

## METALLIC SURFACES AND FILMS

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

### Вплив підшарів кремнію на оптичні властивості тонких плівок срібла

Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, В. М. Гаврилук, 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*

Досліджено вплив розмірного ефекту на електричні та оптичні властивості тонких плівок срібла, осаджених на чисту скляну підкладку та підкладку, попередньо покриту підшаром кремнію масовою товщиною 0,5 нм. Спектри оптичного пропускання тонких плівок срібла різної товщини (2–20 нм) та вплив на них підшарів кремнію досліджено у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм). Величини перколяційної товщини та перколяційного показника розраховано в рамках перколяційної моделі. Виявлено, що вплив перколяційних явищ на оптичні та електричні властивості тонких плівок срібла задаються механізмом росту та режимом формування плівки срібла на поверхні підкладки. Показано, що підшари кремнію масовою товщиною 0,5 нм зменшують на  $\Delta d = 5,5$  нм порогову товщину  $d_c$  плівок срібла, за якої перколяційний перехід проявляється в оптичних властивостях системи, що обумовлено більш дрібнокристалічною структурою плівки металу, сформованої на поверхні підшару Si, та збільшенням кількості ізольованих металевих острівців на одиниці площі підкладки.

Corresponding authors: Roman Ivanovych Bihun  
E-mail: [bihun28@ukr.net](mailto:bihun28@ukr.net)

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

Please cite this article as: R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, V. M. Gavrylukh, and D. S. Leonov, Influence of Silicon Sublayers on the Optical Properties of Silver Thin Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 12: 1567–1574 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.12.1567](https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1567).

**Ключові слова:** тонкі металеві плівки, підшари субатомної товщини, перколяція.

The peculiarities of optical adsorption and percolation in thin Ag films of different thicknesses (2–20 nm) and influence of 0.5 nm thickness Si underlayers on it in visible and near-infrared wavelength regions (300–2500 nm) is investigated experimentally. The peculiarities of growth mechanism and the mode of metal film formation on an amorphous glass substrate have main impact on percolation phenomena in silver thin films. The 0.5 nm Si underlayers decrease the threshold thickness  $d_c$  of percolation in Ag films on  $\Delta d = 5.5$  nm, which exhibits in the optical properties. Such samples have higher optical adsorption versus Ag films deposited on pure glass substrate, because of the finer polycrystalline structure of Ag films on Si and higher concentration of isolated metal islands on substrate.

**Key words:** thin metal films, underlayers of subatomic thickness, percolation.

Експериментально досліджено особливості оптичного поглинання і перколяції в тонких плівках срібла різної товщини (2–20 нм). Також вивчено вплив підслоїв кремнія товщиною 0,5 нм в видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) на плівки срібла. Перколяційні явища в досліджуваних тонких плівках срібла обумовлені особливостями механізму росту і режимом формування плівки на аморфній стеклянній підложці. Показано, що підслої кремнія масовою товщиною 0,5 нм зменшують на  $\Delta d = 5,5$  нм порогову товщину  $d_c$  плінок срібла, при якій перколяційний перехід проявляється в оптичних властивостях системи, що обумовлено більш мелкокристалічною структурою плівки срібла, сформованої на поверхності Si, і збільшенням кількості металічних островків на одиницю площі підложки.

**Ключевые слова:** тонкие металлические плёнки, подслои субатомной толщины, перколяция.

*(Отримано 10 жовтня 2019 р.; остаточн. варіант — 07 листопада 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Взаємозв'язок між електричними та оптичними властивостями тонких провідних шарів є предметом уваги сучасної мікро- та наноелектроніки [1–3], оскільки саме параметри плівки металу задають функціональні властивості сучасних сенсорних дисплеїв [4]. Вплив розмірного ефекту суттєво впливає на фізичні властивості нанорозмірних плівок металу. Металеві конденсати товщиною в декілька нанометрів є перспективними для використання в якості омичних провідників з високим коефіцієнтом прозорості у видимому та інфрачервоному діапазонах довжин хвиль. Оскільки тонкий шар металу може перебувати в суцільному і диспергованому (острівцевому) стані, відкритим залишається питання про механізми та особливо-

сті переходу з одного стану в інший. Товщина плівки металу, при якій виникає перший омичний канал провідності, що відповідає початку переходу від диспергованого до суцільного стану називається перколяційною товщиною  $d_c$ . Відомо, що в околі  $d_c$  плівка металу проявляє аномальні оптичні та електричні властивості, які можуть бути пояснені за допомогою перколяційної моделі [2, 3]. Можливість керування величиною  $d_c$  дозволить отримати омичнопровідні плівки металів з високою оптичною прозорістю в діапазоні  $d = 2\text{--}10$  нм [3].

В роботі, з метою встановлення кореляції між оптичними та електричними властивостями плівки металу в області товщин  $d_c$  плівок, які відповідають перколяційному переходу, експериментально вивчено спектри пропускання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) плівок срібла нанометрової товщини до  $d < 20$  нм та розмірні залежності їхнього питомого опору. Плівки срібла різної товщини осаджували на чисту скляну поверхню та поверхню, попередньо покрити підшаром кремнію масовою товщиною 0,5 нм. У роботі детально розглянуто особливості перколяційного переходу та його впливу на оптичні та електричні властивості досліджуваних плівок срібла.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки срібла препарували в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових компонент газу не перевищував за  $10^{-7}$  Па) у скляних та металевих експериментальних приладах. В цілому методика експерименту ідентична методиці, використаній нами при дослідженні структури плівок золота [2, 3] і основана на модифікованому підході Мовчана–Демчишина [5, 6]. Пару термічно випаруваного металу конденсували на охолоджену до 78 К підкладку (методика ‘quench condensed’) з подальшою термостабілізацією шару при  $T = 293$  К протягом однієї доби. Це виключало можливість дифузії підшарів кремнію в об’єм досліджуваних плівок срібла. Підшари кремнію товщиною в декілька атомних шарів наносили на підкладку безпосередньо перед конденсацією пари досліджуваного металу. Структуру плівок срібла досліджували в електронному мікроскопі на просвіт. Було показано, що при швидкості конденсації пари металу та підшарів кремнію на аморфну підкладку меншу за 0,01 нм/с, були отримані однорідні, ізотропні в площині підкладки та полікристалічні металеві конденсати. Підкреслимо, що дана методика формування плівки металу на підкладці за температури  $T_{\text{пл}} \leq 0,3T_{\text{пл}}$  [5, 6] ( $T_{\text{пл}}$  — температура топлення металу) дозволяє отримувати полікристалічні плівки металів з періодом кристалічної ґратниці, аналогічним параметрам кристалічної ґратниці масивного металу з середніми лінійними розмірами кристалітів  $D$ , незалежними від товщини плівки і рівними

$D = 20\text{--}24$  нм для плівок срібла, осаджених на чисту аморфну підкладку, та  $D = 12\text{--}13$  нм для плівок срібла, осаджених на аморфну підкладку, попередньо покриту підшаром кремнію  $0,5$  нм [3]. Оцінку масової товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п'езокварцового вібратора з чутливістю, не гіршою за  $0,1$  нм, та за допомогою прямих АФМ та СТМ досліджень морфології поверхні.

Дослідження спектрів пропускання  $T(\lambda)$  та відбивання  $R(\lambda)$  плівок проведено за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-3600-VIS-NIR у видимій та ближній інфрачервоній областях довжин хвиль в діапазоні  $300 \text{ нм} \leq \lambda \leq 2500 \text{ нм}$ .

Дослідження проведено за значення кута падіння електромагнітного випромінювання ( $\alpha = 8^\circ$ ), близького до нормалі. В рамках даного дослідження вважаємо, що підшари кремнію не впливають на оптичні властивості плівок металу (оскільки  $d_c \ll \lambda_0$ ), а лише змінюють умови заповнення поверхні підкладки та структуру плівки металу масовою товщиною  $d$ .

### 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

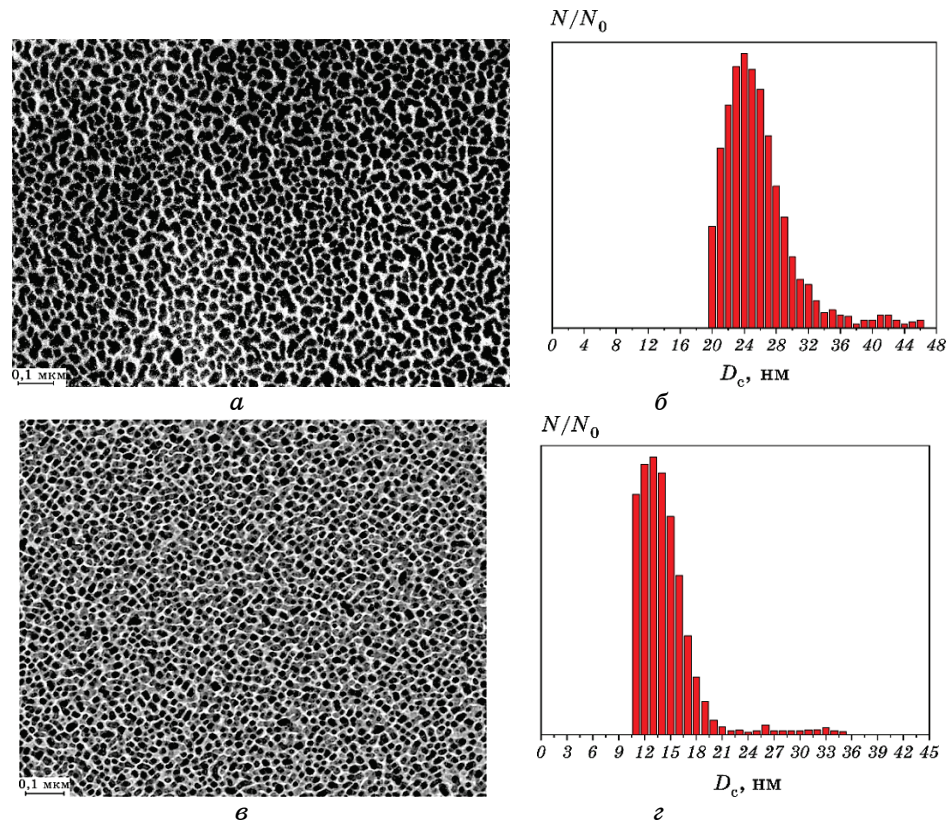
Проаналізуємо результати електронної мікроскопії досліджуваних плівок срібла, отриманих за допомогою модифікованої методики Мовчана–Демчишина [5, 6]. Нагадаємо, що використання методики дозволило формувати плівки срібла з незалежними від товщини середніми лінійними розмірами кристалітів. Незважаючи на те, що верхня температурна межа, яка відповідає першій температурній зоні Мовчана–Демчишина, відповідає температурі  $T_{\text{пл}} \leq 0,3T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{пл}} = 961 \text{ К}$ ), завдяки використанню підшарів кремнію вдалось отримувати стабільні плівки срібла із заданими фізичними властивостями.

На рисунку 1 наведено результати електронної мікроскопії на просвіт плівок срібла масовою товщиною  $10$  нм, осаджених на чисту аморфну поверхню вуглецю (рис. 1, *a*) та підкладки попередньо покриту підшаром кремнію масовою товщиною  $0,5$  нм (рис. 1, *в*). З рисунку 1, *a*, *в* видно, що густина острівців на поверхні підкладки, покритої кремнієм, є вищою в порівнянні з плівками срібла, осадженими на поверхню чистої підкладки, що обумовлено послабленням процесу коалесценції зародків кристалізації на поверхні підкладки внаслідок виникнення ковалентного зв'язку між атомами срібла та кремнію. Відповідний аналіз гістограм плівок срібла, показаних на рис. 1, *б*, *г*, вказує на те, що середні лінійні розміри острівців на поверхні підкладки зменшились з  $24$  нм до  $13$  нм, а форма розподілу проявляє тенденцію до зменшення її півширини. За присутності підшарів кремнію на поверхні підкладки вдається отримати більш однорідну полікристалічну плівку срібла.

Проаналізуємо розмірні залежності спектрів оптичного пропус-

кання  $T(\lambda)$  плівок срібла, осаджених на чисту скляну підкладку (рис. 2, *a*) та підкладку, попередньо покриту підшарами кремнію масовою товщиною 0,5 нм (рис. 2, *б*). Хід розмірної залежності  $T(\lambda, d)$  проявляє монотонний спадний характер з ростом товщини плівки металу  $d$ , що в основному обумовлено зростанням оптичної товщини  $i$ , відповідно, збільшенням поглинальної здатності досліджуваного зразка.

При цьому, розмірні залежності  $T(\lambda, d)$  перетинаються в деякій



**Рис. 1.** Електронна мікроскопія на просвіт (*a*, *в*) та гістограми розподілу кристалітів на поверхні підкладки від їхніх середніх лінійних розмірів (*б*, *г*) тонких плівок срібла масовою товщиною 10 нм, осаджених на чисту аморфну підкладку вуглецю (*a*, *б*) та на підкладку, попередньо покриту підшаром кремнію масовою товщиною 0,5 нм (*в*, *г*).

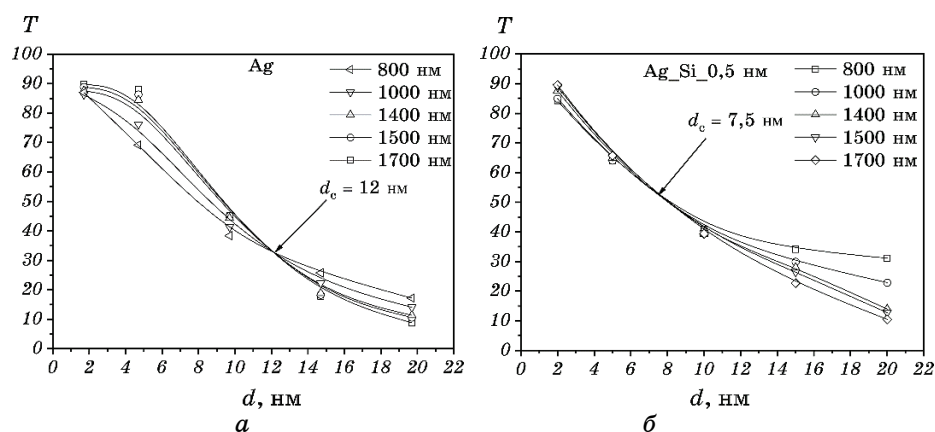
**Fig. 1.** Electron transmission microscopy (*a*, *в*) and histograms of crystallites distribution on the surface of the substrate with their average linear dimensions (*б*, *г*) of thin silver films with a mass thickness of 10 nm deposited on both pure amorphous carbon substrate (*a*, *б*) and substrate predeposited with germanium underlayer with mass thickness of 0.5 nm (*в*, *г*).

точці, що відповідає масовій товщині  $d_c$ , за якої відбувається перколяційний перехід, оскільки в його околі коефіцієнт пропускання  $T(\lambda, d)$  плівки металу не залежить від довжини електромагнітної хвилі  $\lambda_0$  [7]. У випадку плівок срібла, осаджених на чисту скляну поверхню,  $T(\lambda, d) = 30\%$  (рис. 2, *а*), а для аналогічних плівок, осаджених на підшарі кремнію,  $T(\lambda, d) = 53\%$  (рис. 2, *б*).

Збільшення величини  $T(\lambda, d)$  обумовлене зменшенням масової товщини перколяційного переходу  $d_c$ .

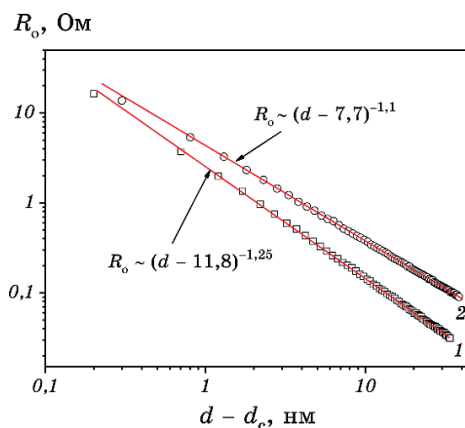
З отриманих даних видно, що величина  $d_c$  для плівок срібла, осаджених на чисту скляну підкладку становить 12 нм, в той час як для аналогічних плівок, осаджених на підшари кремнію масовою товщиною 0,5 нм,  $d_c = 7,5$  нм.

Отриманий результат достатньо добре корелює з величиною  $d_c$ , розрахованою з розмірних залежностей електроопору  $R$  плівок срібла, побудованих як залежності  $R = f(d - d_c)$  та представлених на рис. 3. Для них показано, що при конденсації пари металу на чисту аморфну скляну підкладку  $d_c = 11,8$  нм (рис. 3, крива 1), а для аналогічних зразків, осаджених на підшари кремнію масовою товщиною 0,5 нм,  $d_c = 7,7$  нм (рис. 3, крива 2). Отриманий результат добре корелює зі структурними даними (рис. 1), оскільки підшари кремнію



**Рис. 2.** Розмірні залежності спектрів пропускання  $T$  плівок срібла для різних довжин хвиль. Точка перетину кривих відповідає масовій товщині  $d_c$  перколяційного переходу плівки срібла: *а* — плівки срібла, осаджені на чисту скляну підкладку; *б* — плівки срібла, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром кремнію масовою товщиною 0,5 нм.

**Fig. 2.** Dimensional dependences of the transmission spectra  $T$  of silver films for different wavelengths. The point of the curves crossing corresponds to the mass thickness of the percolation transition of the silver film: *a*—silver films deposited on glass substrate; *b*—silver films deposited on glass substrate pre-coated with silicon layer with mass thickness of 0.5 nm.



**Рис. 3.** Розмірні залежності  $R \sim (d - d_c)^{-\gamma}$  для плівок срібла: 1 — плівки срібла, осаджені на чисту скляну підкладку; 2 — плівки срібла, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром кремнію масовою товщиною 0,5 нм.

**Fig. 3.** Dimensional dependences of electrical resistance  $R \sim (d - d_c)^{-\gamma}$  for silver films: 1—silver films deposited on a glass substrate; 2—silver films deposited on a glass substrate precoated with silicon underlayer with mass thickness of 0.5 nm.

покрощують ефективність заповнення поверхні підкладки та дозволяють формувати більш дрібнокристалічну структуру плівки металу.

## 5. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що значення перколяційної товщини  $d_c$ , розрахованої з оптичних та електричних розмірних залежностей досліджуваних плівок срібла, добре кількісно узгоджуються між собою.
2. Підшар кремнію зменшує критичну товщину  $d_c$  плівки металу, за якої відбувається перколяційний перехід, що обумовлено формуванням на ньому більш дрібнокристалічної структури та збільшенням кількості ізольованих металевих острівців на одиницю площі підкладки.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Azelevitch, V. Gorenstein, and G. Golan, *Physics Procedia*, **32**: 1 (2012).
2. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, М. Д. Бучковська, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 5: 601 (2018).
3. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 7: 931 (2018).

4. G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, No. 9: 4086 (1976).
5. Б. А. Мовчан, А. В. Демчишин, *Физика металлов и металловедение*, **28**, вып. 4: 653 (1969).
6. K. L. Ekinici and J. V. Valles, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 11: 7347 (1998).
7. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991).

## REFERENCES

1. A. Axelevitch, B. Gorenstein, and G. Golan, *Physics Procedia*, **32**: 1 (2012).
2. R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, O. V. Strohanov, M. D. Buchkovska, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 5: 601 (2018) (in Ukrainian).
3. R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, O. V. Strohanov, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 931 (2018) (in Ukrainian).
4. G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, No. 9: 4086 (1976).
5. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **28**, Iss. 4: 653 (1969) (in Russian).
6. K. L. Ekinici and J. V. Valles, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 11: 7347 (1998).
7. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991).