum size effects. As shown, the experimental data have the best agreement with theoretical calculations, which take into account the peculiarities of surface morphology of real metal films.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, напівпровідникові підшари субатомної товщини, поверхневе та зерномежеве розсіяння.

(Отримано 25 грудня 2014 р.; остаточн. варіант — 15 січня 2015 р.)

1. ВСТУП

Одним з перспективних напрямів розвитку плівкових технологій є розроблення методик приготування ультратонких (товщиною в декілька нанометрів) електрично суцільних металевих плівок, використання яких в електроніці дозволить суттєво зменшити лінійні розміри елементів мікросхем, тим самим збільшить їх щільність на поверхні інтегральних схем та підвищить швидкодію системи. Формування плівки металу на поверхні діелектричної підкладки розпочинається з появи окремих зародків кристалізації, які не контактують між собою, і лише при деякій критичній товщині плівка стає електрично суцільною з омичною провідністю. Суттєвого зменшення цієї критичної товщини можна досягнути за допомогою сумісного використання двох методів, які дозволяють зменшити розмір зародків кристалізації металу, шляхом конденсації пари металу на охолоджену до низької температури підкладку (*as-deposition*) [1] та попереднього нанесення на підкладку підшарів субатомної товщини поверхнево-активних матеріалів (сурфактантних підшарів) [2], що запобігають коалесценції зародків кристалізації.

З іншого боку, проблемою сучасних досліджень ультратонких плівок металів є необхідність створення послідовних, надійних теоретичних підходів, придатних кількісно описати електричні властивості ультратонких плівок металів. Для плівок відносно великих товщин ($d > 10\text{--}15$ нм) існують надійні теорії квазикласичного (геометричного) розмірного ефекту, в яких враховано всі можливі додаткові механізми релаксації носіїв струму в плівці металу, зокрема поверхневе та зерномежове розсіювання та розсіювання, обумовлене існуванням макроскопічних неоднорідностей поверхні (детальний аналіз згаданих моделей подано в огляді [3]). В ультратонких електрично суцільних плівках (товщиною в декілька нанометрів) мають виявлятися квантово-розмірні явища, що в принципі може обумовлювати появу осциляцій кінетичних коефіцієнтів при зміні товщини плівки d , подібно як це спостерігалось у плівках напівметалів [4].

Більшість сучасних теорій квантового розмірного ефекту в плівках металів побудовано на припущенні, що в ультратонких плівках металів реалізується лише механізм релаксації носіїв струму — поверхневе розсіювання (умова балістичного перенесення заряду), а внесок об'ємного розсіювання нехтовно малий. Наслідками такого підходу є відхилення від Матіссенового правила, суть якого полягає в адитивності всіх статичних процесів розсіювання носіїв струму, та складність переходу від опису чисто балістичного перенесення заряду до квазикласичного перенесення в реальній плівці відносно

більших товщин. Короткий аналіз згаданих теорій виконано в [5, 6] при описі розмірних змін електропровідності плівок золота. Там також відзначено, що деякі труднощі теорій [7–11] подолано в моделі [12–14]. В [15] запропоновано новий підхід до розв'язку даної проблеми, що базується на Больцманновому наближенні. В роботі показано, що флуктуації межі плівки металу частково змінюють енергетичний спектр вільних електронів в ультратонкій плівці, тим самим впливають на умови розсіювання носіїв струму в режимі квантового перенесення заряду. В межах розвинутої моделі розраховано розмірну залежність питомої електропровідності плівки з врахуванням особливостей морфології поверхні плівки та ступеня об'ємної досконалості шару. У даній роботі проаналізовано придатність теорій [7–14] та запропонованої в [15] теорії для кількісного опису електропровідності плівок золота, нанесених в умовах надвисокого вакууму на чисту поверхню скла та на поверхню сурфактантних підшарів германію різної товщини.

2. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ, ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Приготування і дослідження плівок здійснювали в умовах надвисокого вакууму при тиску залишкових газів не вищому за 10^{-7} Па у відпаяних скляних експериментальних приладах. У цілому методика досліджень аналогічна методикам, які використовувались у попередніх роботах авторів при дослідженні плівок золота [5, 16, 17]. Формування плівок здійснювали за допомогою методики «замороженої конденсації» ('quench condensed'), яка полягає в напорошенні матеріалів з швидкостями конденсації не вищими за 0,01–0,02 нм/с на охолоджені до низьких температур (у нашому випадку температура зрідженого азоту 78 К) підкладки. Згідно з сучасними уявленнями про згаданий тип конденсації, температура підкладки при нанесенні плівки повинна бути не вищою за 0,1 температури плавлення матеріалу [18], що відповідає зоні I класифікації режимів нанесення плівок металів з пари термічно випаруваного матеріалу [19]. Особливою характеристикою цього режиму є одержання дрібнокристалічних зразків, що обумовлено практично відсутньою поверхневою рухливістю атомів металу після контакту з підкладкою. В якості підкладки в наших роботах використовувалось добре знегазоване тривалим (до 40 годин) прогрівом у вакуумі при температурі біля 400°C оплавлене поліроване скло, що виключає можливість взаємодії атомів металу з адсорбованими поверхнею підкладки атомами чи молекулами хімічно активних речовин. Як сурфактантне покриття, що послаблює коалесценцію зародків кристалізації металу, використовували аморфні підшари германію масовою товщиною до 4 нм. Згідно з [20], у початковій стадії конденсації золота на попередньо нане-

сений на підкладку германій, утворюється аморфна фаза металу, що зумовлено виникненням ковалентних зв'язків між атомами золота та германію. Однак при деякій критичній товщині d_0 плівка золота переходить у дрібнокристалічний стан (при товщині підшару Ge 4 нм для плівки Au $d_0 = 1,8$ нм), і надалі при зростанні товщини плівки золота має місце ріст плівки шар за шаром з лінійними розмірами кристалітів у площині, паралельній підкладці, незалежними від товщини плівки металу (принаймні до товщин 10 нм). В згаданому діапазоні товщин діаметер ґранул D лежить у межах ($10 < D < 21$) нм. Відпал плівок золота при кімнатній температурі не призводить до зміни розмірів кристалітів. Структурні зміни спостерігались при відпалі плівок Au при $t = 200$ с [20]. Згадані СТМ-дослідження виконано безпосередньо у вакуумному приладі при тиску газів, нижчому за 10^{-6} Па. Виконані нами структурні дослідження реалізовано при кімнатній температурі з плівками, переміщеними з вакуумного приладу в пристрій для СТМ-досліджень. Визначені таким чином характеристики лінійних розмірів кристалітів добре узгоджуються з даними [20], принаймні, для плівок золота, нанесених на підшар германію масовою товщиною 4 нм. Згадані вище лінійні розміри кристалітів зберігаються для плівок золота нанесених на підшар германію до товщин 45–50 нм.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ПЛІВОК ЗОЛОТА

На рисунку 1 наведено розмірні залежності питомого опору ρ плівок золота щойно нанесених на чисту поверхню скла та на поверхню підшарів германію різної товщини. Виміри виконано за двозондовою методикою з використанням приладу В7-34А та комутатора для здійснення почергового вимірювання електропровідності декількох плівок, що наносились на підшари германію різної товщини. Результати вимірювань безпосередньо записувались у пам'ять комп'ютера. Використання комутатора забезпечило короткотривале вимірювання опору, і тим самим дозволило уникнути відпалу плівок внаслідок протікання через них вимірювального струму. З даних, наведених на рисунку, видно, що наявність підшару германію на скляній підкладці сприяє появі провідності плівок золота при товщинах менших за товщину плівки, при якій з'являється електропровідність у плівках Au, нанесених на чисту поверхню скла. Очевидним є також те, що питома провідність плівок відносно великої товщини, нанесених на чисту поверхню, є вищою за провідність плівок, нанесених на підшари германію. Причиною такої відмінності є вплив підшару германію, який приводить до росту кристалітів менших розмірів, ніж у випадку плівок, нанесених на чис-

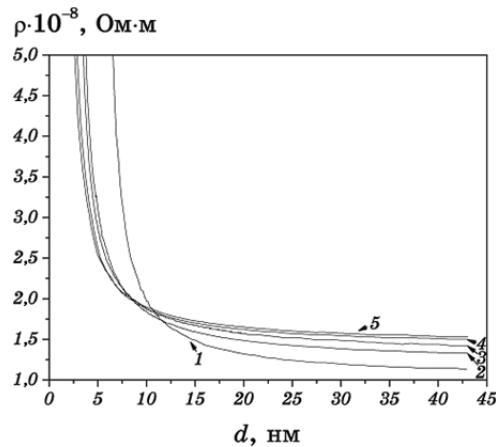


Рис. 1. Розмірні залежності питомого опору свіжонанесених плівок золота при $T = 78$ К, осаджених на чисту скляну підкладку (1) та підкладку, попередньо покриту шаром германію з масовою товщиною 1 нм (5), 2 нм (4), 3 нм (3) та 4 нм (2).

ту поверхню скла. Зокрема, в плівках, нанесених на чисту поверхню скла, середній розмір кристалітів $D = 20$ нм, а у плівках, нанесених на підшар германію товщиною 2 нм — $D = 15$ нм.

Наведені на рис. 1 залежності $\rho(d)$ в діапазоні товщин $d > 10$ нм можна кількісно описати за допомогою квазикласичних теорій Фукса–Зондгаймера, Намби та Тельє–Тоссе–Пішар [3], використавши як підгінні параметри наступні величини: $\sigma_{\infty} = 1/\rho_{\infty}$ — питома провідність плівки безмежної товщини, λ — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в тонкій плівці за умови дифузного відбивання носіїв струму поверхнями плівки, h — середня амплітуда поверхневих неоднорідностей, розрахована з використанням моделі Намби. Внаслідок виконаного розрахунку одержано величини згаданих параметрів, наведені у таблиці. У таблиці також присутня величина d_c — перколяційна товщина плівки, знайдена шляхом лінеаризації залежностей опору плівок R від товщини d . Згідно з перколяційною теорією [21], у плівці товщиною d_c з'являється перший канал металічної провідності. Реальна плівка стає електрично суцільною з чисто металевим характером електропровідності при товщинах порядку $d = (1,5-2)d_c$. Величини, наведені в таблиці, використано для подальших розрахунків з використанням теорій квантового розмірного ефекту.

На рисунках 2–4 показано результати зіставлення експериментальних розмірних залежностей питомої електропровідності $\sigma(d)$ плівок золота, свіжонанесених при $T = 78$ К відповідно на чисту поверхню скла та на поверхню скла, попередньо покриту підшарами

ТАБЛИЦЯ. Параметри перенесення заряду в плівках золота, свіжонанесених при $T = 78$ К на чисту поверхню скла та поверхню підшарів германію різної товщини.

Товщина підшару Ge, нм	$\rho_{\infty}, 10^{-7}$ Ом·м	λ , нм	h , нм	d_c , нм
0	1,01	10	5,1	5,6
1	1,20	9	2,4	3,6
2	1,31	9	2,2	3,4
3	1,40	8	1,7	3,0
4	1,51	7,6	1,5	2,8

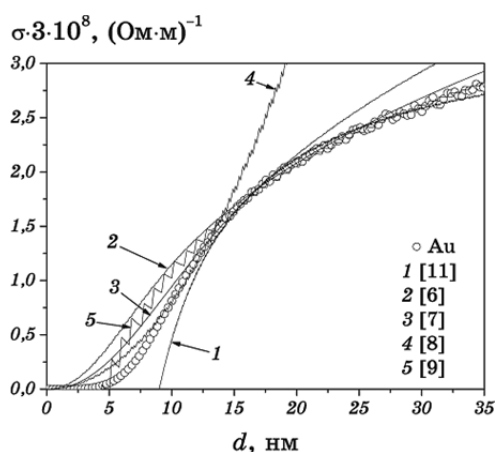


Рис. 2. Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної на чисту скляну підкладку плівки золота при $T = 78$ К: маркери — експериментальні дані), суцільні криві — теоретичні апроксимації моделями [15] (1), [7, 8] (2), [9] (3), [10, 11] (4), [12–14] (5).

германію масовою товщиною 1 нм та 4 нм, з розрахунковими залежностями, одержаними за допомогою виразів теорій квантового розмірного ефекту [7–15]. Процедура здійснення подібних розрахунків детально описана в [6, 15].

Зауважимо, що надійний кількісний опис кінетичних коефіцієнтів за допомогою теорій [7–15] можливий лише для суцільних плівок. Тому, слід сподіватись, що добре узгодження експериментальних залежностей з теоретичними повинно спостерігатись для плівок золота, нанесених на чисту поверхню скла при товщинах плівок d більших за 10–12 нм, а для плівок, нанесених на підшар германію масовою товщиною 4 нм, при $d > 5$ –6 нм.

Аналіз даних, наведених на рис. 2–4, показує, що теорії [12–14] і [15] достатньо добре описують залежності $\sigma(d)$ для широких діапа-

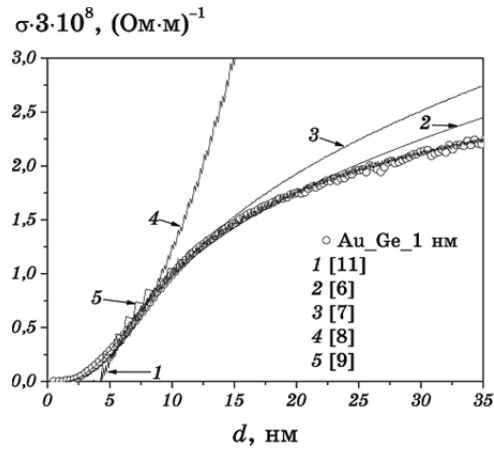


Рис. 3. Розмірні залежності питомої провідності плівки золота, свіжонанесеної на підшар германію товщиною 1 нм при $T = 78$ К: маркери — експериментальні дані, суцільні криві — теоретичні апроксимації моделями [15] (1), [7, 8] (2), [9] (3), [10, 11] (4), [12–14] (5).

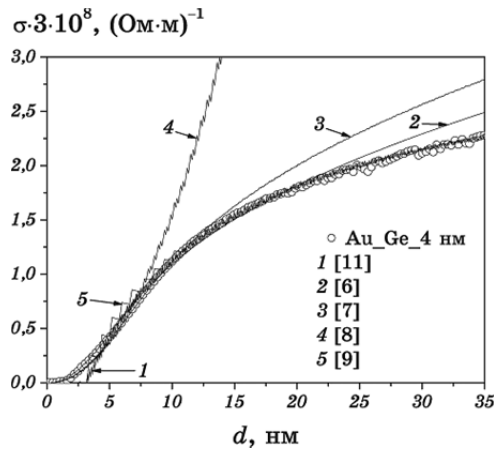


Рис. 4. Розмірні залежності питомої провідності плівки золота, свіжонанесеної на підшар германію товщиною 4 нм при $T = 78$ К: маркери — експериментальні дані, суцільні криві — теоретичні апроксимації моделями [15] (1), [7, 8] (2), [9] (3), [10, 11] (4), [12–14] (5).

зонів товщин плівок, починаючи з близьких післяперколяційних товщин ($d \sim 2d_c$) і до ділянки товщин, що відповідають квазикласичному режиму перенесення заряду ($d > 15$ нм). Теоретичні криві, побудовані на основі цих теорій, плавно переходять у залежності, передбачені теоріями квазикласичного геометричного розмірного ефекту.

Очевидним є також факт, що найкраще зіставлення результатів розрахунку за цими теоріями з експериментальними даними має місце в плівках, нанесених на підшар германію, макроскопічна шерсткість поверхні яких найменша.

Деяке неузгодження між результатами розрахунків, виконаних у межах теорій [12–14] і [15], виникає при оцінці параметрів шерсткості поверхні. В [15] характеристикою шерсткості поверхні плівки є величина, що має сенс середнього відхилу δ локальної товщини плівки від товщини d пласкопаралельного шару. Цю величину з достатнім ступенем точності можна вважати рівною половині амплітуди поверхневих неоднорідностей h (величини, розрахованої на основі моделі Намби; наведено у табл.). Згідно з виконаною оцінкою, величина δ змінюється від $\delta = 2,4$ нм для плівок Au, нанесених на чисту поверхню скла, до $\delta = 0,85$ нм для плівок, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 4 нм. Цей діапазон зміни параметра шерсткості поверхні задовільно узгоджується з результатами розрахунків на основі моделі Намби та результатами СТМ-досліджень плівок, виконаних нами в [18, 20]. У моделі [12–14] величина середньоквадратичної амплітуди поверхневих неоднорідностей виявилась атомного масштабу (від 0,13 до 0,3 нанометрів) для плівок золота, нанесених на поверхню підшарів германію різної товщини, та дещо вищою (0,8 нм) для плівок, нанесених на чисту поверхню скла. Цей результат не узгоджується з даними, одержаними при прямому вивченні шерсткості плівок за допомогою СТМ.

На відміну від теорій [12–15], теорії [7–11], побудовані на основі чисто квантово-механічного підходу без врахування існування перехідної ділянки товщин, в межах якої є як балістичне, так і квазикласичне перенесення заряду, виявилися непридатними для охоплення широкого діапазону товщин плівок, і тому за їх допомогою опис $\sigma(d)$ можливий лише для вузьких ділянок значень d . Прикладом цього є теорія [10, 11], яка добре описує близьку до степеневі залежність залишкової провідності плівок золота від товщини d в області малих товщин [15], однак виявилась абсолютно непридатною для пояснення провідності плівок у діапазоні товщин плівок, в якому існує квазикласичне перенесення заряду.

3. ВИСНОВКИ

1. В роботі підтверджено придатність теорій квантового розмірного ефекту, запропонованих в [12–14] та [15] для кількісного опису розмірних залежностей питомої електропровідності суцільних дрібнокристалічних плівок золота в діапазоні товщин, що відповідають режимам як квантового, так і квазикласичного перенесення заряду.
2. Параметри макроскопічної шерсткості поверхні плівок Au, ви-

значені з використанням виразів теорії [15], добре узгоджуються з результатами експериментального дослідження поверхні плівок за допомогою СТМ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. C. Dynes, J. P. Garno, and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, No. 7: 479 (1978).
2. K. Schroder and Zhang Le, *phys. status solidi (b)*, **183**: k5 (1994).
3. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 4: 521 (2001).
4. В. Б. Сандомирский, *ЖЭТФ*, **52**, № 1: 158 (1967).
5. М. Д. Бучковська, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 12: 1659 (2013).
6. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
7. Z. Tesanovic, M. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 2760 (1986).
8. Z. Tesanovic, *Solid State Phys.*, **20**, No. 6: L829 (1987).
9. N. Trivedi and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **38**, No. 17: 12298 (1988).
10. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989).
11. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11581 (1991).
12. L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 11: 7325 (1995).
13. R. Munoz, G. Vida, G. Kremer, L. Moraga, and C. Arenas, *J. Phys.: Condensed Matter*, **11**: 299 (1999).
14. R. Munoz, A. Concha, F. Mora, and R. Espejo, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4514 (2000).
15. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 6: 723 (2014).
16. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 6: 827 (2008).
17. Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, В. М. Гаврилюх, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 4: 531 (2014).
18. K. L. Ekinci and J. M. Valles, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 11: 7347 (1998).
19. C. R. Grovenor, H. T. Hentzell, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **32**, No. 5: 773 (1984).
20. K. L. Ekinci and J. M. Valles, *Acta Metall.*, **46**, No. 13: 4549 (1998).
21. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B: Condensed Matter*, **167**: 185 (1990).

REFERENCES

1. R. C. Dynes, J. P. Garno, and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, No. 7: 479 (1978).
2. K. Schroder and Zhang Le, *phys. status solidi (b)*, **183**: k5 (1994).
3. Z. V. Stasyuk and A. I. Lopatyn'skyi, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **2**, No. 4: 521 (2001) (in Ukrainian).

4. V. B. Sandomirskiy, *ZhETF*, **52**, No. 1: 158 (1967) (in Russian).
5. M. D. Buchkovska, R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 12: 1659 (2013) (in Ukrainian).
6. A. P. Shpak, R. I. Bigun, Z. V. Stasyuk, and Yu. A. Kunitsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 2: 339 (2010) (in Ukrainian).
7. Z. Tesanovic, M. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 2760 (1986).
8. Z. Tesanovic, *Solid State Phys.*, **20**, No. 6: L829 (1987).
9. N. Trivedi and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **38**, No. 17: 12298 (1988).
10. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989).
11. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11581 (1991).
12. L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 11: 7325 (1995).
13. R. Munoz, G. Vida, G. Kremer, L. Moraga, and C. Arenas, *J. Phys.: Condensed Matter*, **11**: 299 (1999).
14. R. Munoz, A. Concha, F. Mora, and R. Espejo, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4514 (2000).
15. R. I. Bihun and Z. V. Stasyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 6: 723 (2014) (in Ukrainian).
16. R. I. Bihun and Z. V. Stasyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 6: 827 (2008) (in Ukrainian).
17. R. I. Bigun, M. D. Buchkovska, V. M. Havrilyukh, O. E. Kravchenko, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 4: 531 (2014) (in Ukrainian).
18. K. L. Ekinci and J. M. Valles, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 11: 7347 (1998).
19. C. R. Grovenor, H. T. Hentzell, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **32**, No. 5: 773 (1984).
20. K. L. Ekinci and J. M. Valles, *Acta Metall.*, **46**, No. 13: 4549 (1998).
21. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B: Condensed Matter*, **167**: 185 (1990).