

PACS numbers: 64.60.ah, 64.60.an, 72.10.Fk, 72.15.Qm, 73.40.-c, 73.50.Bk, 73.61.At

Вплив підшару германію на процес перколяції в тонких плівках паладію

Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, Б. Р. Пенюх, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов*

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

Досліджено електропровідність щойнонанесених ультратонких плівок паладію. Показано, що попередньо нанесений на діелектричне підложжя підшар германію субатомової товщини пришвидшує процес металізації плівок паладію. Для пояснення процесу металізації шару використано перколяційну теорію. Підшар германію сприяє 2D-механізму росту плівки металу. Розмірні залежності питомого опору плівки паладію описано за допомогою теорій перенесення заряду в системах обмежених розмірів.

Electrical conduction in as deposited ultrathin palladium films is investigated. Predeposition of subatomic-thickness Ge sublayer on dielectric substrates hastens metallization of palladium films. The percolation theory is used for explanation of the metallisation in palladium layer. The germanium sublayer promotes 2D mechanism of metal film growth. The size dependences of palladium film conductivity are explained within the scope of the electronic transport theory in finite-size systems.

Исследована электропроводность свежесозданных ультратонких плёнок палладия. Показано, что предварительное осаждение на диэлектрическую подложку подслоя германия субатомной толщины ускоряет процесс металлизации плёнок палладия. Для объяснения процесса металлизации слоя использована перколяционная теория. Подслой германия содействует 2D-механизму роста плёнки металла. Размерные зависимости электропроводности плёнок палладия описаны с помощью теорий электронного переноса в системах ограниченных размеров.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, перколяція, електропровідність.

(Отримано 15 серпня 2012 р.)

1. ВСТУП

Розроблення методик препарування ультратонких провідних плівкових шарів зі стабільною структурою та електричними властивостями обумовлено потребами сучасного виробництва мікроелектронних приладів. У початковій стадії зародження і росту металевої плівки на діелектричній підкладці коагуляція зародків кристалізації металу призводить до формування шарів з острівцевою структурою. Металевий характер провідності в плівці звичайно формується при відносно великих товщинах плівок, коли окремі острівці фізично контактують між собою. Послабнення процесу коагуляції в плівці можна досягти шляхом попереднього нанесення на діелектричну підкладку підшарів слабопровідних поверхнево-активних матеріалів завтовшки в декілька атомових шарів. З цією метою можуть використовуватися різні матеріали, зокрема, германій, кремній, стибій [1]. Використання згаданих підшарів сприяє зменшенню лінійних розмірів кристалітів у порівнянні з розмірами кристалітів у плівках, нанесених на чисту діелектричну підкладку [1]. Наслідком цих процесів є зниження товщини металевої плівки, при якій виникає поріг протікання струму (percolation threshold). Порогу протікання струму в плівці металу відповідає мінімальна товщина плівки d_c , при якій виникають перші канали провідності металевого характеру, на відміну від активаційного характеру перенесення заряду, що забезпечує провідність острівцевої плівки. Згідно з перколяційним моделем [2, 3] в околі переходу від острівцевої плівки до електрично суцільної плівки, опір R плівки металу можна представити деякою універсальною функцією товщини d :

$$R \propto (d - d_c)^{-\nu}. \quad (1)$$

Вираз (1) одержано на основі припущення, що $(d - d_c) \propto (x - x_c)$, де x — параметр, що характеризує ступінь заповненості поверхні підкладки металом; x_c — параметр перколяції, який дорівнює ступеню заповненості поверхні підкладки, при якому кристаліти (острівці), сформують перший провідний канал. Величина x_c залежить від форми та розміру кристалітів. Степеневий показник ν у виразі (1) залежить від механізму росту плівки [3]. Зокрема, при двовимірному рості плівки (2D-перколяція) степеневий показник ν змінюється від 1 до 1,3, тоді як для 3D-перколяції характерні величини більші за 1,5. Відповідно ступінь заповнення поверхні, що відповідає 2D-percolation threshold $x_c \geq 0,31$, а для 3D-режиму росту $x_c \geq 0,5$.

Метою даної роботи було дослідити вплив підшару германію субатомової товщини на поріг протікання струму в щойнонанесених на охолоджену до 78 К підкладку плівок паладію.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Препарування плівок та дослідження їхньої електропровідності виконували в евакуйованих скляних експериментальних приладах при тиску залишкових газів не вищих за 10^{-7} Па. У цілому методика експерименту аналогічна методикам, що використовувалися у наших попередніх роботах [1]. Досліджувалися щойнонанесені на охолоджену до 78 К підкладку плівки. Як підкладки використовували оплавлене поліроване скло (чисте або покрите щойнонанесеним підшаром германію масовою товщиною в декілька атомових шарів). Паладій та германій наносили на підкладку шляхом конденсації пари термічно випаровуваного матеріалу. Швидкість конденсації була стабільною в часі і не перевищувала 0,1 нм/с. Контроль масової товщини підшару германію та плівки паладію здійснювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового вібратора, розміщеного в потоці пари випаровуваного матеріалу (Ge або Pd). Опір плівки паладію вимірювали неперервно в процесі нанесення двозондовою методою за допомогою приладу Щ301-1 і фіксували за допомогою ЕОМ. Фіксувалися опори, нижчі за 10^8 Ом. Опір підшару германію перевищував цю величину.

Обидві підкладки (чиста поверхня скла та поверхня скла, покрита підшаром германію) розміщені в приладі поруч, і нанесення паладію на їхні поверхні здійснювали одночасно. Опір обох плівок вимірювали одним приладом за допомогою електронної схеми, яка дозволяла по чергову комутувати Щ301-1 з плівкою. Дана методика дозволила одержати надійні, і добре відтворювані дані, що характеризують вплив підшару германію на електропровідність плівок паладію.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Типові залежності опору щойнонанесених на охолоджену до 78 К підкладку плівок паладію наведено на рис. 1. Як видно з рисунка, поведінка величини опорів плівок паладію однакових геометричних розмірів, нанесених на чисте поліроване скло (крива 1), та на скло, покрите підшаром германію субатомової товщини (крива 2), відрізняються між собою. У ділянці малих товщин ($d < 5-6$ нм) опір плівки, нанесеної на підшар германію, менший за опір плівки, нанесеної на чисте скло. При товщині, вищих за згадану величину, опір плівки, нанесеної на підшар германію, більший за опір плівки, нанесеної на чисте скло. Причиною цього є різні умови виникнення зародків кристалізації в обох випадках. Сказане стане зрозумілим після аналізу одержаних залежностей. Згідно з передбаченнями перколяційного моделю [3], залежність опору плівки від її товщини лінійна на графіку функції $R = R(d)$, побудованому в логаритмічно-

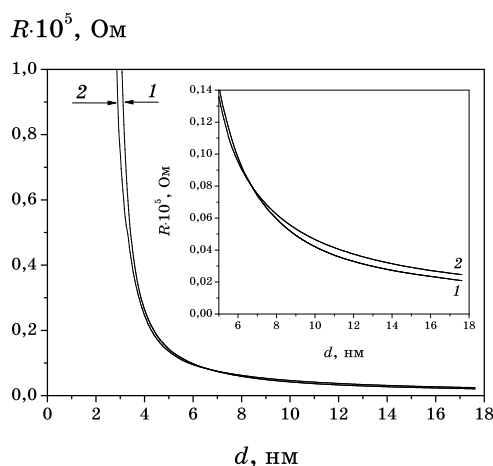


Рис. 1. Залежності опору плівок паладію R від товщини d , нанесених на чисту скляну підкладку (крива 1) та підкладку, попередньо покриту підшаром германію масової товщини 1,5 нм (крива 2), при температурі 78 К.

му масштабі $R \propto (d - d_c)^{-\nu}$. У цьому виразі поправка d_c чисельно дорівнює масовій товщині, при якій виникає перший «металевий» канал провідності. Графік залежності $R = R(d)$, побудованої на основі даних рис. 1 з врахуванням сказаного, наведено на рис. 2.

З рисунка видно, що показник степеня ν , відповідно, дорівнює 1,3 для плівки, нанесеної на чисте скло, та 1,2 для плівки, нанесеної на поверхню підшару германію. Перколяційна товщина $d_c = 2,6$ нм для плівки, нанесеної на підшар германію, та $d_c = 2,9$ нм для плівки, нанесеної на поліроване скло. На основі одержаного результату можна стверджувати, що в обох випадках має місце 2D-перколяція, бо величина $\nu \leq 1,3$. Зауважимо, що наведені дані на рис. 1 і на рис. 2 добре відтворювались в інших експериментах і величини d_c та ν можна узагальнити в таких межах. Для плівок паладію, нанесених на чисте поліроване скло, $d_c = 2,9 \pm 0,5$ нм, $\nu = 1,3 \pm 0,1$ нм, а для плівок паладію, нанесених на підшар германію, $d_c = 2,6 \pm 0,5$ нм, $\nu = 1,2 \pm 0,1$ нм. Крім того, із залежностей, наведених на рис. 1 і рис. 2, видно, що на ділянці $d > 5-6$ нм опір плівки, нанесеної на чисте скло, менший за опір плівки, нанесеної на підшар германію. Атоми щойнонанесеної плівки (quench condensed) можна вважати практично нерухомими на поверхні підкладки, а тому з розгляду виключається можливість дифузії атомів германію в об'єм плівки металу. Про це також свідчить і стабільність опорів плівок при $T = 78$ К протягом тривалого часу (принаймні, протягом декількох годин). Тому слід очікувати, що і як у випадку плівок паладію, нанесених на поліроване скло та підшар германію при 78 К і термічно стабілізованих при 370 К [4], середні лінійні розміри кристалі-

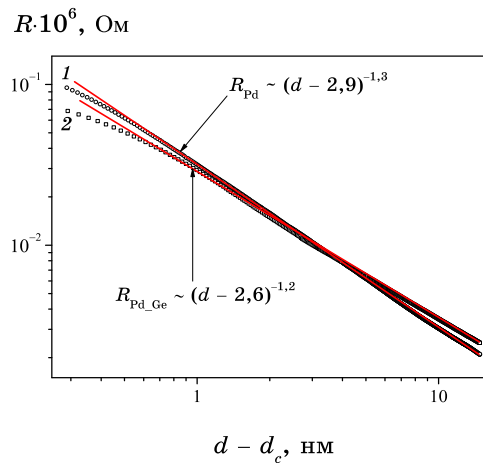


Рис. 2. Дані рис. 1, побудовані в логарифмічному масштабі в координатах $R-(d-d_c)$. Крива 1 — плівка паладію, осаджена на чисту поверхню скла; 2 — плівка паладію, осаджена на підшари германію товщиною 1,5 нм. Точки — експериментальні дані, відрізки прямих — лінійна апроксимація.

тів у плівках, нанесених на скло, більші за середні лінійні розміри кристалітів у плівках, нанесених на підшар германію.

Оскільки кінетичні коефіцієнти досліджуваних плівок у даному діапазоні товщин підлягають прояву класичного розмірного ефекту, цікаво здійснити кількісний опис одержаних експериментальних результатів з використанням існуючих теорій розмірного ефекту. У літературі кількісний опис розмірних залежностей питомого опору ρ в післяперколяційній ділянці товщин найчастіше здійснюють за допомогою теорій Намба [5] та Віссмана [6].

Наближена розмірна залежність ρ від середньої товщини плівки d в теорії Намба [5] може бути записана як

$$\rho(d) = \rho_{\infty} [1 + (h/d)^2]^{-1/2} \{1 + 3\lambda [1 + (h/d)^2]^{-1}/8d\}, \quad (2)$$

а у Віссмановій теорії [6] —

$$\rho(d) = \rho_{\infty} [1 + 3(1-p)/8d + 3(1-p)h^2/8d^3]. \quad (3)$$

У записаних виразах ρ_{∞} — питомий опір плівки безмежної товщини ($d \rightarrow \infty$), структура якої ідентична будові плівки товщиною d , λ — середня товщина вільного пробігу носіїв струму в плівці при $d \rightarrow \infty$, p — коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання носіїв струму (для дрібнокристалічних плівок $p = 0$), h — середня амплітуда макроскопічних поверхневих неоднорідностей. При $d \gg h$ обидва вирази трансформуються у відомий вираз теорії Фукса—

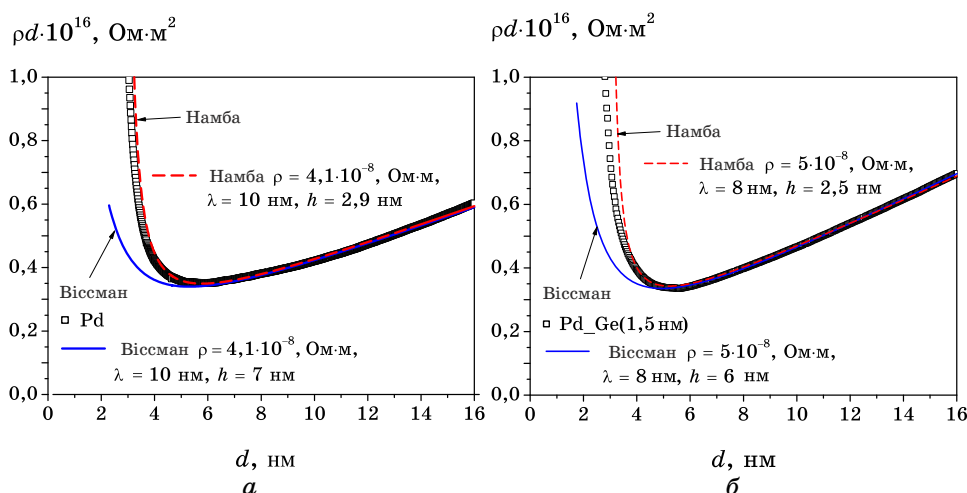


Рис. 3. Розмірні залежності $\rho(d)d$ плівок паладію, нанесених на чисте поліроване скло (а) та на скло, покрите підшаром ґерманію масовою товщиною 1,5 нм (б).

Зондгаймера, з якого випливає, що при $d \gg \lambda$ розмірна залежність $\rho(d)d = f(d)$ повинна бути лінійною. Лінійність цієї функції для експериментальних даних зберігається лише в тих випадках, коли структура плівки не залежить від її товщини, і для опису властивостей плівки можна використовувати величину ρ_∞ .

На рисунку 3 наведено експериментальні розмірні залежності $\rho(d)d$ плівок паладію, нанесених на чисте поліроване скло (рис. 3, а) та на скло, покрите підшаром ґерманію масовою товщиною 1,5 нм (рис. 3, б). На графіках суцільними лініями показані найближчі до експериментальних даних теоретичні криві, побудовані на основі виразів (2) і (3), з відповідним підбором параметра h . З графіків видно, що крива, побудована на основі теорії Намба, достатньо добре описує хід експериментальної залежності $\rho(d)d$ від d в околі мінімуму цієї кривої. Хід кривої, побудованої на основі теорії Віссмана, при товщина d , менших за $d_{\min}$, суттєво відрізняється від експериментальних даних. Тому більш реальними є характеристики плівок, розраховані на основі виразу теорії Намба. Зокрема, величини $h_1 = 2,9$ нм та $h_2 = 2,5$ нм є дещо меншими за величини $h_1 = 4,5$ нм та $h_2 = 4,0$ нм, одержані нами для термічно стабілізованих при 370 К плівок паладію [4]. З даних, наведених на рис. 3, можна розрахувати середні лінійні розміри кристалітів у плівках з використанням відомого виразу теорії Тельє–Тоссе–Пішар [1]:

$$\rho_\infty/\rho_0 = 1 + 3\lambda_0(1 - t)/[D(1 + t)], \quad (4)$$

у якому ρ_0 — питомий опір масивного зразка металу; λ_0 — середня товщина вільного пробігу носіїв струму в цьому зразку; D — середні лінійні розміри кристалітів у плівці; t — ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму. Для плівок паладію величина $t = 0,84$ [4].

У результаті одержуємо, що середні лінійні розміри кристалітів у щойнонанесеній на поверхню чистого скла плівці $D = 6$ нм, а в плівці, щойнонанесеній на підшар германію, ця величина дорівнює 5 нм. Дана оцінка дає розмірні величини D , оскільки в термічно стабілізованих при 370 К плівках паладію на склі $D = 10$ нм, а в плівці на підшарі германію $D = 8$ нм [4]. Зауважимо, що величини середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей, наведені вище, близькі до $h \cong D/2$ [7].

4. ВИСНОВКИ

У межах перколяційного моделю розраховано товщину перколяції та встановлено режим росту тонких плівок паладію.

Показано, що підшар германію зменшує товщину порогу перколяції та сприяє 2D-режиму росту ультратонких плівок паладію.

Встановлено, що в області товщин $d < 3,5$ нм розмірні залежності питомого опору ультратонких плівок паладію не можуть бути описані в межах моделей Віссмана та Намба.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
2. M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman, and F. Hegmann, *Phys. Rev. B*, **76**: 125408 (1–9) (2007).
3. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B*, **167**: 185 (1990).
4. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 4: 469 (2012).
5. H. Hoffmann and J. Vancea, *Thin Solid Films*, **85**: 147 (1981).
6. H. U. Finzel and P. Wissman, *Annalen der Physik*, **1/2**: 5 (1986).
7. Z. V. Stasyuk, *Journ. Phys. Studies*, **3**, No. 1: 102 (1999).