

PACS numbers: 72.10.Fk, 73.23.-b, 73.25.+i, 73.40.-c, 73.50.Bk, 73.61.At, 85.40.Xx

Квантовий розмірний ефект в електропровідності плівок міді, нанесених на поверхню підшарів кремнію та сурми

Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, В. М. Гаврилюх, Я. А. Пастирський,
З. В. Стасюк

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

Результати дослідження розмірних залежностей електропровідності щойно нанесених, «заморожено конденсованих» в умовах надвисокого вакууму плівок міді нанометрової товщини кількісно описано з використанням сучасних теорій квантового розмірного ефекту в металевих плівках. Осадження плівок міді на попередньо нанесені підшари сурми чи кремнію уможливають формувати зразки з меншою амплітудою поверхневих неоднорідностей. Показано, що одержані експериментальні дані найкраще узгоджуються з розрахунковими залежностями теорій, які враховують особливості морфології реальних плівок.

Conductivity–thickness dependences of quench-condensed copper films under ultrahigh-vacuum conditions are quantitatively described within the scope of the quantum-size effect modern theories for metal films. Copper films deposited on antimony or silicon underlayers form metal samples with smaller surface inhomogeneities. As shown, the experimental data have the best agreement with the theoretical calculations, which take into account the peculiarities of real metal-film surface morphology.

Результаты исследования размерных зависимостей свежеприготовленных, «замороженно конденсированных» в условиях сверхвысокого вакуума плёнок меди нанометровой толщины количественно описаны с использованием современных теорий квантового размерного эффекта в металлических плёнках. Рост конденсатов меди на поверхности подслоя сурьмы или кремния обеспечивает формирование плёнки с меньшей амплитудой поверхностных неоднородностей. Показано, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчётными зависимостями теорий, учитывающих особенности морфологии реальных плёнок.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, поверхнєве та зерномежове розсіяння, напівпровідникові підшари субатомової товщини, розмірні ефекти.

(Отримано 3 грудня 2014 р.)

1. ВСТУП

Мініатюризація вузлів систем сучасної мікро- та наноелектроніки вимагає подальшого удосконалення методик препарування тонких плівок різних матеріалів.

Є потреба створювати ультратонкі електропровідні шари з наперед заданими стабільними структурою та електричними властивостями. Успішне розв'язання цієї проблеми пов'язане з необхідністю вирішення як технологічних питань, що забезпечували б формування електрично суцільних шарів заданої будови, так із розвитком модельних уявлень про особливості явищ перенесення заряду у створених плівках, на основі яких можна було б прогнозувати їхні електричні властивості в залежності від товщини шару. Розв'язання останньої проблеми можливе лише на основі подальшого розвитку знань про фундаментальні властивості речовини в умовах обмеження розмірів зразка.

На даний час є декілька підходів до одержання відповідної інформації. Властивості суцільних металевих плівок відносно великих товщин ($d > 10\text{--}15$ нм) надійно можна описати на основі теоретичних моделей класичного та внутрішнього розмірних ефектів, які базуються на розв'язку Больцманного кінетичного рівняння з врахуванням в інтегралі зіткнень внесків поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму. Є достатньо детальні огляди з даного питання, зокрема [1].

У діапазоні менших товщин плівок очікуваним є прояв впливу розмірного квантування на явища перенесення заряду в металевих плівках, подібно до квантових розмірних ефектів у плівках напівметалів та напівпровідників [2]. В достатньо тонких плівках напівметалів та напівпровідників спостерігаються розмірні осциляції кінетичних коефіцієнтів з періодом, що дорівнює половині довжини де Бройлевої хвилі електрона провідності. Спостереження розмірних осциляцій кінетичних коефіцієнтів у плівках металів можливі лише у зразках з дуже досконалою поверхнею, оскільки осциляції є результатом інтерференції відбитих поверхнею електронних хвиль, а довжина де Бройлевої хвилі електрона провідності металу завжди менша за 1 нм. Похибки визначення товщини плівки є величинами такого самого порядку. Тому теоретичний опис експериментальних розмірних залежностей явищ перенесення заряду в ультратонких дрібнокристалічних металевих плівках звичайно зводиться до підтвердження характеру зміни кінетичних коефіцієнтів із зміною товщини шару.

На даний час є лише незначна кількість теорій квантового розмі-

рного ефекту в плівках металів, придатних до практичного порівняння з результатами експериментальних досліджень. В першу чергу, це — теорії [3–8]. Проаналізуємо придатність згаданих теорій для пояснення експериментальних розмірних залежностей питомої провідності плівки міді, сформованих на поверхні підшарів сурми та кремнію субатомної товщини. В [9] було показано, що підшари кремнію, германію та сурми, попередньо нанесені на скляну підкладку, можуть бути використані для керування лінійними розмірами кристалітів в конденсатах золота, міді та срібла. Підшари цих матеріалів протидіють коалесценції зародків кристалізації в плівці металу, а тому підбором масової товщини речовини підшару можна змінювати лінійні розміри кристалітів у плівці металу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Приготування і дослідження плівок міді здійснювали в умовах надвисокого вакууму при тиску залишкових газів на вищому за 10^{-7} Па (тиск активних компонентів залишкових газів нижчий за 10^{-9} Па) у відпаяних скляних експериментальних приладах. У цілому використана в роботі методика експерименту аналогічна методикам, які використовувались у наших попередніх роботах [9–11]. Формування плівок здійснювали з допомогою методики «замороженої конденсації» ('quench condensed'), яка полягає в напорошенні матеріалів, з швидкостями конденсації не вищими за 0,01–0,02 нм/с на охолоджену до 78 К підкладку. Ця температура підложжя конденсації є нижчою за 0,1 температури топлення міді і відповідає зоні I класифікації режимів нанесення плівок металів з пари термічно випаруваного металу [12]. Особливістю цього режиму конденсації є одержання дрібнокристалічних зразків унаслідок практичної відсутності поверхневої рухливості атомів металу після контакту з підкладкою. В якості підложжя використовувалося знегазоване тривалим (сумарно до 40 годин) прогрівом у вакуумі при температурі 400°C отоплене поліроване скло, що виключає можливість взаємодії атомів металу з адсорбованими поверхнею підложжя атомів чи молекул хімічно активних речовин. Сурфактантні підшари сурми чи кремнію масовою товщиною до 4 нм наносили на охолоджене підложжя безпосередньо перед напорошенням металу. Опір підшарів перевищував 10^8 Ом. Як і випадку плівок золота, нанесених на підшар германію в аналогічних умовах [13], плівки міді формувалися дрібнокристалічними шарами з ростом шар за шаром до товщин, не менших за 50 нм. Середні лінійні розміри кристалітів у плівках, визначені з СТМ-досліджень, були в межах 19–21 нм для плівок Си, нанесених на чисту поверхню скла, і в межах від 8 нм до 15 нм для плівок міді, нанесених на поверхню підшарів Sb та Si різної товщини.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ПЛІВОК МІДІ

На рисунку 1 наведено розмірні залежності питомого опору ρ плівок міді, щойно нанесених на чисту поверхню скла (крива 1) та на поверхню підшарів кремнію товщиною 1 нм і 3 нм (відповідно криві 2 і 3), а на рис. 2 — плівок міді, нанесених на чисту поверхню скла (крива 1) та на поверхню підшарів сурми масовою товщиною 1 нм і 3 нм (відповідно криві 2 і 3)). Вимірювання проведено за двозондовою методикою з використанням приладу В7-34А та комутатора для здійснення почергового вимірювання електричного опору декількох плівок, що наносились на підшари кремнію чи сурми різної товщини. Результати вимірювань безпосередньо записувались у пам'ять комп'ютера. Використання комутатора забезпечило короткотривале вимірювання опору і тим самим уможливило уникнути відпалу плівок при протіканні через них вимірювального струму. Відтворюваність результатів експерименту в різних серіях досліджень була доброю. З даних, наведених на рисунках, видно, що наявність підшару Si чи Sb на поверхні скляної підкладки сприяє появі електропровідності плівок міді при товщинах, менших за товщину плівки, при якій з'являється електропровідність у плівках, нанесених на чисту поверхню скла.

Оскільки у плівок міді, нанесених на підшари кремнію чи сурми, розміри кристалітів менші, ніж у плівок, нанесених на чисту поверхню скла, то очевидно, що питомий опір плівок великих товщин,

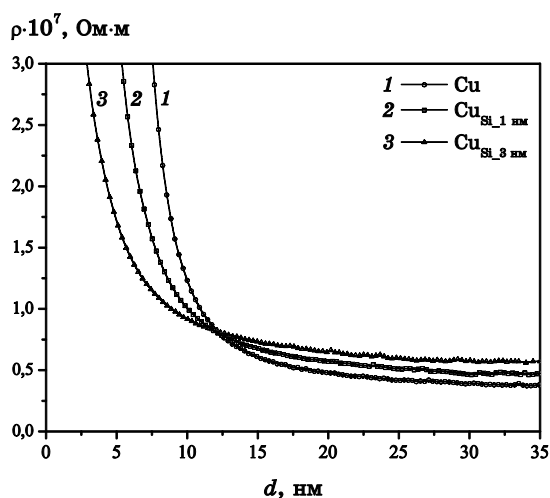


Рис. 1. Розмірні залежності питомого опору $\rho = \rho(d)$ свіжонанесених плівок міді на чисту поверхню скла (крива 1) та на скло, покрите підшаром кремнію масовою товщиною 1 нм (крива 2) і 3 нм (крива 3).

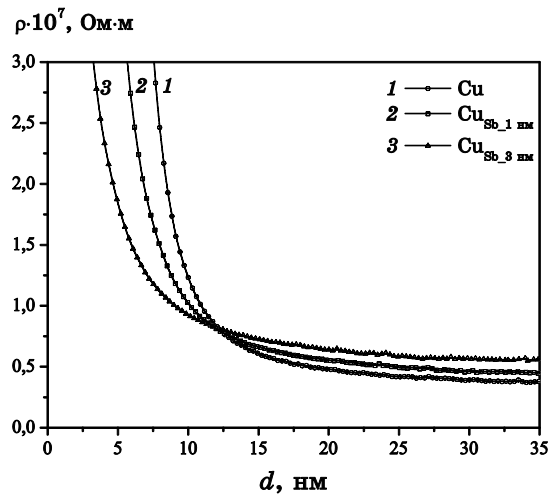


Рис. 2. Розмірні залежності питомого опору $\rho = \rho(d)$ свіжонанесених плівок міді на чисту поверхню скла (крива 1) і на скло, покрите підшаром сурми масовою товщиною 1 нм (крива 2) та 3 нм (крива 4).

нанесених на чисту поверхню скла, є меншим за питомий опір плівок такої ж товщини, нанесених на поверхню підшарів сурми чи кремнію.

Показані на рис. 1 залежності $\rho(d)$ в діапазоні товщин, більших за 10–15 нм, можна надійно кількісно описати з допомогою квазикласичних теорій Фукса–Зондгаймера та Намба [1], використавши в якості параметрів величину $\sigma_{\infty} = 1/\rho_{\infty}$ — питому провідність (питомий опір) плівки безмежної товщини (використання цього параметра коректне, оскільки середні лінійні розміри кристалітів у плівці не залежать від її товщини); λ — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в плівці даної структури за умови дифузного відбивання носіїв струму поверхнями плівки; h — середня амплітуда поверхневих неоднорідностей, розрахована з використанням моделі Намба. В результаті виконаного розрахунку одержано величини згаданих параметрів, показані у табл. У таблиці також наведено величину d_c — перколяційну товщину плівки, знайдену шляхом лінеаризації залежностей опору плівок R від товщини d . Згідно з перколяційною теорією [14] у плівці товщиною d_c з'являється перший канал металевої провідності. Реальна плівка стає електрично суцільною з чисто металевим характером електропровідності при товщинах порядку $d = (1,5-2)d_c$. Залежності $R(d)$ спрямляються у вигляді $R(d) \sim (d - d_c)^{-\gamma}$ для плівок міді, нанесених на скло та підшари кремнію чи сурми при значеннях параметра γ в діапазоні $1,1 \leq \gamma < 1,3$, що свідчить про 2D-перколяційний пошаровий ріст плівки із збільшенням її товщини. Величини, наведені в табл., ви-

ТАБЛИЦЯ. Параметри перенесення заряду у плівках міді, щойно нанесених при $T = 78$ К на чисту поверхню скла та поверхню кремнію або сурми різної товщини.

Товщини підшару, нм	$\rho_{\infty} \cdot 10^7$, Ом·м	λ , нм	h , нм	d_c , нм
0	1,10	16	6,8	6,5
Si, 1 нм	1,2	14	4,6	4,9
Si, 3 нм	1,43	11	2,5	3
Sb, 1 нм	1,15	14	5,4	5,1
Sb, 3 нм	1,40	11	3,8	3,7

користано для проведення розрахунків з використанням теорії квантового розмірного ефекту [4–8].

Процедура порівняння експериментальних даних з теоретичними залежностями [4–7] детально описана в [11] при обговоренні результатів дослідження електропровідності плівок міді, нанесених на підшари германію. Теорія [8] розвинута у межах Больцманової моделі, і можливість її використання проаналізовано на прикладі плівок CoSi_2 .

Результати співставлення експериментальних даних, одержаних для плівок міді щойно нанесених при $T = 78$ К на чисту поверхню скла та на поверхню підшарів сурми масовою товщиною 1 нм та кремнію масовою товщиною 3 нм, з теоретичними розмірними за-

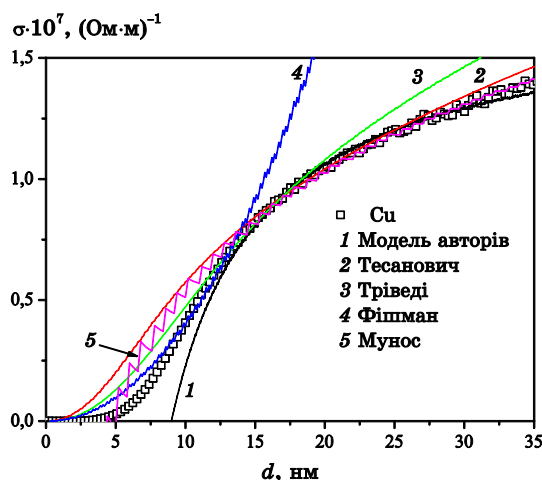


Рис. 3. Розмірні залежності питомої провідності свіжнанесеної на чисте скляне підложжя плівки міді (квадрати — експериментальні дані) при $T = 78$ К; суцільні криві — теоретична апроксимація моделями [8] (1), [3] (2), [4] (3), [5] (4), [7] (5).

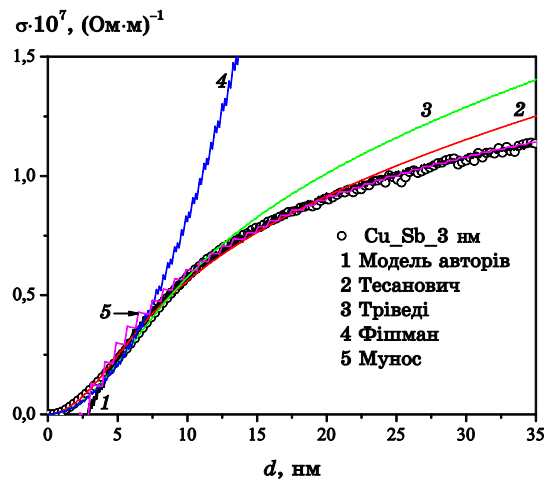


Рис. 4. Розмірні залежності питомої провідності свіжнанесеної на підшар сурми товщиною 1 нм плівки міді (квадрати — експериментальні дані) при $T = 78$ К; суцільні криві — теоретична апроксимація моделями [8] (1), [3] (2), [4] (3), [5] (4), [7] (5).

лежностями $\sigma = \sigma(d)$ показано відповідно на рис. 3–5.

Оскільки теорії [3–8] розвинуті для суцільних плівок, то варто сподіватися, що узгодження експериментальних даних з теоретичними розмірними залежностями можливе лише за товщин плівок $d \geq 1,5-2d_c$. Саме тому для плівок міді, нанесених на чисту поверхню скла таке узгодження має місце при товщинах плівок, суттєво більших, ніж у плівок, сформованих на поверхні підшару кремнію чи сурми. Для теорій Тесановича [3], Триведі–Ашкрофта [4] та Фішмана–Цалецькі [5], побудованих на принципі чисто балістичного перенесення заряду без врахування внеску можливої релаксації носіїв струму в об'ємі плівки, наявний достатньо вузький інтервал товщин плівок, в якому теоретичні залежності добре описують розмірну залежність σ .

При цьому варто зауважити, що знайдені з допомогою цих теорій параметри поверхневих неоднорідностей плівок в межах сумарних похибок експерименту та розрахунку узгоджуються з відповідними параметрами, розрахованими з допомогою квазикласичних теорій, та результатами СТМ-дослідження плівок.

Теорії [6, 7] та [8] достатньо добре описують залежності $\sigma = \sigma(d)$ у широкому інтервалі товщин, і при великих товщинах плівок відповідні залежності плавно переходять у криві, розраховані на основі квазикласичного підходу. Графіки відповідних розмірних залежностей, розрахованих на основі цих теорій, практично співпадають між собою. Недоліком результатів розрахунків, виконаних на основі теорії [6, 7] є одержання характеристик поверхневих неоднорід-

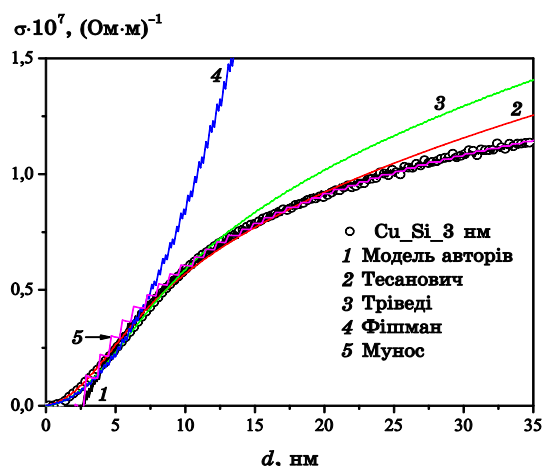


Рис. 5. Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної на підшар кремнію товщиною 3 нм плівки міді (квадрати — експериментальні дані) при $T = 78$ К; суцільні криві — теоретична апроксимація моделями [8] (1), [3] (2), [4] (3), [5] (4), [7] (5).

ностей на рівні атомового масштабу, що уможлиблює стверджувати, що поверхня плівки є атомово гладкою, незалежно від матеріалу підложжя (скло чи поверхня підшару кремнію або сурми): середньоквадратична величина відхилення точок поверхні від площини одержується рівною $\delta = 0,1-0,2$ нм; аналогічна величина одержується і для кореляційної характеристики поверхневих шерсткостей ζ . Параметри поверхневих неоднорідностей, розраховані на основі [8], виявилися близькими до величин, одержаних при СТМ-дослідженнях плівок та розрахованих на основі квазикласичної моделі Намба. Зауважимо, що у [8] характерним параметром поверхневих неоднорідностей є величина Δh , яка має сенс середнього відхилення локальної товщини плівки від товщини d пласкопаралельного шару. Цю величину з достатнім ступенем точности можна вважати близькою до половини амплітуди поверхневих неоднорідностей h (величини розрахованої на основі моделі Намба). Для плівок міді, щойно нанесених на чисту поверхню скла, $\Delta h = 3$ нм ($h = 6,8$ нм), а для плівок, щойно нанесених на підшари кремнію та сурми масовою товщиною 3 нм, відповідно $\Delta h = 0,9$ нм ($h = 3$ нм) і $\Delta h = 1$ нм ($h = 3,8$ нм).

Подібні висновки про можливість використання теорій [3–8] для опису властивостей електропровідности плівок міді можна зробити і при аналізі розмірних залежностей $\sigma = \sigma(d)$ для плівок, нанесених на поверхню підшарів кремнію або сурми інших товщин. Зауважимо, що величини параметрів ρ_∞ , λ , h , Δh , визначених для згаданих плівок, набувають значень, що узгоджуються з даними, одержани-

ми для плівок свіжонанесених на чисту поверхню скла та поверхню підшарів Si чи Sb масовою товщиною у 3 нм.

Таким чином, запропонована у [8] модель квантового перенесення заряду в плівках металів уможливило достатньо добре кількісно прогнозувати розмірні залежності питомої електропровідності дрібнокристалічних плівок.

4. ВИСНОВКИ

1. Кількісний опис розмірних залежностей питомої провідності ультратонких плівок міді здійснено в рамках сучасних теорій квантово-розмірних ефектів. Підтверджена можливість доброго узгодження результатів розрахунків кінетичних коефіцієнтів в ділянці товщин плівок, при яких має місце квантовий механізм перенесення заряду.

2. Попереднє нанесення підшарів кремнію або германію на поверхню скляного підложжя в значній мірі прискорює формування електрично суцільної плівки міді.

3. Підтверджено придатність квантових теоретичних моделей [7, 8] для кількісного опису розмірних залежностей електропровідності дрібнодисперсних плівок міді в умовах квантового та квазикласичного перенесення заряду.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *ФХТТ*, **2**, № 4: 521 (2001).
2. В. Б. Сандомирский, *ЖЭТФ*, **52**, № 1: 158 (1967).
3. Z. Tesanovic, M. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 2760 (1986); Z. Tesanovic, *Solid State Phys.*, **20**, No. 6: L829 (1987).
4. N. Trivedi and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **38**: 12298 (1988).
5. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989).
6. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11581 (1991).
7. L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 11: 7325 (1995).
8. R. Munoz, G. Vida, G. Kremer, L. Moraga, and C. Arenas, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 299 (1999).
9. R. Munoz, A. Concha, F. Mora, and R. Espejo, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4514 (2000).
10. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 6: 723 (2014).
11. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, № 2: 339 (2010).
12. М. Д. Бучковська, *ФХТТ*, **13**, № 4: 916 (2012).
13. М. Д. Бучковська, Н. С. Колтун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 12: 1659 (2012).
14. C. R. Grovenor, H. T. Hentzell, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **32**, No. 5: 773 (1984).

15. K. L. Ekinici and J. M. Valles, *Acta Metall.*, **46**, No. 13: 4549 (1998).
16. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B: Condensed Matter*, **167**: 185 (1990).

REFERENCES

1. Z. V. Stasyuk and A. I. Lopatynskiy, *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **2**, No. 4: 521 (2001) (in Ukrainian).
2. V. B. Sandomirskiy, *Zhurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **52**, No. 1: 158 (1967) (in Russian).
3. Z. Tesanovic, M. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 2760 (1986); Z. Tesanovic, *Solid State Phys.*, **20**, No. 6: L829 (1987).
4. N. Trivedi and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **38**: 12298 (1988).
5. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989).
6. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11581 (1991).
7. L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 11: 7325 (1995).
8. R. Munoz, G. Vida, G. Kremer, L. Moraga, and C. Arenas, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 299 (1999).
9. R. Munoz, A. Concha, F. Mora, and R. Espejo, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4514 (2000).
10. R. I. Bigun and Z. V. Stasyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 6: 723 (2014) (in Ukrainian).
11. A. P. Shpak, R. I. Bigun, Z. V. Stasyuk, and Yu. A. Kunitsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 2: 339 (2010) (in Ukrainian).
12. M. D. Buchkovska, *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **13**, No. 4: 916 (2012) (in Ukrainian).
13. M. D. Buchkovska, R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 12: 1659 (2013) (in Ukrainian).
14. C. R. Grovenor, H. T. Hentzell, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **32**, No. 5: 773 (1984).
15. K. L. Ekinici and J. M. Valles, *Acta Metall.*, **46**, No. 13: 4549 (1998).
16. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B: Condensed Matter*, **167**: 185 (1990).